Propriétés optiques d'analogues des surfaces des petits corps primitifs du système solaire

Robin Sultana

▶ **To cite this version:**

Robin Sultana. Propriétés optiques d'analogues des surfaces des petits corps primitifs du système solaire. Astrophysique [astro-ph]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALU026 . tel-03512945

HAL Id: tel-03512945
https://theses.hal.science/tel-03512945

Submitted on 5 Jan 2022

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Robin SULTANA

Thèse dirigée par **Pierre BECK**,Enseignant-chercheur, Université Grenoble Alpes
et co-encadrée par **Olivier POCH**, CNRS

préparée au sein du **Laboratoire Institut de Planetologie et dAstrophysique de Grenoble**
dans **l'École Doctorale Sciences de la Terre de lEnvironnement et des Planètes**

Propriétés optiques d'analogues des surfaces des petits corps primitifs du système solaire

Optical properties of pristine Small Body surface analogues

Thèse soutenue publiquement le **7 octobre 2021**,
devant le jury composé de :

Monsieur Pierre BECK
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse
Monsieur François MENARD
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes, Président
Monsieur Patrick PINET
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Occitanie Ouest, Examinateur
Madame Sonia FORNASIER
MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Paris, Rapporteure
Monsieur Antoine POMMEROL
PROFESSEUR ASSOCIE, Université de Berne, Rapporteur

Résumé

Le Système Solaire héberge une population d'objets appelés Petits Corps. Ceux-ci résultent du processus de formation planétaire au sein du disque protoplanétaire, mais contrairement aux planètes, ils n'ont pas connu d'épisode de différenciation qreforgeant totalement leur organisation et changeant leurs compositions chimiques et minéralogiques.
Ils sont donc supposés être des vestiges des premiers objets formés dans le disque protoplanétaire, et doivent contenir des indices quant à la composition originelle ainsi qu'aux conditions de température du disque protoplanétaire, à l'endroit où ils se sont formés.
Connaître ces conditions initiales dans le disque permettrait de mieux comprendre l'évolution des planètes, et des matériaux de base présents dans le disque ayant servi à la chimie pré-biotique.

L'étude spectroscopique de la lumière qui nous parvient des Petits Corps que l'on suppose les plus primitifs montre que ceux-ci présentent des spectres relativement plats avec peu de signatures spectrales, et une faible pente rouge.
Les récentes missions d'exploration *in-situ* des plus primitifs de ces astres montrent que leur surface est constituée d'une couche poreuse de poussière dont les grains affichent des tailles inférieures au micromètre, soit inférieures à la taille de la longueur d'onde à laquelle on les observe. Ces propriétés de surface doivent avoir une forte incidence sur la façon dont ces objets réfléchissent la lumière, et donc sur leurs propriétés spectrales.

Les travaux effectués pendant les trois années de cette thèse visent à mieux comprendre l'interaction de la lumière avec des grains hyperfins (plus petits que la longueur d'onde), et comment elle se propage dans de telles surfaces.

Dans cette perspective il a été nécessaire de mettre au point un protocole de broyage de matériaux permettant de produire des poudres dont la taille de grains est comparable à ce que l'on retrouve sur les surfaces des Petits Corps, ainsi que de synthétiser des échantillons analogues de ces surfaces en termes de structure et de texture (échantillons hyperporeux).

Sur ces échantillons, il a été question d'étudier l'influence de ces différents paramètres (taille de grains et porosité) sur les caractéristiques spectrales (pente et profondeur de bande d'absorption) dans le visible et le proche infrarouge (Vis-NIR). Les mesures ont montré que les bandes d'absorption tendent à disparaître et les pentes spectrales à varier lorsque la taille des grains diminue, induisant une uniformisation des spectres.
Une partie de cette thèse a en outre été dédiée à l'exploration des caractéristiques spectrales de mélanges de grains hyperfins de deux matériaux de propriétés optiques différentes (matériaux peu absorbants et matériaux très absorbants). Nous avons mis en évidence que lorsque des grains de matériaux d'indices optiques différents sont intimement mélangés, ils se retrouvent optiquement isolés et interagissent avec la lumière de manière individuelle selon le régime de la diffusion Rayleigh, donnant aux spectres en réflectance une pente bleue caractéristique dans le Vis-NIR.
Enfin, un dernier aspect abordé dans cette thèse consiste en l'explication de l'observation, sur des noyaux cométaires et des surfaces d'astéroïdes troyens de Jupiter, de spectres en émissivité présentant des signatures de silicates vers $10\,\mu m$. Nos travaux indiquent que cette signature des silicates est révélatrice de la présence de grains hyperfins de silicates dispersés dans une matrice de matériaux plus brillants dans le moyen infrarouge.

Abstract

The Solar System hosts a category of objects called the Small Bodies, that were formed directly in the protoplanetary disk.
In contrast to the planets, these Small Bodies didn't undergo planetary differentiation that rewrites their structure and changes their chemical and mineralogical composition.
Therefore, they are supposed to be relics of the first objects formed directly inside the protoplanetary disk, and they might keep clues about the composition and the conditions inside the disk, where they were formed.
Knowing these initial conditions of the protoplanetary disk helps understand planetary evolution, and the former base materials in the disk that led to the emergence of life on Earth.

Spectroscopy studies of these most pristine Small Bodies exhibit that they display relatively flat and featureless spectra in the visible and near infrared (Vis-NIR), with a reddish spectral slope.
Recent exploration missions in the vicinity of the most pristine of these bodies have showed that their surfaces are in fact extremely porous and composed of sub-micrometric grains, with sizes smaller than the wavelength of the light at which we study them. These characteristics have a strong influence on how the light is reflected on these surfaces, and hence on their spectral properties.

Therefore, this work aims to better understand the interaction of light with these hyperfine grains and how it propagates inside such surfaces.

That is the reason why we have developed a grinding protocol to produce powders of sub-micrometric grains and we have synthetized hyperporous samples similar to Small Bodies surfaces in terms of grain size, texture and structure.

We studied the influence of grain size and porosity on spectral properties (band depth and spectral slope) in the Vis-NIR, using these samples. Measurements showed that the absorption bands tend to be shallower and that the spectral slopes also tend to change when the grain size inside the sample is decreasing.
In a second part, this work was dedicated to explore the spectral characteristics of mixtures of hyperfine powders of materials with different optical indexes. We showed that when the hyperfine grains of different material are mixed together, grains are optically isolated and they interact with light individually according to the Rayleigh regime, giving a strong blue slope in the Vis-NIR reflectance spectra.
A last part of this study consists in explaining the observation in the mid infrared of the $10\,\mu m$ signature of silicates in cometary nucleus and on Jupiter trojans asteroids. Our work indicates that this signature is revealing the presence of hyperfine grains of silicates, well dispersed into a matrix of brighter materials.

Remerciements

Je souhaite débuter cette partie en remerciant infiniment mes deux encadrants de thèse.
Pierre je te suis extrêmement reconnaissant de m'avoir pris en thèse et de m'avoir donné le goût des sombres petits et gros cailloux de l'espace. Ce que j'aimais en M2 c'était exclusivement les images SAR et les cartes radiométriques de Titan (ou de Vénus), mais désormais, après 3 ans de thèse et un manuscrit, j'apprécie de cuisiner des surfaces de patates de l'espace dans le laboratoire. Je te remercie donc pour m'avoir confié cette belle opportunité de me creuser la tête sur le transfert radiatif tout en m'allouant du temps d'amusement en cassant de l'olivine (et autres matériaux), en fabriquant des glaces dans l'azote liquide et en comptant des dizaines de milliers de grains !
En restant sur le côté expérimental de la thèse, Olivier, je ne pourrais jamais te remercier assez pour TOUUUUUUTE ton aide à mes débuts d'expérimentateur. Jamais je ne me serais imaginé un jour porter une blouse blanche et finir une thèse avec une blouse multicolore, accordée aux paillasses et à un petit bout des labos, à l'aide de "pigments" très variés. Et puis aussi, je te remercie pour toutes tes corrections (en particulier pour ce présent manuscrit et sa myriade de photes d'aurtografe...) et pour ton aide précieuse à l'écriture : des papiers à la thèse. Tu m'as appris à raconter une histoire proprement, sans dégénérescence sur le sens l'histoire.
Encore merci à vous deux, merci pour votre écoute dans les moments complexes, les discussions sur Bennu, les troyens, l'encadrement, votre tolérance pour LaTeX (et pour mon aversion envers Word), les modèles de transfert radiatif mentaux et au tableau ; merci pour l'extrême patience et les efforts herculéens dont vous avez fait preuve lorsque j'essayais d'exprimer mes trains de pensées relativistes, les bras gigotant dans tous les sens, tâchant de trouver la trame de mon discours et les mots dans les images mentales. Je suis quasiment sûr que nous formions un trio parfait pour mettre en scène les termes "encadrement" et "direction de thèse".
Je pense avoir grâce à vous deux, bénéficié des meilleures conditions qu'un thésard puisse rêver pour entreprendre des travaux de thèse.
Merci infiniment !

Au jury j'adresse mes plus vifs remerciements pour avoir consacré un temps precieux de l'Été 2021 à la lecture de ce manuscrit de thèse. Je garde un souvenir radieux de ma soutenance où le jury a su rendre ses lettres de noblesse à ma vêture excentrique et mes chaussettes expressionistes !

Je veux également te remercier Lydie, pour tous les conseils et idées de rando, de sureté dans les montagnes, l'écoute aussi, mais aussi pour tes connaissances et ta passion pour les météorites. Sans oublier le partage du thé et des Dinosaurus au goûter (ou à midi, ou à n'importe quel moment de la journée) !

Mais encore, je souhaite exprimer ma reconnaissance à Laurène et Olivier Brissaud, pour vos expertises en chimie et en optique, ainsi que les discussions informelles et les bons plans balades. Laurène ! Merci pour la prévention et les boutades sur la consommation d'éthanol de mes poudres et protocoles !

Mais aussi, merci Bernard pour les longues disucussions sur la spectroscopie, ses limites, ses techniques et le transfert radiatif, sans toi tout aurait été plus diffus dans ma tête. Eric, je te remercie également pour ton aide sur la spectro dans le MIR, sur les FTIRs, et la rédaction.
Sylvain, merci pour les idées de modélisation sur le transfert radiatif dans les milieux hyperporeux a.k.a. le RayTracing, les discussions au sujet de l'imagerie hyperspectrale et également pour le gout partagé que tu as pour la randonnée.
Je tiens encore à exprimer ma gratitude à Frédéric du CMTC pour les longues, longues, looooongues heures de caractérisation des échantillons au MEB et la préparation des résidus de

sublimation. Je ne pense pas qu'on eût pu faire mieux ! Les images que nous avons obtenues sont tout simplement sublimes et ont largement contribué à comprendre les changements spectraux dans les échantillons.

Je remercie aussi tous les (post-)doctorants du bâtiment D, pour les bons moments que nous avons passés tous ensemble. Merci à vous tous ! Je me dois de faire figurer Junko, Jolantha, Trygve, Thibault et Simon dans cette partie, pour leur patience et leur calme en me voyant approcher théière à la main pendant ces trois années, sachant pertinemment que j'allais parler pendant 1 mesure de SHINE (au mieux). Pour les mêmes raisons, je me dois de remercier Alice, Jian, Basile et Lucie.
Léo et Levi, vous me voyez bienheureux de vous avoir rencontrés. Léo, ne te remercierai jamais assez pour m'avoir accompagné au sommet du Taillefer, puis dans la fameuse descente glacée avant de geler à 2000 m dans un Automne déjà bien avancé.

Je vous suis reconnaissant pour vos écoutes, vos aides et chaque moment que nous avons passé ensemble !

Le tour de labo ne serait pas complet sans faire apparaître sur cette page... Slava pour avoir porté attention et écoute à mes plaintes, des heures durant, au sujet de la rédaction, de la motivation vacillante mise à l'épreuve par 3 ans de thèse, des figures refaites 100 fois, des data bizarres, de mon hypochondrie, du tétanos... et tout ça de façon bien trop condensée dans le temps pendant les dernières semaines de ton stage. Merci également pour les randos et pour m'avoir réconcilié avec le violon (mais franchement Rumbalto sonne bien plus joliment) ! ! !
J'espère sincèrement que ta thèse se déroulera au mieux ! (Invite nous donc à Poudla...Coimbra !)

Et pour continuer cette section, je veux témoigner de l'infinie reconnaissance que je porte à ma famille qui m'a soutenu, sans discontinuité, depuis le moment où j'ai pour la premìere fois émis l'envie de faire la Science et non juste de la lire.
Je remercie donc chaleureusement mes parents et ma soeur qui ont toujours pu m'apporter leur gargantuesque soutien aussi bien moral que pratique tout au long de mon périple d'étudiant trop rêveur, ainsi que de m'avoir donné tôt dans l'enfance, l'envie, la persévérance, et la curiosité de toujours découvrir de nouveaux horizons.
C'est grâce à vous que j'ai toujours réussi à m'évader de la prison des soucis du quotidien du monde réel en gardant la plus grande partie de mon être dans les nuages ou sur les lunes du Système Solaire.
En élargissant le cercle familial, j'en profite pour remercier mes amis fraternels Romuald et Mathieu-Axel, pour leur soutien, les lustres et les bonnes rigolades depuis une vingtaine d'années et le(s) 1(.5) déménagement(s). Dr Mathieu, enfin nous sommes à égalité !
Je n'oublierai pas non plus de présenter mon extrême reconnaissance et mon amour à tous mes ami.e.s sans qui le chemin d'étudiant aurait été fondamentalement différent. Ainsi je porte ma reconnaissance à :
À Tudor qui me connaît depuis maintenant 8 ans et spporte mon caractère depuis environ 8 ans, ayant littéralement traversé le pays plus d'une fois pour me rendre visite (et en paticulier pour assister à la soutenance) et les nombreuses heures de convsersation telephonique/visioconf.
À Gabriel et Quentin qui depuis la L3 me supportent de manière quasi quotidienne, tout en m'apportant leur aide et culture sur un peu tout ce qui ne touche pas aux cailloux !
À Guilliam et Suzanne pour m'avoir aidé dans les moments les plus difficiles pour moi, les déménagements, les soirées, et bien sûr pour les nombreuses randos suivies de bivouacs les aprem musiques, et surtout les fameux portraits de Guilliam.
À Gregory et Audrey pour le soutien émotionel sans faille tout au long de la thèse, les longs

échanges sur nos angoisses et difficultés de thésards et la fameuse tradition de la bière surprise. Puisse ta soutenance se passer au mieux Gregou !
À Ana-Belen, sans qui les Jueves de Pelis auraient étés bien tristes, qui a su trouver les mots pour me rassurer et m'apporter une écoute dans les pires épisodes et dans la solitude, malgré les 9567 km qui nous séparent.

Pour conclure, je désire simplement rendre grâce aux montagnes Grenobloises et Dauphinoises pour m'avoir laisser crapahuter, en particulier en Chartreuse, Taillefer et Belledonne, qui ne m'ont puni que de quelques écorchures, et également m'ont permis d'entrevoir et d'immortaliser quelques-uns de leur plus beaux visages !

Table des matières

I Introduction **1**

I.1 Histoire et évolution du Système Solaire . . . 1
I.1.1 Fiat Lux . . . 1
I.1.2 Le disque protoplanétaire . . . 1
I.1.3 Formation planétaire et modifications des constituants du disque . . . 2
I.2 Les Petits Corps du Système Solaire . . . 4
I.2.1 Qui sont les Petits Corps ? . . . 4
I.2.2 Réservoirs de Petits Corps . . . 5
I.2.3 Migration planétaire et brassage des Petits Corps . . . 7
I.2.4 Observations des Petits Corps . . . 9
I.3 Méthode d'étude à distance des Petits Corps . . . 11
I.3.1 Petit rappel sur la lumière . . . 11
I.3.2 Spectroscopie . . . 12
I.3.3 Propagation de la lumière dans un milieu : transfert radiatif . . . 13
I.3.4 Interaction de la lumière avec une particule . . . 16
I.3.5 Classifications des astéroïdes . . . 19
I.4 L'étude des petits grains jusqu'à aujourd'hui . . . 21
I.4.1 Qu'est ce qu'un grain hyperfin ? . . . 21
I.4.2 Travaux antérieurs sur les petits grains et la porosité dans les surfaces de Petits Corps . . . 21
I.5 Objectifs de la thèse . . . 22

II Synthèse d'analogues **23**

II.1 Matériaux de départ . . . 23
II.1.1 Choix des différents matériaux . . . 23
II.1.2 Caractérisation . . . 25
II.2 Grains hyperfins . . . 27
II.2.1 Protocole de fabrication : les broyages . . . 28
II.2.2 Caractérisation de la taille de grains . . . 32
II.2.3 Le broyage amorphise-t-il totalement les minéraux ? . . . 36
II.3 Les analogues hyperporeux . . . 37
II.3.1 Protocole de fabrication : la sublimation . . . 37
II.3.2 Caractérisation des résidus de sublimation . . . 41
II.4 Mélanges de différents matériaux . . . 43

III Les instruments de mesures de spectroscopie en réflectance et en émission **47**

III.1 En réflectance . . . 47
III.2 En émission . . . 52

IV L'influence de la présence de grains «hyperfins» et de la haute porosité dans les surfaces claires sur les mesures spectrales dans le visible et le proche infrarouge 55
IV.1 Spectres en réflectance des composés initiaux peu absorbants dans des surfaces à larges grains [100-200] µm . . . 55
IV.1.1 Olivine . . . 56
IV.1.2 Pyroxène . . . 56
IV.1.3 Roche riche en smectite . . . 57
IV.1.4 Silice amorphe . . . 57
IV.2 Méthodologie d'analyse des spectres . . . 57
IV.2.1 Déterminer la profondeur d'une bande d'absorption . . . 57
IV.2.2 Estimer la pente spectrale . . . 58
IV.3 Effets spectraux observés lors de la diminution de la taille des grains . . . 59
IV.3.1 Perte du contraste de bande . . . 59
IV.3.2 Bleuissement spectral . . . 61
IV.4 Influence de la haute porosité des surfaces sur les spectres en réflectance . 62
IV.4.1 Structure des résidus de sublimations . . . 62
IV.4.2 Réduction du contraste de bande d'absorption . . . 63
IV.4.3 Changement de pente spectrale . . . 64
IV.5 Discussion . . . 66
IV.5.1 Effets spectraux de la taille des grains dans les surfaces . . . 66
IV.5.2 Effets spectraux de la porosité des surfaces . . . 68
IV.6 Modélisation de l'interaction lumière-grains hyperfins : calcul des efficacités d'absorption et de diffusion et de la fonction de phase d'un grain hyperfin 71
IV.7 Transfert radiatif et modélisation de la réflectance pour des grains hyperfins peu absorbants dans des surfaces compactes et hyperporeuses . . . 74
IV.8 Implications des effets spectraux relatifs à la taille des grains et à la porosité sur les observations de Petits Corps . . . 75
IV.8.1 La dégénérescence spectrale . . . 76
IV.8.2 Spectres des type-S/-V et grains hyperfins . . . 76

V L'influence de la présence de grains «hyperfins» dans les surfaces sombres sur les mesures spectrales dans le Vis-NIR 79
V.1 Spectre en réflectance des composés initiaux . . . 79
V.2 Changements des caractéristiques spectrales . . . 80
V.2.1 Effets spectraux liés à la diminution de la taille de grains dans la surface 80
V.2.2 Effets spectraux liés à l'augmentation de la porosité de la surface . . 83
V.3 Discussion . . . 87
V.3.1 Effets spectraux de la taille des grains dans les surfaces . . . 87
V.3.2 Effets spectraux de la porosité dans les surfaces de grains sub-microscopiques dans le visible et le proche infrarouge . . . 92
V.3.3 Implications pour les observations de Petits Corps . . . 94

VI Spectroscopie des mélanges de grains hyperfins de plusieurs matériaux clairs et/ou absorbants dans le visible et le proche infrarouge 99
VI.1 Mélanges silicates-opaques . . . 100
VI.2 Mélanges de deux silicates . . . 105
VI.3 Discussion et implications . . . 109
VI.3.1 Évolution de la réflectance et de la pente spectrale . . . 109
VI.3.2 Implications pour les observations . . . 115

VII Spectroscopie de grains hyperfins avec ou sans mélanges de plusieurs matériaux, dans l'infrarouge moyen : mesures en réflectance et en émission **123**

VII.1 Spectres en réflectance des matériaux dans le moyen infrarouge et influence de la taille des grains . . . 125

VII.2 Spectres d'émissivité dans le moyen infrarouge, mélanges de matériaux d'indices optiques différents et signatures associées aux silicates . . . 127

VII.2.1 Le pic d'émissivité des silicates dans les observations . . . 127

VII.2.2 Mesures d'émissivité sur des surfaces compactes, hyperporeuses de grains hyperfins et de mélanges de grains hyperfins . . . 128

VII.2.3 Mesures en réflectance, loi de Kirchhoff et mélanges de silicates avec des matériaux diffusants : observations des signatures des silicates à $10\,\mu m$ . . . 134

VII.3 Discussion . . . 137

VII.3.1 La présence de la signature des silicates dans les mélanges, un effet de la taille sub-microscopique des grains et de leur isolement optique dans les échantillons ? . . . 138

VII.3.2 Comparaison avec les observations des Petits Corps . . . 139

VIII Bilan et perspectives **143**

VIII.1 Bilan des travaux effectués : détermination des propriétés physiques des surfaces de Petits Corps du Système Solaire . . . 143

VIII.2 La complémentarité des observations dans le Vis-NIR et le MIR pour étudier l'histoire évolutive des différents groupes de Petits Corps . . . 144

VIII.3 Perspectives de recherche . . . 148

VIII.3.1 La nécéssité des mesures sytématiques de fonctions de distribition de réflectance bidirectionnelles (BRDF) sur les analogues . . . 148

VIII.3.2 Etudier plus précisément les effets de la porosité . . . 149

VIII.3.3 Des mesures polarimétriques sur les analogues de Petits Corps primitifs 149

VIII.3.4 La nécéssité d'un modèle de transfert radiatif prenant en compte le caractère hyperporeux des surfaces . . . 150

A Articles publiés dans des revues à comité de lecture **169**

Chapitre I

Introduction

I.1 Histoire et évolution du Système Solaire

I.1.1 Fiat Lux

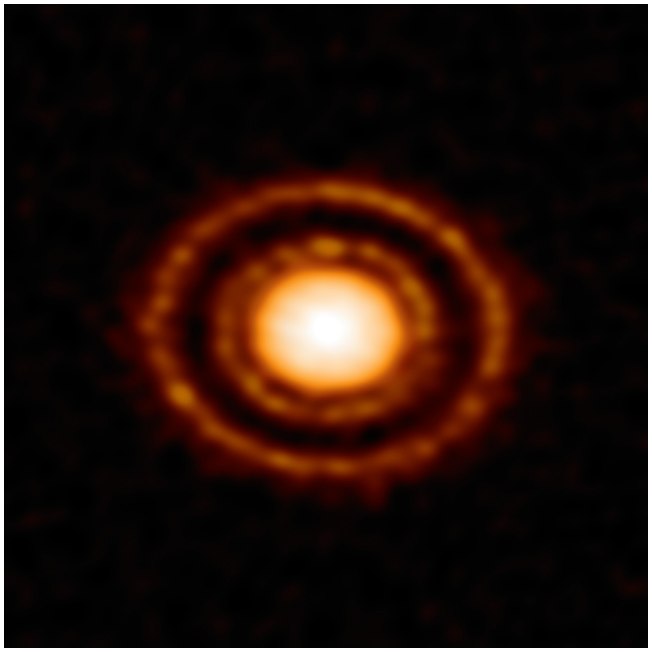

FIGURE I.1 – Disque protoplanétaire AS 209 dans la région de formation stellaire Ophiucus.

L'histoire du Système Solaire commença il y a 4.56 milliards d'années lorsqu'une région un peu plus dense d'un nuage de gaz et de poussière (nuage moléculaire) s'effondra sur elle-même, probablement compressée suite à l'apparition d'une surpernova non loin de ce nuage. La plus grande partie de la masse de ce nuage se concentra alors au centre, induisant les conditions de pression et de température suffisamment élevées pour que des réactions de fusion nucléaire commencent, donnant ainsi naissance à l'étoile centrale de notre système stellaire : le Soleil. Les gaz et poussières non accrétés au centre de cette région formèrent un disque, appelé *disque protoplanétaire*.

I.1.2 Le disque protoplanétaire

Ce disque de matière entourant le Soleil est l'endroit où se formèrent les différents objets que l'on peut observer aujourd'hui dans le Système Solaire. On a pu repérer de tels disques autour

d'autres étoiles (*[Kwon et al., 2011]* ; **Figure I.1**).
Le disque protoplanétaire est caractérisé par ses conditions de température ; les parties internes du disque, les plus proches du Soleil sont davantage chauffées par l'étoile que ses parties les plus externes. Il y a ainsi un gradient de température dans le disque de poussière.
Ce gradient de température va fortement influencer la composition chimique du disque (**Figure I.2**). Les élements les plus volatils (eau, monoxyde de carbone, ammoniac, méthane) dans la partie interne du disque ne persistent pas sous forme solide et passent sous phase gazeuse ne laissant que les composants les moins volatils, appelés *réfractaires* (silicium, fer, nickel), dans ces zones.

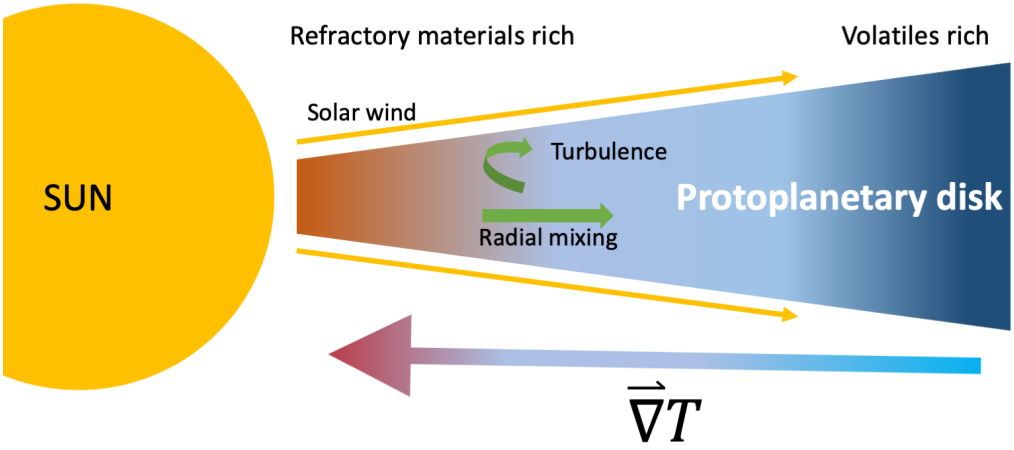

FIGURE I.2 – Illustration du gradient de température et du gradient de composition, ainsi que des processus de mélanges des matériaux dans le disque protoplanétaire.

Au delà d'un certaine distance, la température est suffisemment basse pour que les éléments les plus volatils puissent exister sous forme solide. Cette ligne de démarcation au-delà de laquelle les matériaux volatils peuvent se condenser est appelée la *ligne des glaces*. À partir des observations d'autres systèmes stellaires en formation possédant des disques protoplanétaires et de modèles de disques, des estimations de la distance à l'étoile de cette ligne des glaces indiquent qu'elle a pu se trouver entre 0 et 14 $u.a$ (*[Hayashi, 1981]* ; *[Sasselov and Lecar, 2000]* ; *[Lecar et al., 2006]* ; *[Lichtenberg et al., 2021]*) en se déplaçant suivant les taux d'accrétion de matière par le Soleil et la densité du disque.

I.1.3 Formation planétaire et modifications des constituants du disque

Comme on l'a dit plus haut, c'est à partir des matériaux présents dans le disque protoplanétaire que se formèrent les différents corps que l'on retrouve dans le Système Solaire actuel. Ainsi les connaissances des compositions chimiques et des conditions de température qui règnent

dans le disque peuvent apporter des informations quant à l'évolution des planètes ainsi qu'à l'émergence de la vie sur Terre.
Les différents modèles de la formation planétaire s'accordent à dire que les planètes se sont formées par accrétion de la matière dans le disque. Cependant, certains modèles prédisent que les planétésimaux se sont formés par agglomération de poussières dans le disque instable, puis par collision jusqu'à constituer des planétésimaux de $5\,km$ (*[Goldreich and Ward, 1973]*). Cependant, ce scénario de formation pose des problèmes quand à la production d'objets plus larges que le mètre qui sont rapidement accrétés par l'étoile (*[Weidenschilling, 1977]*) ou détruits par les collisions dans le disque (*[Wurm et al., 2005]*) et ne conduisent ainsi pas à une formation planétaire. D'autres modèles (*[Johansen et al., 2007]* ; *[Cuzzi et al., 2008]* ; *[Morbidelli et al., 2009]*) indiquent que les planétésimaux se sont formés larges ($D > 100\,km$; *[Morbidelli et al., 2009]*) et très rapidement dans des zones turbulentes du disque protoplanétaire, qui se sont ensuite agglomérés pour former les planètes.

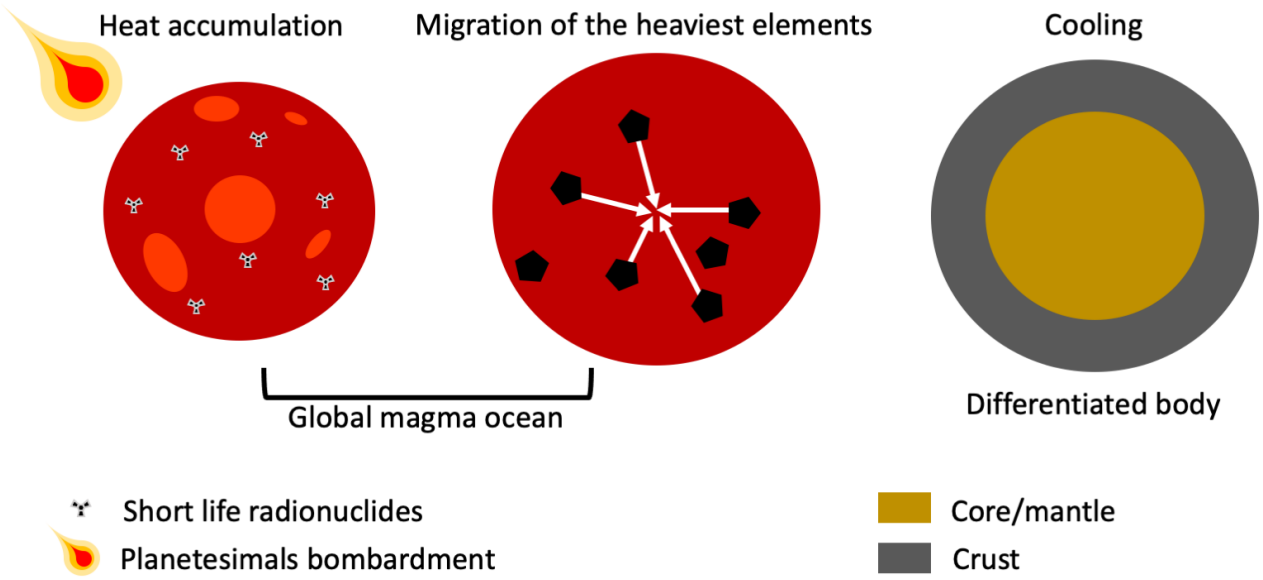

FIGURE I.3 – Schématisation du phénomène de différenciation planétaire et de ségrégation des éléments. Cette différenciation détruit les informations concernant la composition et donc les conditions de température du disque protoplanétaire sur les objets les plus massifs puisqu'elle fait fondre les matériaux qui les composent.

Pendant l'agglomération, les corps les plus gros ont engrangé beaucoup de chaleur lors des collisions et par désintégrations d'éléments radioactifs à courte période tels que l'Al^{26}. Cette chaleur a fini par faire fondre les corps les plus gros, et a permis aux éléments les plus denses de migrer au centre des objets formant un noyau puis un manteau tandis que les éléments les plus légers sont restés en surface, formant une croûte lorsque le corps refroidit (**Figure I.3**). On appelle cette transformation *différenciation planétaire*.
Cette formation planétaire a effacé les traces de la composition chimique originelle du disque, puisque les matériaux ont été portés à haute température, ont fondu et se sont recombinés pour former les minéraux que l'ont peut par exemple observer aujourd'hui sur les planètes.

Néanmoins, les corps les plus petits qui se sont formés dans le disque n'ont pas pu atteindre des températures suffisamment hautes pour fondre et se différencier. Il est donc possible de remonter à la composition originelle du disque en étudiant ces objets qui n'ont pas subi de profondes évolutions depuis leurs formations dans le disque et certains, supposés les plus "primitifs" comme les comètes, ont gardé intacts les matériaux présents dans le disque protoplanétaire (*[Bottke Jr et al., 2002]*).
Il convient donc d'étudier ces Petits Corps primitifs du Système Solaire pour comprendre l'histoire évolutive du disque protoplanétaire et de la formation des planètes, ainsi que des conditions de formation de la Terre et de l'apparition de la vie à sa surface.

I.2 Les Petits Corps du Système Solaire

I.2.1 Qui sont les Petits Corps ?

Parmi les objets que l'on trouve dans notre système stellaire actuel existe une catégorie d'objets nommés Petits Corps du Système Solaire tels que définis en 2006 par l'UAI (Union Astronomique Internationale).
Cette catégorie regroupe tous les objets qui ne sont ni une planète, ni une planète naine. Ces Petits Corps sont ainsi les objets qui orbitent autour du Soleil (et non autour d'une planète), qui ne possèdent pas une masse suffisante pour maintenir un équilibre hydrostatique (forme sphérique) et qui n'ont pas "nettoyé" leur orbite.
On retrouve dans ce groupe aussi bien les comètes que les astéroïdes et ils sont situés aussi bien dans la partie interne du Système Solaire que dans sa partie externe.

Le continuum astéroïde-comète

Parmi les Petits Corps, on trouve des populations d'objets qui montrent des signes d'activité (développement de queues de gaz et de poussières formant une atmosphère transitoire (*coma*)) lors de leur passage au plus près du Soleil, que l'on appelle communément comètes (*[Jewitt et al., 2015]*). L'activité observée sur ces objets est attribuée à des phénomènes de sublimation de glace de volatils (eau et autres composés volatils) dans la proche sous-surface des comètes, éjectant des poussières de la surface et formant ainsi les queues de gaz et de poussières observées.

Cette activité sculpte également la surface des comètes, participant à la création d'objets poreux en surface (*[Pommerol et al., 2015]* ; *[Thomas et al., 2015]*).
Les comètes se situent sur des orbites inclinées et excentriques s'étendant le plus souvent au-delà de l'orbite de Jupiter et passant à l'intérieur de celles des planètes. En raison des influences gravitationelles qu'elles subissent au long de leur voyage, les orbites des comètes ne sont pas stables à l'échelle de vie du Système Solaire.
Les comètes proviennent de différents réservoirs. Certaines sont dites de la *famille de Jupiter*, elles possèdent une faible inclinaison par rapport au plan de l'écliptique, et ont une période orbitale courte. D'autres plus excentriques, sont dites de *longues périodes* et elle proviennent de réservoirs situés au delà de l'orbite de Neptune, la ceinture de Kuiper et le nuage d'Oort, dont nous parlerons plus tard.

Contrairement aux comètes, les astéroïdes ne montrent pas d'activité de surface. Cela peut provenir du fait qu'ils sont dépourvus de matériaux volatils, ou parce qu'ils ne circulent pas assez près du Soleil pour que leurs matériaux se subliment.

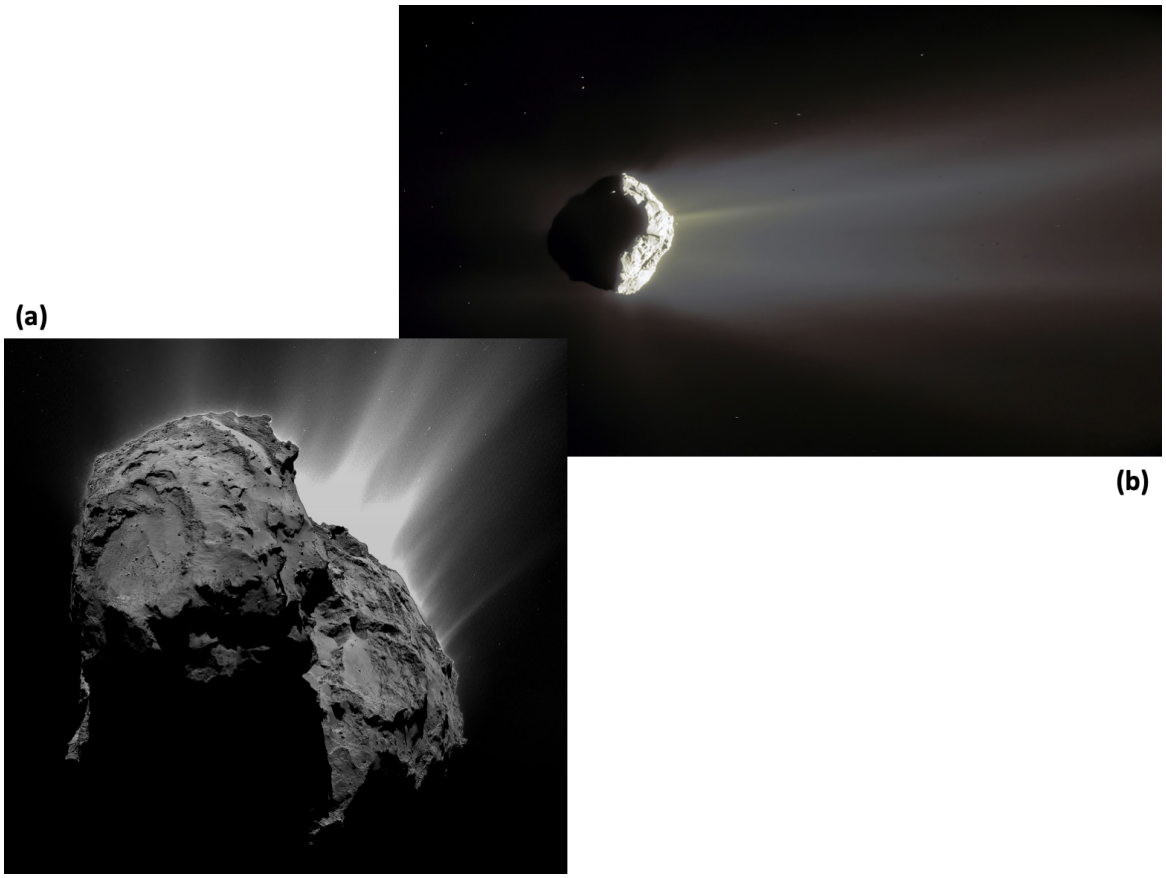

FIGURE I.4 – *(a)* Image prise par l'instrument OSIRIS à bord de la sonde Rosetta dévoilant l'activité de la surface de la comète *67P/Churyumov-Gerasimenko* (ESA/Rosetta/OSIRIS). *(b)* Image détaillée de la coma au Printemps 2015 (ESA/Rosetta/NAVCAM).

Leurs orbites sont stables et possèdent une faible inclinaison par rapport au plan de l'écliptique.

Ces deux types d'objets ont longtemps été séparés, en particulier en raison de leur différence d'aspect, les comètes étant observées au moins depuis l'antiquité en raison de leur chevelure, et de leurs caractéristiques orbitales.
Cependant, on a pu observer des objets classés comme astéroïdes présentant des signes d'activité de surface similaire à ceux des comètes (*[Hsieh and Jewitt, 2006]* ; *[Mommert et al., 2014]*).
D'autre part, certains types d'astéroïdes accompagnant Jupiter sur son orbite, pourraient être des comètes capturées par la géante (*[Levison et al., 2009]*).
Les études de composition chimique et élémentaire de micrométéorites récoltées en Antarctique que l'on suppose provenir de comètes, n'indiquent pas de différence fondamentale avec celle des chondrites carbonées (météorites) apparentées à certains types d'astéroïdes (*[Engrand and Maurette, 1998]*). Pour l'ensemble de ces raisons on parle donc désormais de continuum astéroïde-comète (*[Hsieh and Jewitt, 2006]* ; *[Gounelle, 2011]*).

I.2.2 Réservoirs de Petits Corps

Dans la partie interne du Système Solaire (jusqu'à l'orbite de Jupiter)
On trouve les géocroiseurs, objets qui croisent régulièrement l'orbite de la Terre. On définit différents types de géocroiseurs en fonction du type d'orbite qu'ils occupent.
Les Petits Corps peuplent également la Ceinture Principale d'astéroïdes entre Mars et Jupiter, où les objets formés dans le disque protoplanétaire n'ont pas pu se regrouper pour produire une

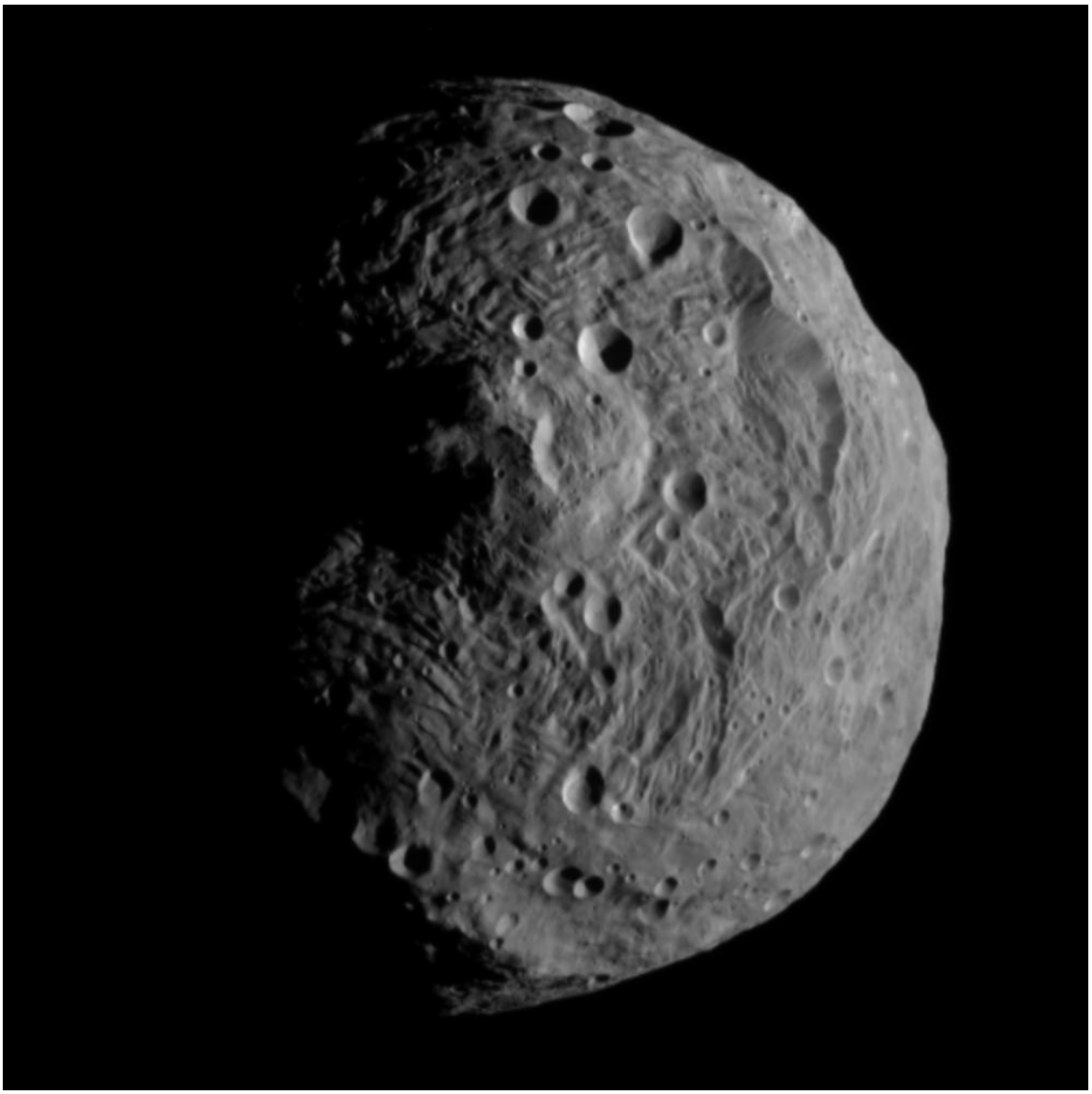

FIGURE I.5 – Portrait de l'astéroïde *(4) Vesta* par la sonde Dawn (NASA/JPL). Sauf exception, les astéroïdes ne montrent pas de signes d'activité de leur surface, contrairement aux comètes.

planète en raison de la présence de Jupiter et des perturbations gravitationnelles que la géante engendre. Ces perturbations sont d'ailleurs encore visibles aujourd'hui puisque la Ceinture Principale n'est pas peuplée de manière continue ; on distingue en effet des zones appauvries en astéroïdes nommées lacunes de Kirkwood (*[Kirkwood, 1891]*). Il s'agit de zones de résonnance orbitales avec Jupiter, qui empêchent un corps d'avoir une orbite stable.
Selon les estimations de *[Tedesco et al., 2002a]*, le nombre d'objets dans la Ceinture Principale est évalué à plus d'un million, et 700000 de ces objets ont étés recensés (*[DeMeo et al., 2015]*).

Dans la partie externe du Système Solaire (à partir de l'orbite de Jupiter)
Ces objets composent les troyens de Jupiter, aux points de Lagrange L_4 et L_5 du système Soleil-Jupiter (point d'équilibre gravitationnel). Les troyens de Jupiter ont étés capturés par la planète tôt dans l'histoire du Système Solaire, lors des phases de formation planétaire (*[Marzari et al., 2003]*), ou pendant la migration des planètes géantes
(*[Morbidelli et al., 2005]*).

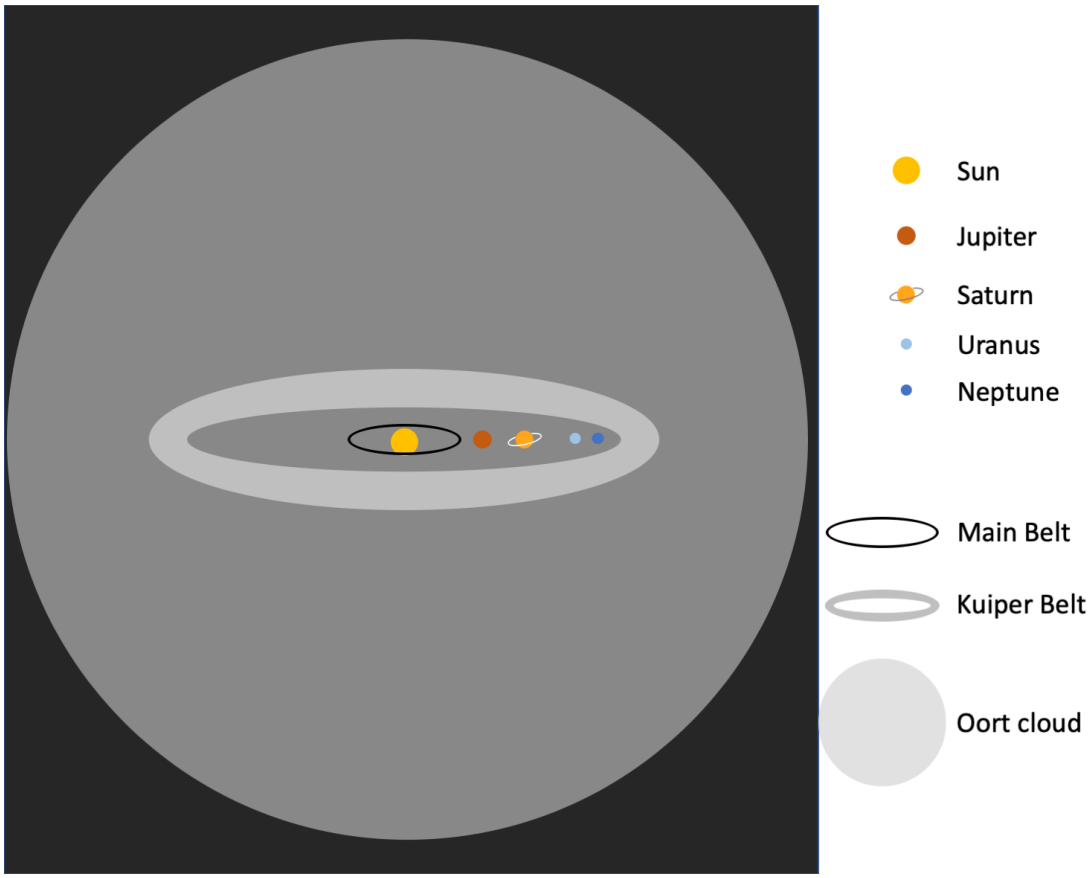

FIGURE I.6 – Représentation des principaux réservoirs de Petits Corps dans le Système Solaire (non à l'échelle). Les groupes des astéroïdes géocroiseurs et des troyens sur l'orbite de Jupiter ne sont pas représentés ici.

Entre les orbites de Jupiter et Saturne, on trouve la famille des Centaures, dont les membres se situent dans le continuum astéroïdes-comètes puisqu'ils montrent des signes d'activités cométaires au moment de leur périhélie (*[Jewitt, 2009]*). Ce sont a priori des objets provenant des régions plus lointaines du Soleil, dont la ceinture de Kuiper (*[Morbidelli et al., 2008]*).

Au delà de l'orbite de Neptune se trouvent les objets dits transneptuniens. Ils circulent sur des orbites au delà de 30 $u.a$ et jusqu'à 50 $u.a$ (*[Stern and Colwell, 1997]*) dans la Ceinture de Kuiper. Cette ceinture aurait été formée par Neptune en envoyant via des interactions gravitationnelles des objets du disque de planétésimaux à leurs emplacements actuels (*[Morbidelli et al., 2008]*).

I.2.3 Migration planétaire et brassage des Petits Corps

Pendant leur formation, les planètes géantes ont pu subir des interactions gravitationnelles avec le disque protoplanétaire et ont pu changer de position dans le Système Solaire avant de prendre leurs positions actuelles.

Le modèle de Nice (*[Tsiganis et al., 2005]* ; *[Gomes et al., 2005]* ; *[Morbidelli et al., 2005]*) propose ainsi que les géantes se soient formées plus proches du Soleil qu'elles ne le sont actuellement, dans une zone qui s'étale de 5.45 à 17 $u.a$, entourées par un disque de planétésimaux d'environ 35 masses terrestres. Par interaction avec ce disque, les planètes entament une migration vers la partie externe du Système Solaire, tout en injectant des planétésimaux du bord interne du disque vers le Système Solaire interne, jusqu'à ce que Jupiter interagisse avec ce disque,

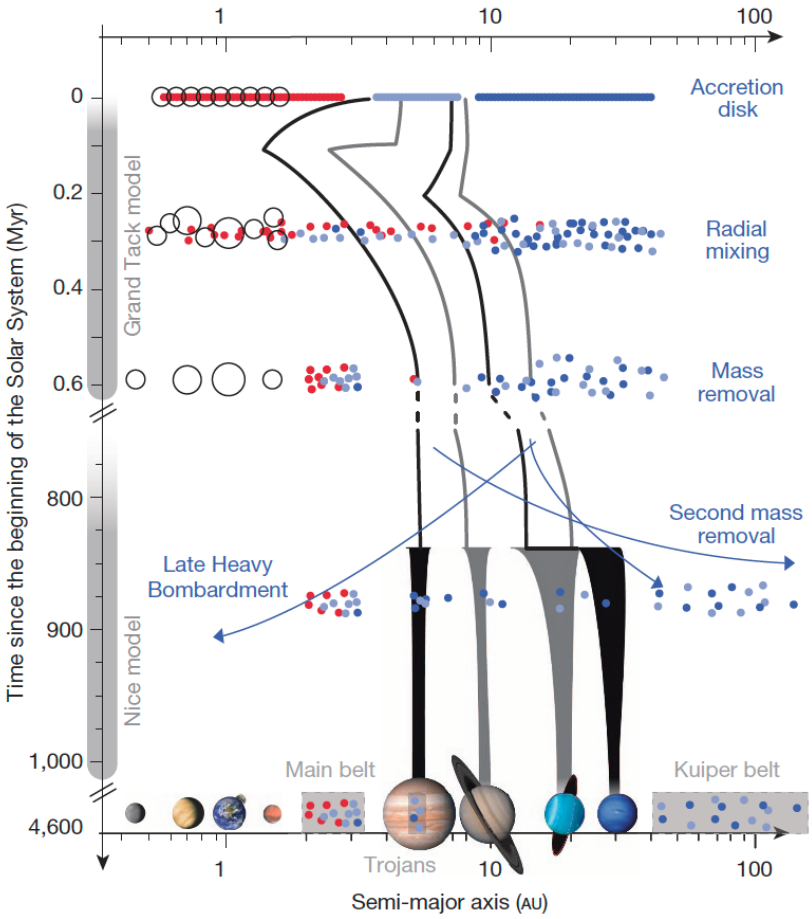

FIGURE I.7 – Schéma tiré de *[DeMeo and Carry, 2014]*, reprenant l'évolution de l'architecture du Système Solaire au gré des migrations planétaires. Ces migrations se sont accompagnées de brassage et d'éjections des Petits Corps dans le disque protoplanétaire. Les couleurs bleues et rouges indiquent les matériaux respectivement riches en volatils et riches en matériaux réfractaires. Les migrations des planètes géantes ont mélangé les Petits Corps qui se situent désormais à des distances du Soleil auxquelles ils ne se sont pas formés.

en envoyant les planétésimaux sur des orbites très elliptiques voire en les éjectant définitivement du Système Solaire.
Cette interaction de Jupiter avec le disque eut pour effet de la faire migrer vers l'intérieur jusqu'à ce que Jupiter et Saturne entrent en résonance 1 : 2, amenant Saturne sur une orbite plus élevée et excentrique, repoussant Neptune et Uranus qui inversèrent leur ordre, et projetèrent les planétésimaux sur des orbites plus excentriques en formant la Ceinture de Kuiper, le nuage d'Oort et en injectant de nombreux planétésimaux vers les régions internes du Système Solaire, responsables du Grand Bombardement Tardif.

Le modèle du Grand Tack (*[Walsh et al., 2011]*) propose de résoudre le problème de la masse de Mars qui est faible par rapport à ce qui est prédit par le modèle de Nice seul (*[Raymond et al., 2009]*). Il donne aussi les conditions initiales nécéssaires pour les migrations décrites dans le modèle de Nice.
Dans ce scénario, Jupiter se forme très tôt et migre par freinage par le disque protoplanétaire vers l'intérieur du Système Solaire en brassant les planétésimaux dans le disque protoplanétaire avant de migrer dans l'autre sens, après avoir séjourné à $1.5\,u.a$, après être entré en résonance 3 : 2 avec Saturne qui a également migré vers des orbites internes.
Ces migrations successives ont ainsi privé Mars de matière pour parfaire sa croissance, diminuant ainsi sa taille finale par rapport aux autres planètes telluriques.
Un autre aspect que ce modèle reflète est le brassage des différents types de Petits Corps que l'on trouve dans la Ceinture Principale d'astéroïdes, ne reflètant pas strictement le gradient de composition du disque protoplanétaire dont on parlait plus haut (**Figure I.7** ; *[DeMeo and Carry, 2014]*). Par conséquent la détermination des conditions de température et de composition du disque protoplanétaire s'en trouve complexifiée puisque les Petits Corps ne se trouvent plus sur le lieu de leur formation.

I.2.4 Observations des Petits Corps

Bien qu'observés à l'oeil depuis l'antiquité (*[Stephenson, 1986]* ; *[Yoke and Ping-Yü, 1962]* ; *[Ramsey, 2007]*) lorsque les comètes passent près de la Terre et déploient une coma, l'exploration des Petits Corps a réellement débuté au $XIX^e s$ avec la découverte des astéroïdes de la Ceinture Principale (*(1) Cérès, (2) Pallas, (3) Junon, (4) Vesta*).

Les progrès technologiques sur les télescopes terrestres et l'avènement de l'exploration spatiale ont permis de grandes avancées dans les connaissances sur ces objets.
Les observations depuis le sol des astéroïdes et des comètes ont amené des découvertes quant à la composition de ceux-ci (*[Bockelée-Morvan, 2011]*). L'envoi de sondes autour des Petits Corps a permis d'obtenir des images d'une précision jusqu'alors inégalée de leur surface (par exemple avec Rosetta, DeepImpact ou Dawn) et certaines missions spatiales ont également rapporté des échantillons de leur surface (comme Stardust, Hayabusa 1 & 2 ou OSIRIS-REx), aidant à contraindre leur composition (*[Zolensky et al., 2006]*).
La mission Rosetta a par exemple permis d'observer l'évolution de la surface de la comète *67P/Churyumov-Gerasimenko*, de déterminer sa porosité volumique (*[Kofman et al., 2015]*), et d'imager les grains éjectés de sa surface (*[Riedler et al., 2007]* ; *[Bentley et al., 2016]* ; *[Mannel et al., 2016]* ; *[Engrand et al., 2016]*).
Les grains imagés par le microscope à force atomique MIDAS (*[Riedler et al., 2007]*) à bord de la sonde Rosetta ont montré que la surface de la comète *67P/Churyumov-Gerasimenko* est recouverte d'une couche de poussière dont les grains mesurent en moyenne $2.87\,\mu m$ de diamètre.

FIGURE I.8 – Exemple d'observation à "l'oeil nu", depuis la surface de la Terre. Image composite de la comète *C/2020 F3 Neowise* depuis le sommet du Moucherotte (1901m) non loin de Grenoble, le 14 Juillet 2020. L'image résulte de la moyenne de vingt-deux clichés de 6 s d'exposition chacun, pris à 85 mm de focale, à une ouverture de $F/2.8$. Le nuage diffus au tiers supérieur de l'image peut être un artefact dû à la moyenne des vingt-deux images et de la rotation de la Terre entre chaque prise de vue qui n'a pas été totalement corrigée.

Les observations distantes des Petits Corps ont également apportés des informations sur leur taille et leur composition.
En étudiant la lumière qu'ils émettent et réfléchissent au travers des télescopes spatiaux (Spitzer) ou d'orbiteurs ou terrestres (InfraRed Telescope Facility, Very Large Telescope), les Petits Corps ont été classés.

Avec l'ensemble de ces observations, nous savons aujourd'hui que les comètes et certains astéroïdes sont recouverts de surfaces poreuses constituées d'aggrégats plus ou moins poreux (*[Engrand et al., 2016]* ; *[Güttler et al., 2019]*) de grains de taille sub-micrométrique (*[Mannel et al., 2016]* ; *[Bentley et al., 2016]*), que leur composition comportent des silicates (*[Crovisier et al., 1997]* ; *[Le Bras and Erard, 2003]* ;*[Zolensky et al., 2006]*), des minéraux opaques (*[Gartrelle et al., 2021]*) et des matériaux organiques (*[Bardyn et al., 2017]*), mélangés ensemble avec des matériaux plus volatils (*[Gicquel et al., 2012]*).

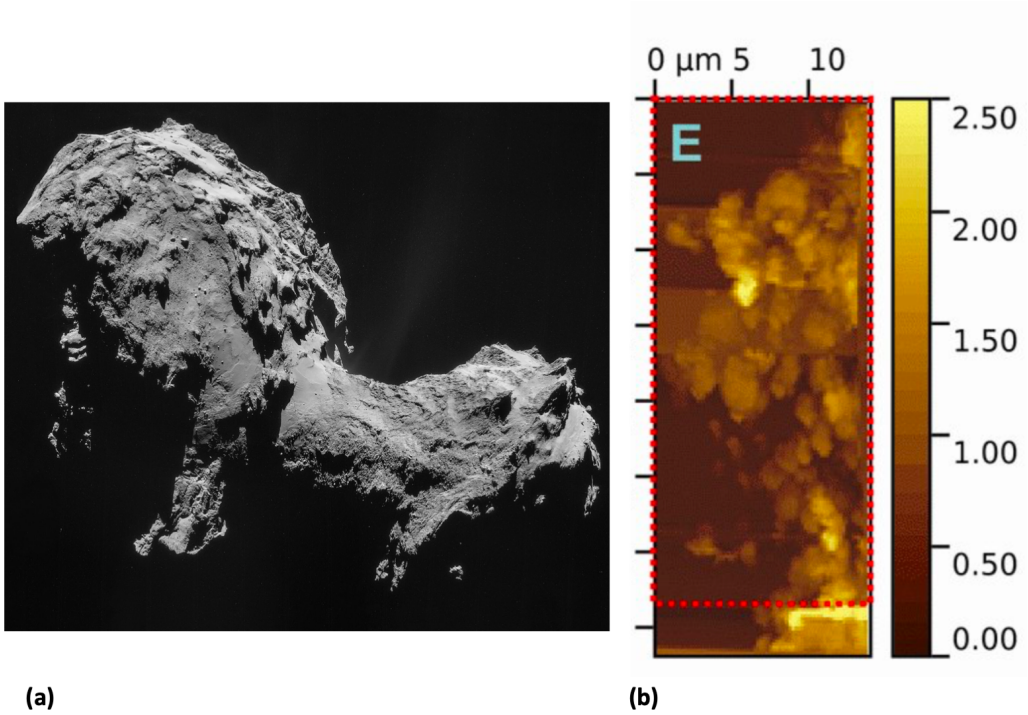

FIGURE I.9 – **(a)** Exemple d'observation *in situ* de la comète *67P/Churyumov-Gerasimenko* visitée par la sonde Rosetta (Rosetta/Navcam). **(b)** Image tirée de *[Bentley et al., 2016]*, présentant la taille des grains récoltés et imagés par le microscope à force atomique MIDAS (Micro-Imaging Dust Analysis System, *[Riedler et al., 2007]*) embarqué à bord de la sonde Rosetta.

I.3 Méthode d'étude à distance des Petits Corps

Les missions de retour d'échantillons étant complexes à mettre en place, onéreuses et périlleuses, elles ne permettent pas d'étudier un grand nombre d'astéroïdes et de comètes.
Néanmoins, comme nous l'avons rapidement dit un peu plus haut, il est possible d'analyser la lumière qui nous parvient de ces objets pour pouvoir étudier les caractéristiques de leurs surfaces, et classer ces objets en fonction de leurs propriétés optiques.

I.3.1 Petit rappel sur la lumière

La lumière est un rayonnement électromagnétique, représenté par une onde qui se compose d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ magnétique $\vec{B}$ qui se propage dans un milieu i selon la direction $\vec{k}$ à la vitesse c (où $c = \frac{c_0}{n_i}$ avec c_0 la vitesse de la lumière dans le vide et n_i la partie réelle de l'indice optique du milieu i). Cette onde est caractérisée par sa longueur d'onde λ ou sa fréquence ν. Ces deux grandeurs sont reliées par $c = \lambda\nu$. On appelle spectre électromagnétique la classification des rayonnements électromagnétiques par longueur d'onde (ou fréquence). L'étude de l'intensité du rayonnement selon sa longueur d'onde (ou fréquence) est appelée **spectroscopie**.

Une autre description de la lumière très pratique pour décrire l'interaction de celle-ci avec la matière introduit une quantification de la lumière. On étudie ainsi des particules appelées photons qui transportent de petits paquets d'énergie ($E = h\nu$). Cette description a l'avantage

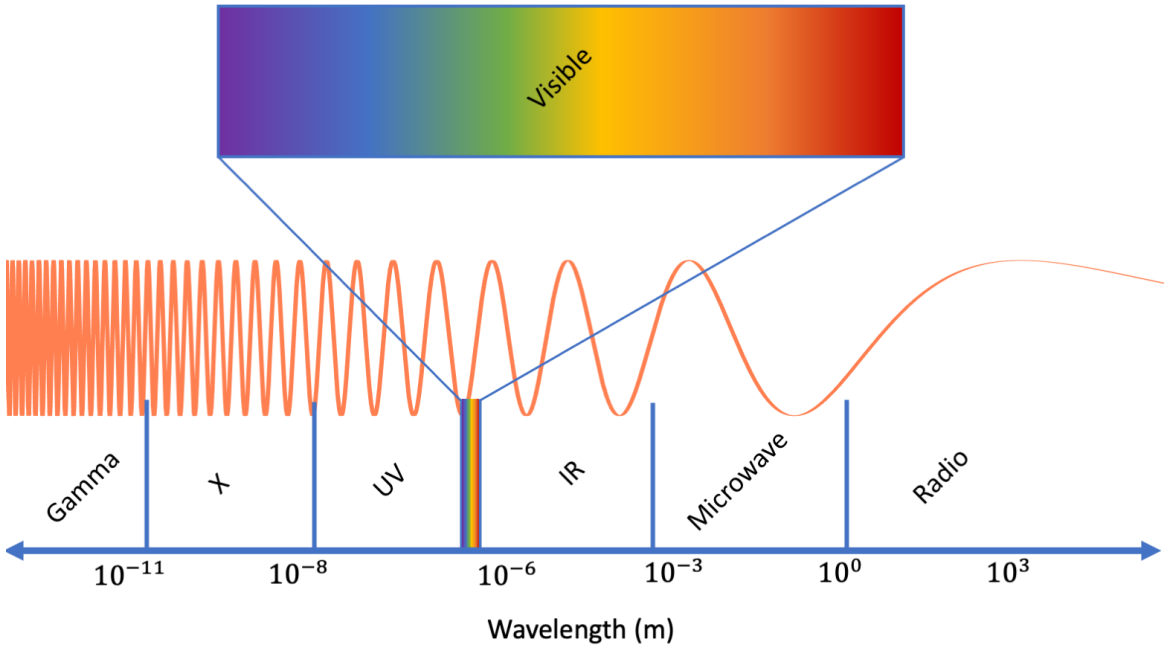

FIGURE I.10 – Illustration du spectre électromagnétique.

d'expliquer l'interaction de la lumière avec la matière par des absorptions et des émissions de particules : les photons.

I.3.2 Spectroscopie

Lorsque la lumière rencontre de la matière, celle-ci peut-être **absorbée** (transmission d'énergie à la matière).
Dans les longueurs d'onde correspondant aux domaines du proche ultra-violet, du visible et du proche infrarouge ($0.2 - 2.5\,\mu m$), si les photons possèdent une énergie adéquate, ils peuvent être absorbés par les électrons de coeur des atomes afin que ceux-ci se déplacent sur des niveaux d'énergie supérieurs.
Dans les longueurs d'onde plus grandes (domaine des infrarouges), ce sont les électrons des liaisons entre atomes dans les molécules qui sont susceptibles d'absorber des photons et d'entrer en vibrations et en rotations selon différents modes.
Comme tous les matériaux ne sont pas composés des mêmes éléments, ils possèdent des énergies d'excitation différentes selon leur composition, en fonction des liaisons entre atomes.
Les différentes absorptions se traduisent par la présence de bandes d'absorption dans les spectres.
On peut définir la capacité d'un corps à absorber la lumière qu'il reçoit par son absorptivité α_λ.
On définit également l'**albédo** d'un objet comme sa capacité à réfléchir la lumière qu'il reçoit pour toutes les longueurs d'ondes : $A = \int_\lambda \alpha_\lambda$.

On appelle **spectroscopie** l'étude des rayonnements reçus d'un objet en fonction de la longueur d'onde.
On peut aussi bien mesurer la quantité de lumière réfléchie par un corps et se concentrer sur la fraction de lumière qui a été absorbée afin de déterminer quels sont les composés présents qui sont responsables de ces absorptions. Dans ce cas, on étudie la **réflectance** de l'objet, c'est-à-dire le rapport de puissance lumineuse réfléchie par l'objet dans une direction spécifique θ_r par rapport à la puissance incidente venant de la direction $\theta_r i$ *[Hapke et al., 2012]*.

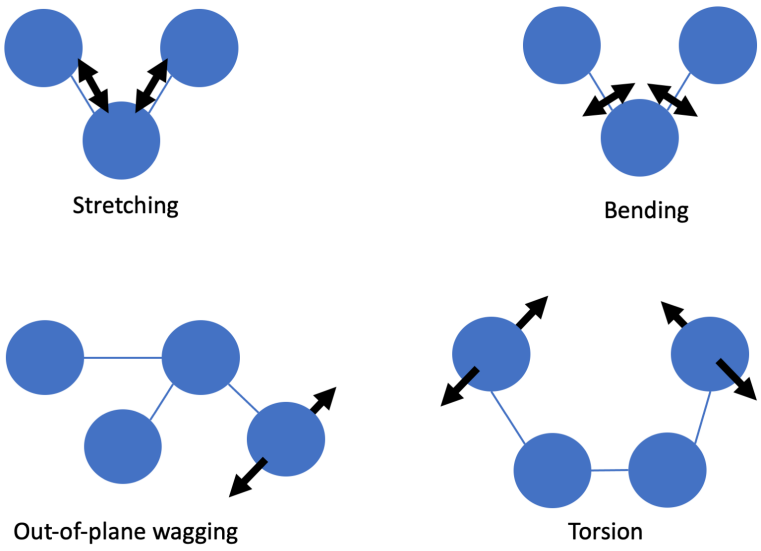

FIGURE I.11 – Illustration de quatre modes de vibrations des liaisons moléculaires. Ces vibrations s'accompagnent d'absorption d'un photon.

On distingue plusieurs types de réflectance en fonction des directions que l'on prend en compte.
Lorsque l'on considère la lumière réfléchie par une surface dans toutes les directions de l'hémisphère au dessus de la surface par rapport à la lumière incidente provenant de toutes les directions du même hémisphère, on considère la **réflectance hémisphèrique**.
Lorsque l'on considère la lumière provenant d'une certaine direction depuis la surface comprise dans un certain angle solide, par rapport à la lumière incidente dans un certain angle solide, on étudie la **réflectance biconique**. On parle de **réflectance bidirectionnelle** lorsque l'on se place dans le cas d'une direction d'incidence et d'une direction d'émergence précises.
On peut également observer l'ensemble de la lumière réfléchie dans chaque direction de l'hémisphère situé au dessus de la surface, par rapport à la lumière provenant de chaque direction de ce même hémisphère. Dans ce cas, on réalise une mesure de fonction de réflectance bidirectionnelle (BRDF).

Dans certains cas, par exemple quand un objet est chaud et qu'il réfléchit peu de lumière, on préfère étudier la lumière qui est émise par l'objet, et on se concentre donc sur la quantification de pics d'émission dans les spectres.

Dans le cas des observations des Petits Corps, cette distinction entre l'étude de la lumière émise par l'objet et de la lumière qu'il réfléchit va se faire en fonction de la distance au Soleil (**Figure I.12**). En effet, l'intensité lumineuse que l'on perçoit est inversement proportionelle à la distance au carré ($I \propto \frac{1}{d^2}$). Ainsi un objet placé loin du Soleil réfléchira peu de lumière qui sera également dispersée pendant le trajet jusqu'à l'observateur.

I.3.3 Propagation de la lumière dans un milieu : transfert radiatif

On appelle **transfert radiatif** la description de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière et de leur propagation dans un milieu. Il est question ici d'étudier le transfert radiatif dans les milieux particulaires, afin d'affiner et de mieux comprendre les

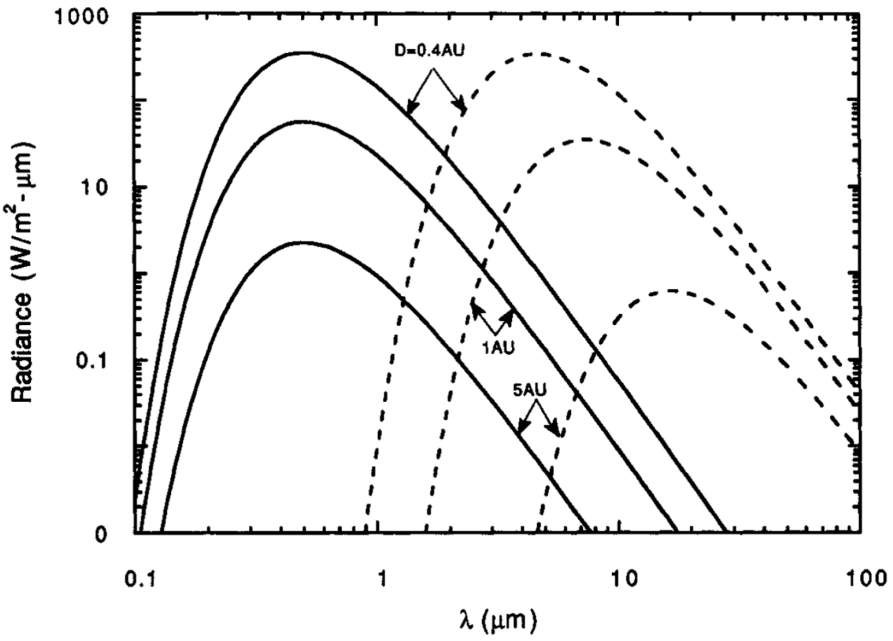

FIGURE I.12 – Figure tirée de *[Hapke, 1993]* comparant l'intensité de la lumière réfléchie par un objet d'albédo de 0.1 (lignes pleines) à celle de la lumière émise par le même objet (lignes en pointillés) à trois distances différentes du Soleil.

observations des Petits Corps du Système Solaire. Dans le cas d'une surface constituée d'une multitude de particules la lumière peut se propager dans le milieu au gré des différentes interactions avec les grains.

Il nous faut maintenant introduire quelques notions pour comprendre ce qui se passe lorsque la lumière intéragit avec une particule.

- **flux** $[W]$: c'est la quantité d'énergie reçue ou émise par une surface par unité de temps
- **luminance** $[W.m^{-2}.sr^{-1}]$: c'est la puissance émise par unité de surface par unité d'angle solide
- **éclairement** $[W.m^{-2}]$: c'est la puissance reçue par une surface depuis toutes les directions
- **émittance** $[W.m^{-2}]$: c'est la puissance émise par unité de surface dans toutes les directions

Quand un faisceau de lumière de luminance L_λ traverse dans la direction $\vec{s}$ un milieu de longueur l de direction $\vec{r}$, une partie de sa puissance est perdue par redirection du rayonnement, ou absorbtion par les particules du milieu selon leur **section efficace d'extinction** σ_e. La variation de luminance sur la distance ds est notée $\frac{dL_\lambda}{ds}ds$.Le flux énergétique qui pénètre dans un élément de volume $d\Sigma ds$ dans un angle solide $d\omega$ a pour expression :

$$\Phi_1 = L_\lambda d\omega d\Sigma$$

Le flux énergétique qui sort du volume $d\Sigma ds$ dans l'angle solide $d\omega$ a pour expression :

$$\Phi_2 = [L_\lambda + \frac{dL_\lambda}{ds}ds]d\omega d\Sigma$$

Le flux énergétique perdu par absorption et par diffusion sur le trajet ds est exprimé selon :

$$\Phi_3 = \sigma_e L_\lambda d\Sigma d\omega ds$$

Une certaine quantité de flux est acquise le long de ds selon redirection de flux provenant d'une autre direction incidente $\vec{s'}$ ou par émission thermique par les particules :

$$\Phi_4 = \sigma_e J_\lambda d\Sigma d\omega ds$$
$$J_\lambda = J_\lambda^s + J_\lambda^{em}$$

avec $J_\lambda = J_\lambda^s + J_\lambda^{em}$ respectivement les fonctions sources de diffusion et d'émission.

La conservation de l'énergie conduit à : $\Phi_2 - \Phi_1 = \Phi_4 - \Phi_3$ d'où l'équation du transfert radiatif :

$$\frac{dL_\lambda}{ds} = -\sigma_e[L_\lambda - J_\lambda]$$

ou sous sa forme intégrale

$$L_\lambda(s=l) = L_\lambda(s_0)e^{-\int_l \sigma_e(s)ds} + \int_l J_\lambda(s)e^{-\int_l \sigma_e(s')ds'}ds$$

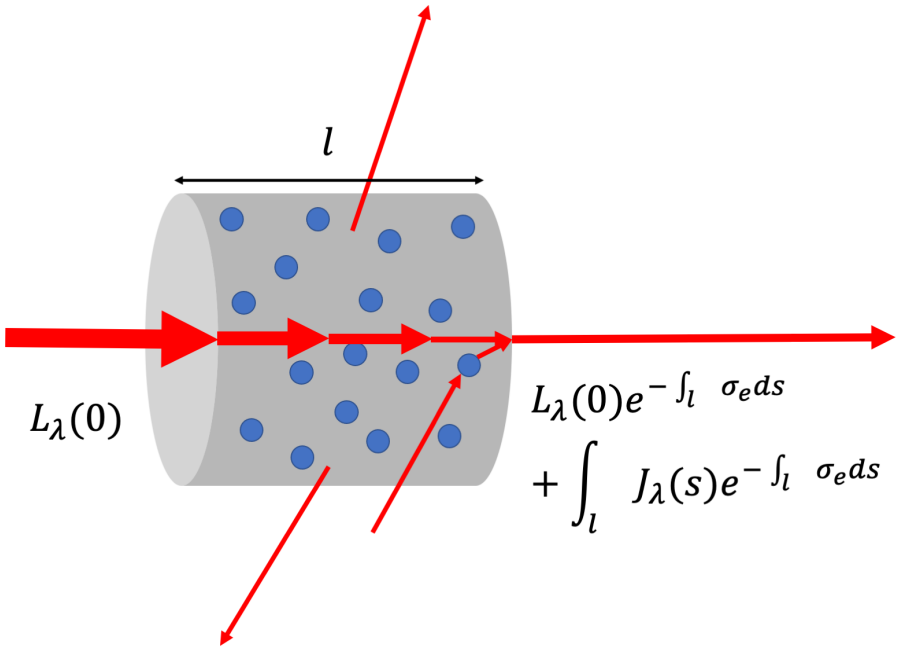

FIGURE I.13 – Schéma de la propagation de la lumière dans un milieu contenant des particules diffusantes, et absorbantes. La luminance $L_\lambda(s=l)$ traversant un milieu particulaire dépend de la capacité des particules à absorber et diffuser la lumière.

On définit alors les **sections efficaces d'absorption** σ_a et de **diffusion** σ_s comme les fractions de puissance respectivement absorbée et diffusée par la particule. La section efficace d'extinction σ_e de la particule est reliée aux sections efficaces d'absorption et de diffusion comme suit : $\sigma_e = \sigma_a + \sigma_s$.
On définit ensuite les **efficacités d'extinction**, d'**absorption** et de **diffusion** Q_e, Q_a et Q_s comme le rapport entre les sections efficaces définies plus haut et le rayon a de la particule : $Q_x = \frac{\sigma_x}{\pi a^2}$ où $x \in [e, a, s]$. Ces paramètres décrivent l'efficacité d'une particule à "éteindre" un rayonnement, par sa capacité à absorber ou diffuser ce dernier.
À partir de ces grandeurs, on peut connaître la quantité de puissance diffusée par la particule par rapport à l'extinction totale du rayonnement ; l'**albédo de simple diffusion** (souvent abrégé SSA pour Single Scattering albedo) : $\varpi = \frac{Q_s}{Q_e}$.
Lorsqu'une partie du rayonnement est diffusée par une particule, elle connaît un changement de

direction de propagation formant un angle de phase g avec le rayonnement incident. On peut décrire la probabilité de direction dans laquelle va se produire la diffusion avec une fonction de phase $P(g)$.

L'objectif du transfert radiatif est de quantifier les quantités de rayonnements perdues et transmises à la sortie du milieu de propagation.

Parmi les modèles de transfert radiatif les plus utilisés dans la communauté de recherche sur les Petits Corps, on trouve le modèle photométrique de Hapke (*[Hapke, 1993]*).

Ce modèle semi-empirique regroupe plusieurs paramètres qui permettent de décrire la réflectance r d'une surface :
- ϖ l'albédo de simple diffusion
- $P(g)$ la fonction de phase
- $B(g)$ l'amplitude des effets d'opposition aux faibles angles de phases (*[Hapke, 1993]*).

La réflectance est ainsi définie dans *[Hapke, 1993]* par la simple relation :

$$r(i,e,g) = \frac{\varpi}{4\pi}\frac{\mu_0}{\mu_0+\mu_e}[P(g)\times(1+B(g)) + H(\mu_e,\varpi)H(\mu_0,\varpi) - 1]S(\theta) \tag{I.1}$$

où i est l'angle d'incidence, e est l'angle d'observation (aussi appelé d'émergence) et g l'angle de phase. μ_0 et μ_e sont les cosinus des angles d'incidence et d'émergence ($\mu_0 = cos(i)$ et $\mu_e = cos(e)$), $S(\theta)$ représente la fonction de rugosité macroscopique dépendante du paramètre θ, comptabilisant l'aire des facettes de grains inclinées de la surface.
Les termes $H(x,y)$ sont les fonctions de Chandrasekhar (*[Chandrasekhar, 2013]*) et représentent la diffusion multiple de la lumière dans la surface. Elles sont dans le modèle approximées par : $H(x,y) = \frac{1+2x}{1+2x\sqrt{(1-y)}}$.
La fonction de phase utilisée est une fonction de Henyey-Greenstein à deux termes : $P(g) = \frac{1+c}{2}\frac{1-b^2}{(1-2bcos(g)+b^2)^{3/2}} + \frac{1-c}{2}\frac{1-b^2}{(1+2bcos(g)+b^2)^{3/2}}$, où b et c sont les paramètres respectivement de largeur de lobe et d'asymétrie, qui détermine la direction de diffusion de la lumière. Ils sont reliés par une loi empirique en forme de crosse de hockey *[Hapke et al., 2012]*.

Pour le modèle de Hapke, il faut donc connaître les propriétés de l'interaction avec une seule particule (albédo de simple diffusion), qui dépendent de la taille de la particule. Il convient donc de déterminer l'albédo de simple diffusion en fonction de la taille des grains dans le milieu.

I.3.4 Interaction de la lumière avec une particule

Lorsqu'une onde lumineuse rencontre un obstacle, comme par exemple un grain de poussière, une partie de sa puissance peut être perdue, soit par absorption par la particule, soit par changement de direction de propagation, par des jeux de réflexions et de transmissions. On parle alors d'extinction du rayonnement.
La façon de décrire cette modification dépend de la taille de la particule sur son chemin, par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente.

Optique géométrique

Dans le cas où l'obstacle est large devant la longueur d'onde ($D > 5\lambda$ selon *[Hapke, 1993]*), on peut utiliser les lois de l'optique géométrique pour décrire cette interaction.
Lorsque l'onde rencontre une surface séparant deux milieux (appelée dioptre) d'indice optique

$m_1 = n_1 + ik_1$ et $m_2 = n_2 + ik_2$, l'onde est réfléchie à l'extérieur et transmise à l'intérieur de l'obstacle. On définit l'indice optique relatif par $m = m_2/m_1$ et les coefficients de réflexion R et de transmission T avec les équations de Fresnel à partir des ondes réfléchies et transmises par le dioptre :

$$m = n + ik = \frac{n_2 + ik_2}{n_1 + ik_1} = \frac{n_1 n_2 + k_1 k_2 + i(n_1 k_2 - n_2 k_1)}{n_1^2 + k_1^2}$$
$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
$$T = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2}$$

À partir de ces équations de Fresnel, *[Hapke, 1993]* calcule l'albédo de simple diffusion suivant les lois de l'optique géométrique et on obtient : $\varpi = S_e + \frac{(1-S_e)(1-S_i)\theta}{(1-S_i)\theta}$ où $\theta = e^{-4\pi k\lambda <d>}$ est le facteur de transmission du grain et S_e, S_i représentent les coefficients de diffusion respectivement externe et interne des grains dérivés depuis l'indice optique complexe :

$$S_e = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} + 0.05$$
$$S_i = 1 - \frac{4}{n(n+1)^2}$$

La théorie de Mie

Lorsque la taille de la particule est plus petite et de taille comparable à la longueur d'onde de l'onde incidente ($D < 1.5\lambda$), on utilise la théorie de Mie (*[Moersch and Christensen, 1995]* ; *[Mustard and Hays, 1996]*) pour dériver les efficacités de diffusion Q_s et d'extinction Q_e et calculer l'albédo de simple diffusion (*[Bohren and Huffman, 1983]*).
On y décompose cette onde selon trois composantes : un champ incident $(E_i; H_i)$, un champ diffusé $(E_s; H_s)$, ainsi qu'un champ à l'intérieur de la particule $(E_l; H_l)$, que l'on développe dans une base de fonctions harmoniques sphériques vectorielles $\vec{M}$ et $\vec{N}$.
On exprime, à l'aide de cette décomposition, les champs internes et externes en fonction de la distance au centre de la particule sous la forme :

$$\vec{E_i} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M^{(1)}_{o,l,n}} - i\vec{N^{(1)}_{e,l,n}})$$
$$\vec{H_i} = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M^{(1)}_{e,l,n}} + i\vec{N^{(1)}_{o,l,n}})$$

$$\vec{E_s} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \vec{N^{(3)}_{e,l,n}} - b_n \vec{M^{(3)}_{o,l,n}})$$
$$\vec{H_s} = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \vec{N^{(3)}_{o,l,n}} + a_n \vec{M^{(3)}_{e,l,n}})$$

$$\vec{E_l} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \vec{M^{(1)}_{o,l,n}} - id_n \vec{N^{(1)}_{e,l,n}})$$
$$\vec{H_l} = \frac{-k}{\omega_l \mu_l} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \vec{M^{(1)}_{e,l,n}} + ic_n \vec{N^{(1)}_{o,l,n}})$$

Ce qui permet de calculer les coefficients de diffusion a_n, b_n, c_n et d_n qui sont déterminés

à partir des conditions aux limites entre les milieux extérieurs et intérieurs au grain et sont exprimés à partir de fonctions de Bessel $j_n(x)$ et $h_n^{(1)}(x)$:

$$a_n = \frac{\mu_l m^2 j_n(mX)[Xj_n(X)]' - \mu_l j_n(X)[mXj_n(mX)]'}{\mu m^2 j_n(mX)[xh_n^{(l)(X)}]' - \mu_l h_n^{(l)}(X)[mXj_n(mX)]}$$
$$b_m = \frac{\mu_l j_n(mX)[Xj_n(X)]' - \mu j_n(X)[mXj_n(mX)]'}{\mu_l j_n(mX)[Xh_n^{(l)}(X)]' - \mu h_n^{(l)}(X)[mXj_n(mX)]'}$$

$$c_n = \frac{\mu_l j_n(X)[Xh_n^{(l)}(X)]' - \mu h_n^{(l)}(X)[Xj_n(X)]'}{\mu_l j_n(mX)[Xh_n^{(l)}(X)]' - \mu h_n^{(l)}(X)[mXj_n(mX)]'}$$
$$d_n = \frac{\mu_l m j_n(X)[Xh_n^{(l)}(X)]' - \mu_l m h_n^{(1)}(X)[Xj_n(X)]'}{\mu_l m^2 j_n(mX)[Xh_n^{(l)}(X)]' - \mu_l m h_n^{(l)}(X)[mXj_n(mX)]'}$$

avec m l'indice optique relatif du milieu et de la particule définis plus haut ($m = \frac{m_2}{m_1}$), le paramètre de taille $X = \frac{\pi D}{\lambda}$ de la particule, et μ_l le ratio entre les perméabilités magnétiques des deux milieux (interieur et extérieur à la particule).
Les efficacités de diffusion et d'extinction sont ensuite calculées comme des séries de ces coefficients a_n et b_n :

$$Q_s = \frac{2}{X^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2)$$
$$Q_e = \frac{2}{X^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\Re\{a_n + b_n\}$$

Cette théorie décrit l'intéraction d'une onde plane avec une particule sphérique et isolée. Néanmoins, elle ne dépend pas de la taille de la particule.

L'approximation de Rayleigh

Dans le cas où la particule est très petite devant la longueur d'onde ($D << \lambda$), on peut alléger les calculs en utilisant l'approximaition de Rayleigh (*[Strutt, 1871]*) pour calculer les efficacités de diffusion et d'absorption et en dériver l'albédo de simple diffusion.
Dans le cadre de l'approximation Rayleigh, la particule avec laquelle l'onde intéragit est assez petite pour n'être considérée que comme un dipôle électrique.
Lorsqu'une onde plane arrive sur une particule, elle déforme le nuage d'électrons de la particule ce qui crée un champ électrique oscillant avec celui de l'onde incidente
(*[Bohren and Clothiaux, 2006]* ; *[Brown, 2014]*). Comme ce dipôle oscille, il rayonne à la même fréquence que l'onde incidente, et la diffuse de cette manière.
À partir des formules des efficacités de diffusion et d'absorption de *[van de Hulst, 1957]*, on obtient :

$$Q_s = \frac{8X^4}{3}\left|\frac{m^2-1}{m^2+1}\right|$$
$$Q_a = -4X\Im(\frac{m^2-1}{m^2+1})$$

où $X = \frac{\pi D}{\lambda}$ est le paramètre de taille et m l'indice optique relatif du milieu.

La diffusion et l'absorption dans le régime de Rayleigh ont la particularité d'être fortement dépendantes de la longeur d'onde et de la taille de la particule. On remarque en effet dans la formule précédente que les efficacités de diffusion et d'absorption ne varient pas de la même

façon avec λ. Il arrive donc un moment où les particules sont trop petites vis-à-vis de la longueur d'onde de l'onde incidente et agissent donc comme des absorbeurs (*[van de Hulst, 1957]*).

I.3.5 Classifications des astéroïdes

Quand on étudie les Petits Corps, on constate qu'ils ne montrent pas tous les mêmes spectres. Ainsi on peut classer les objets selon le type de spectre que l'on mesure.
Ce travail de classification a été réalisé pour les astéroïdes pour lesquels on possède un grand nombre d'observations.

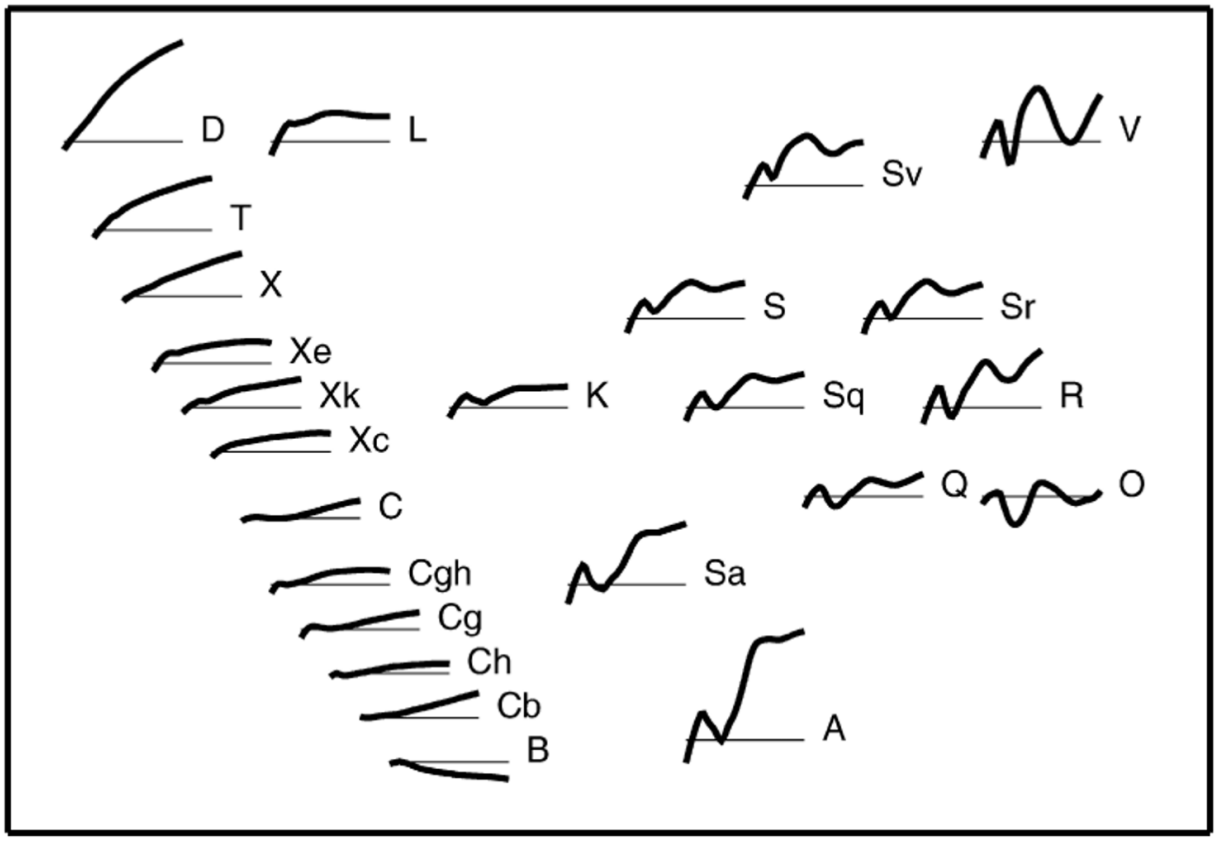

FIGURE I.14 – Figure tirée de *[DeMeo et al., 2009]* exposant les différentes classes regroupant les différents types d'astéroïdes en fonction de la forme de leur spectre.

Tout au long de ce manuscrit, nous utiliserons la nomenclature des types d'astéroïdes de la classification dite de Bus-DeMeo (*[DeMeo et al., 2009]*).
Cette classification est basée sur l'analyse de la forme des spectres, comme la classification de Bus (*[Bus and Binzel, 2002]*) dont elle reprend les catégories, en prenant en compte la présence et le nombre de bandes d'absorption ainsi que la valeur de la pente dans les spectres dans le visible et le proche infrarouge, jusqu'à 2.5 μm (**Figure I.14**).

Parmi les différents types d'astéroïdes nous trouvons :
— ceux de la classe S, regroupant les types :
  — A

  - Q
  - R
  - K
  - L
  - S
  - Sa, Sq, Sr et Sv
- ceux de la classe C, regroupant les types :
  - B
  - C
  - Cb
  - Cg, Ch et Cgh
- ceux de la classe X, regroupant les types :
  - X
  - Xe, Xc et Xk
- et ceux qui ne rentrent pas dans les autres catégories :
  - les types T/P
  - les types D
  - les types O
  - les types V

Dans l'étude que nous présentons dans ce manuscrit, nous porterons notre attention principalement sur les astéroïdes de types P/T et D en raison de la similarité de leur spectre avec celui des comètes (*[Vernazza and Beck, 2016]*).

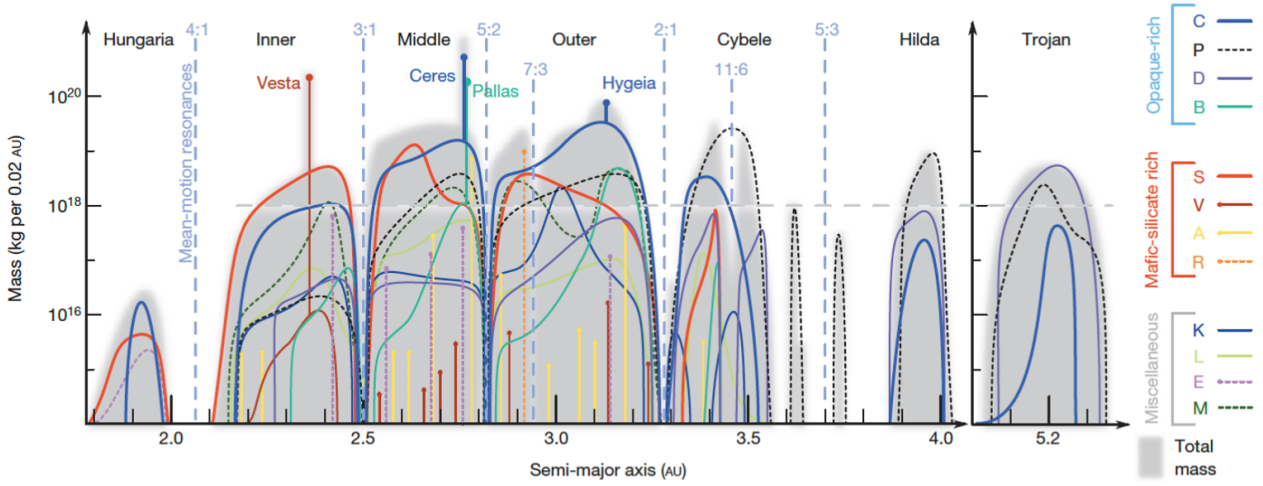

FIGURE I.15 – Figure adaptée de *[DeMeo and Carry, 2014]* illustrant la répartition en masse des astéroïdes en fonction de leur type spectral dans la Ceinture Principale (et des troyens de Jupiter). On constate que les objets ont été fortement mélangés bien qu'on distingue les restes d'un gradient avec dans les régions les plus internes une plus grande abondance en astéroïdes riches en silicates (classe S) et à l'opposé une prépondérance des astéroïdes plus riches en matériaux opaques (types T-, D-, B-, C-).

En étudiant la distribution en masse des astéroïdes dans la Ceinture Principale en fonction de leur type spectral et de leur distance au Soleil (**Figure I.15**), on s'aperçoit que la partie interne est plus riche en objets silicatés que la partie externe. Cependant on remarque également que les objets riches en matériaux opaques (organiques, minéraux opaques) sont présents dans

toute la ceinture et sont majoritaires dans la région externe. Cette particularité témoigne du brassage opéré par les planètes gazeuses lors des phases de migration qu'elles ont connues dans les débuts du Système Solaire.
Ce mélange, comme nous l'avons dit plus haut, complexifie la compréhension de la composition chimique et des conditions de température du disque protoplanétaire.
Les Petits Corps que l'on suppose les moins altérés depuis leur formation dans le disque (comme les comètes et certains types d'astéroïdes) présentent des surfaces poreuses constituées de grains très fins. Ces propriétes physiques des surfaces influencent la manière dont la lumière se propage dans les surfaces et donc influencent les spectres, en modifiant par exemple les pentes spectrales et les profondeurs de bandes d'absorption.

I.4 L'étude des petits grains jusqu'à aujourd'hui

I.4.1 Qu'est ce qu'un grain hyperfin ?

En spectroscopie, on appelle petit grain ou **grain hyperfin**, la plus petite entité compacte que l'on puisse rencontrer dans un milieu particulaire, qui possède une taille comparable voire inférieure à la longueur d'onde de la lumière à laquelle on l'étudie.
C'est la définition que l'on retiendra dans ce manuscrit.
Comme l'on s'interesse aux spectres mesurés dans le visible et le proche infrarouge, ainsi que dans le moyen infrarouge des Petits Corps, nous utilisons le terme de grains hyperfins pour désigner les grains dont la taille est inférieure à $1\,\mu m$.

I.4.2 Travaux antérieurs sur les petits grains et la porosité dans les surfaces de Petits Corps

Sur l'influence de la taille de grain

La question des effets de la taille des grains dans les poudres sur les spectres en réflectance a déjà été étudiée (*[Greenberg, 1986]* ; *[Mustard and Hays, 1996]* ; *[Cooper and Mustard, 1999]* ; *[Lyon, 1963]* ; *[Pieters, 1983]* ; *[Salisbury and Wald, 1992]* ; *[Le Bras and Erard, 2003]* ; *[Clark et al., 2008]*). Ces travaux ont mis en évidence que les propriétés spectrales (pente du continuum, profondeur de bande) sont modifiées par les changements de taille de grains dans les surfaces. Cependant la plupart de ces études se sont concentrées sur le domaine du moyen infrarouge (MIR) et des tailles de grains relativement larges (plusieurs microns de diamètre) ; peu ont étudié l'effet de la présence de grains hyperfins sur les spectres dans le domaine du visible et du proche infrarouge (Vis-NIR) (*[Mustard and Hays, 1996]* ; *[Cooper and Mustard, 1999]*). Cet effet a été attribué à l'augmentation de la diffusion par rapport à l'absorption. Une baisse de la réflectance a également été notée lorsque les grains deviennent plus petits que la longueur d'onde (*[Mustard and Hays, 1996]* ; *[Britt et al., 1992]*).

Sur l'influence de la porosité

Les travaux de *[Conel, 1969]* ; *[Salisbury and Eastes, 1985]* ; *[Salisbury and Wald, 1992]* ont mis en lumière une baisse du contraste de bande (dans le MIR) lorsque les grains ne sont pas compactés mais juste saupoudrés, contrairement aux surfaces compactes.
[Salisbury and Wald, 1992] propose que lorsque les grains hyperfins sont collés les uns aux autres (surface compacte) ils diffusent la lumière de manière cohérente à la manière d'un grain unique

de taille équivalente, alors que lorsqu'ils sont séparés les uns des autres (surfaces poreuses), ils diffusent en tant que grains individuels.
Les travaux de *[Jost et al., 2016]* ont également indiqué que la photométrie des surfaces étaient grandement influencée par leur porosité, en particulier aux petits angles de phases.

I.5 Objectifs de la thèse

Comme décrites plus haut, les surfaces d'un grand nombre de Petits Corps du Système Solaire sont recouvertes d'une couche poreuse de poussière en particulier pour les comètes, dont la taille de grains se trouve être sous le seuil du micromètre comme le suggèrent les observations *in situ* (*[Price et al., 2010]* ; *[Bentley et al., 2016]* ; *[Mannel et al., 2016]* ; *[Mannel et al., 2019]*). Des particules aussi fines devraient avoir une influence importante sur la manière dont la lumière se propage dans ces surfaces.
Les faibles albédos associés à des pentes faiblement rouges(comètes, astéroïdes de types D-& T-, troyens (*[Vernazza and Beck, 2016]*)) et une quasi absence de bande d'absorption compliquent la détermination de leur composition. Il convient donc d'étudier la propagation de la lumière dans les surfaces composées de grains sub-micrométriques afin d'estimer les effets de taille de grains sur les spectres, et de déterminer ceux qui sont liés à la composition et aux mélanges des composés.
Des travaux antérieurs ont déjà montré que des grains fins ont une influence certaine sur les caractéristiques spectrales (*[Lyon, 1963]* ; *[Pieters, 1983]* ; *[Salisbury and Wald, 1992]* ; *[Mustard and Hays, 1996]*). Il a ainsi été relevé qu'avec une taille de grains décroissante, le contraste de bande diminue et que la réflectance décroît lorsque les grains sont plus petits que la longueur d'onde à laquelle ils sont observés. Cependant la plupart de ces études ont étés menées dans le MIR et les grains utilisés sont plus larges que ceux mesurés sur *67P/Churyumov-Gerasimenko* ($D > 1\,\mu m$).
L'étude présentée dans ce manuscrit constitue ainsi une extension de ces travaux d'exploration de la propagation de la lumière dans des surfaces particulaires, pour des tailles de grains plus petites ($D > 1\,\mu m$) et par des mélanges plusieurs matériaux, afin d'étudier les effets spectraux dans le Vis-NIR. Ce travail est donc axé, d'une part sur la fabrication d'échantillons appelés analogues sensés reproduire les caractéristiques de texture des surfaces de petits corps (en particulier de comètes) tout en conservant une composition similaire à ce que l'on s'attend à retrouver sur ces petits corps ; et d'autre part sur la mesure des spectres de ces analogues, afin de produire une description précise de la propagation de la lumière dans ces surfaces.
Ces recherches s'inscrivent plus largement dans le cadre de la détermination de la composition et des conditions de température dans le disque protoplanétaire.

Chapitre II

Synthèse d'analogues

Comme présenté dans la partie précédente les comètes sont recouvertes à leur surface d'une couche très poreuse composée de grains de taille inférieure au micromètre (*[Bentley et al., 2016]* ; *[Mannel et al., 2016]* ; *[Mannel et al., 2019]*), afin de comprendre et interpréter les mesures en reflectance des surfaces cométaires et en déduire les propriétés de ces surfaces, il est indispensable de simuler ces mesures sur des échantillons simples dans des conditions contrôlées pour ensuite modéliser et prédire les observations.

Pour ce faire, nous avons fabriqué des échantillons appelés **analogues de surfaces cométaires** ces échantillons qui reprennent les principales caractéristiques de ce que l'on retrouve sur les comètes pour simuler et étudier la propagation de la lumière dans ces surfaces de Petits Corps. Les conditions que nos analogues doivent simuler sont :

— une surface composée de grains de taille proche du micromètre voire inférieure
— une grande porosité
— une composition similaire à ce que l'on s'attend à trouver sur les surfaces cométaires

Ce chapitre résume donc les différents protocoles que nous avons utilisés pour la synthèse de nos échantillons analogues de surfaces cométaires, ainsi que leur caractérisation une fois ceux-ci obtenus.

II.1 Matériaux de départ

Les différentes observations des petits corps cométaires, les missions de retour d'échantillon (Stardust), les IDPs et les micrométéorites d'origine cométaire attestent de la présence de silicates dans les surfaces cométaires (*[Crovisier et al., 1996]* ; *[Zolensky et al., 2006]* ; *[Dobrica et al., 2012]* ; *[Engrand et al., 2016]*). D'autres part, la présence de minéraux opaques et de composés organiques a également été suggérée (*[Festou et al., 1993]* ; *[Quirico et al., 2009]* ; *[Cochran et al., 2015]*).

Pour nous rapprocher des surfaces de Petits Corps d'un point de vue compositionnel, nous avons choisi d'utiliser les composés suivants dans nos analogues (**Tableau II.1**) :

— des (phyllo-)silicates clairs
— des minéraux opaques absorbants
— des composés organiques
— des sels inorganiques

II.1.1 Choix des différents matériaux

La présence d'olivines et de pyroxènes, silicates riches en magnésium (voir **Tableau II.1** pour leur formule chimique), ayant été attestée maintes fois sur les Petits Corps par les

mesures à distance (*[Crovisier et al., 1996]*), dans les échantillons rapportés par la mission Stardust (*[Zolensky et al., 2006]*) ou bien dans les (micro-)météorites (*[Dobrica et al., 2012]* ; *[Engrand et al., 2016]*), il est indispensable d'inclure ces minéraux dans la liste des matériaux à étudier et utiliser dans la fabrication des échantillons.

Nous avons choisis d'étudier une roche riche en smectites pour connaître l'évolution du contraste spectrale d'une roche, mélange naturel de minéraux.

De même pour déterminer les effets de changements de pente spectrale sans être influencé par la présence de profonde bande d'absorption, nous avons ajouté à cette liste de matériaux un quartz synthétique, ne présentant que peu d'absorptions dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

Tous les matériaux énumérés ci-dessus partagent la caractéristique d'être des matériaux peu absorbants voir totalement transparents (comme le quartz ou l'olivine).

Cependant les Petits Corps ne possèdent pas un albédo très élevé ($\sim 5\,\%$ pour 67P/C-G, *[Capaccioni et al., 2015]*).
Nous avons donc utilisés des matériaux plus absorbants, afin d'opacifier et d'assombrir les échantillons (voir Chapitre V.1). Ainsi, un sulfure de fer, de l'anthracite, et du graphite ont été rajouté à la liste des matériaux utilisés, en particulier lors de la réalisation de mélange, associé à de l'olivine. En outre, la présence de minéraux opaques comme le sulfure de fer sur 67P/C-G a déjà été discuté (*[Festou et al., 1993]* ;*[Cloutis et al., 2011] [Quirico et al., 2016]*).

Afin de représenter la partie organique des Petits Corps, nous avons choisis d'incorporer dans les mélanges des tholins et des charbons (PSOC 1532). Le PSOC 1532, a l'avantage de présenter une composition élémentaire proche de celle de la matière organique insoluble (IOM) des chondrites primitives (*[Quirico et al., 2009]*).
Pour expliquer les pentes spectrale de certains objets la présence de tholins sur les petits corps a été discutée (*[Fink et al., 1992]* ; *[Gartrelle et al., 2021]*). Ainsi la partie organique de la composition des Petits Corps dans nos échantillons peut également être représentée par des tholins.

En outre, il a récemment été mis en évidence que la bande d'absorption à $3.2\,\mu m$ de la comète 67P/C-G (*[Poch et al., 2020]*) est liée à la présence de sels d'ammonium dans les grains de la surface de la comète. C'est pourquoi le chlorure d'ammonium (NH_4Cl), fourni par Carlo Erba, et le sulfure d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$), fourni par Sigma-Aldrich, ont été utilisés dans les mélanges.

Pour simuler la porosité et créer des échantillons compacts, nous avons choisis d'utiliser un autre sel inorganique le bromure de potassium (KBr). Ce sel est fréquemment utilisé en spectroscopie en raison de ses propriétés optiques : il ne montre pas d'absorption dans les domaines du visible et des infrarouges. Nous avons ainsi tenté d'utiliser cette transparence pour simuler du vide entre les grains dans des mélanges. Ce KBr a été fourni par International Crystal Laboratories.

II.1.2 Caractérisation

Des mesures de diffractions de rayons X (DRX) réalisées à l'Institut des Sciences de la Terre (ISTerre) ont permis de préciser la composition minéralogique des matériaux utilisés dans nos échantillons (**Figure II.1**).
Les mesures DRX montrent que l'olivine présente des traces de quartz mais qu'elle contient majoritairement de la forstérite (**Figure II.1a**), ce qui concorde avec les estimations de sa concentration de fer par rapport au magnésium ($Fo = \frac{[Mg]}{[Fe]+[Mg]} = 95 \pm 0.01$; *[Istiqomah, 2020]*) réalisées par déplacement de volume de liquide. Elle fut fournie par la société Donghai Pellocci Crystal Products.
Le pyroxène est un mélange d'(ortho-)enstatite ($\sim 44\,\%$) de diopside ($\sim 11\,\%$), de talc ($\sim 27\,\%$) et de plagioclase ($\sim 9\,\%$) comme le montre la **Figure II.1b**. Il provient d'une mine au Brésil (*[Britt et al., 2019]*, supp materials).
Notre "smectite" est un mélange naturel contenant smectite, talc, felspath et quartz (**Figure II.1c**). Le quartz synthétique est quant à lui amorphe (**Figure II.1d**). Pour des raisons pratiques, il sera appelé "silice" dans la suite de ce manuscrit.
Le sulfure de fer est un mélange de troïlite ($55\,\%$), de pyrrhotite ($45\,\%$) fourni par Alfa-Aesar. L'anthracite provient du musée de la Mûre. Elle est particulièrement riche en carbone ($91.9\,\%$) et possède peu de volatils (*[Albiniak et al., 1996]*).
Les tholins proviennent de l'expérience PAMPRE (Production d'Aérosols en Microgravité par Plasmas REactifs ; *[Szopa et al., 2006]*) installée au Laboratoire Atmosphère Observations Spatiales (LATMOS) en Ile de France. Ils ont été produits à partir d'un mélange de diazote et de méthane ($95\,\%\,N_2$ et $5\,\%\,CH_4$). Ils se présentent sous la forme de sphères de $\sim 315\,nm$ de diamètre composées de longues chaînes de matériaux organiques (*[Carrasco et al., 2009]*).
Pour simuler la partie organique des surfaces cométaires dans nos échantillons, nous avons également utilisé un charbon peu mature le PSOC 1532 (Penn State Office of Coal), composé d'huminite ($78.5\,\%$), d'inertinite ($13.1\,\%$) et de lipinite ($8.4\,\%$) (*[Greenwood et al., 1993]*), fourni par le Penn State University Data Bank.

Échantillons	Minéraux/matériaux présents (%)	Formule chimique/élémentaire	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	Origine
Matériaux clairs				
Olivine	Forstérite (100), Quartz (trace)	$(Mg_{0.95}, Fe_{0.05})_2SiO_4$, SiO_2	3.32[1]	Donghai Pellocci Crystal Products
Pyroxène	Enstatite (44), Talc (27), Diopside(11), Albite(9)	$(Fe, Mg)_2Si_2O_6$, $Mg_3Si_4O_10(OH)_2$ $CaMgSi_2O_6$, $NaAlSi_3O_8$	3.33[1]	Brésil
Smectite	Smectite Talc Feldspath, Quartz	$(K, H_3O)Fe_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ $Mg_3Si_4O_10(OH)_2$ KSi_4O_8,SiO_2	2.73[1]	Clay Society
Silice	Quartz (amorphe)	SiO_2	2.54[1]	Silice synthétique
Matériaux opaques				
Sulfure de fer	Troilite (55) Pyrrhotite (45)	FeS, $Fe_1S_{0.95}$	4.82[1]	Alfa-aesar
Anthracite	-	-	1.62[2]	Musée de la Mûre
Composés organiques				
Tholins	Diazote 95 %, Méthane 5 % *	-	1.44[3]	LATMOS (Expérience PAMPRE)
PSOC1532	Huminite (78.5), Inertinite (13.1) Liptinite (8.4)	$C_{70}H_{5.32}O_{23.12}N_{0.94}$	1.4[4]	Penn State Data Bank
Graphite	-	C	2.16[5]	Sigma-Aldrich
Sels inorganiques				
Chlorure d'ammonium	-	NH_4Cl	1.52[6]	Carlo Erba
Sulfate d'ammonium	-	$(NH_4)_2SO_4$	1.77[6	Sigma-Aldrich
Bromure de potassium	-	KBr	2.73[6	International Crystal Laboratories

TABLE II.1 – Tableau présentant les différents composés utilisés pour la fabrication des échantillons ainsi que leurs caractéristiques. * mélange gazeux de départ. [1] mesures de masse volumique effectuée avec un pycnomètre au Physikalisches Institut à Berne. [2] mesure par déplacement de liquide. [3] *[Carrasco et al., 2009]*. [4] *[Berkowitz, 1979]*. [5] fiche sécurité du National Institute for Occupational Safety and Health. [6 CRC Handbook of Chemistry and Physics.

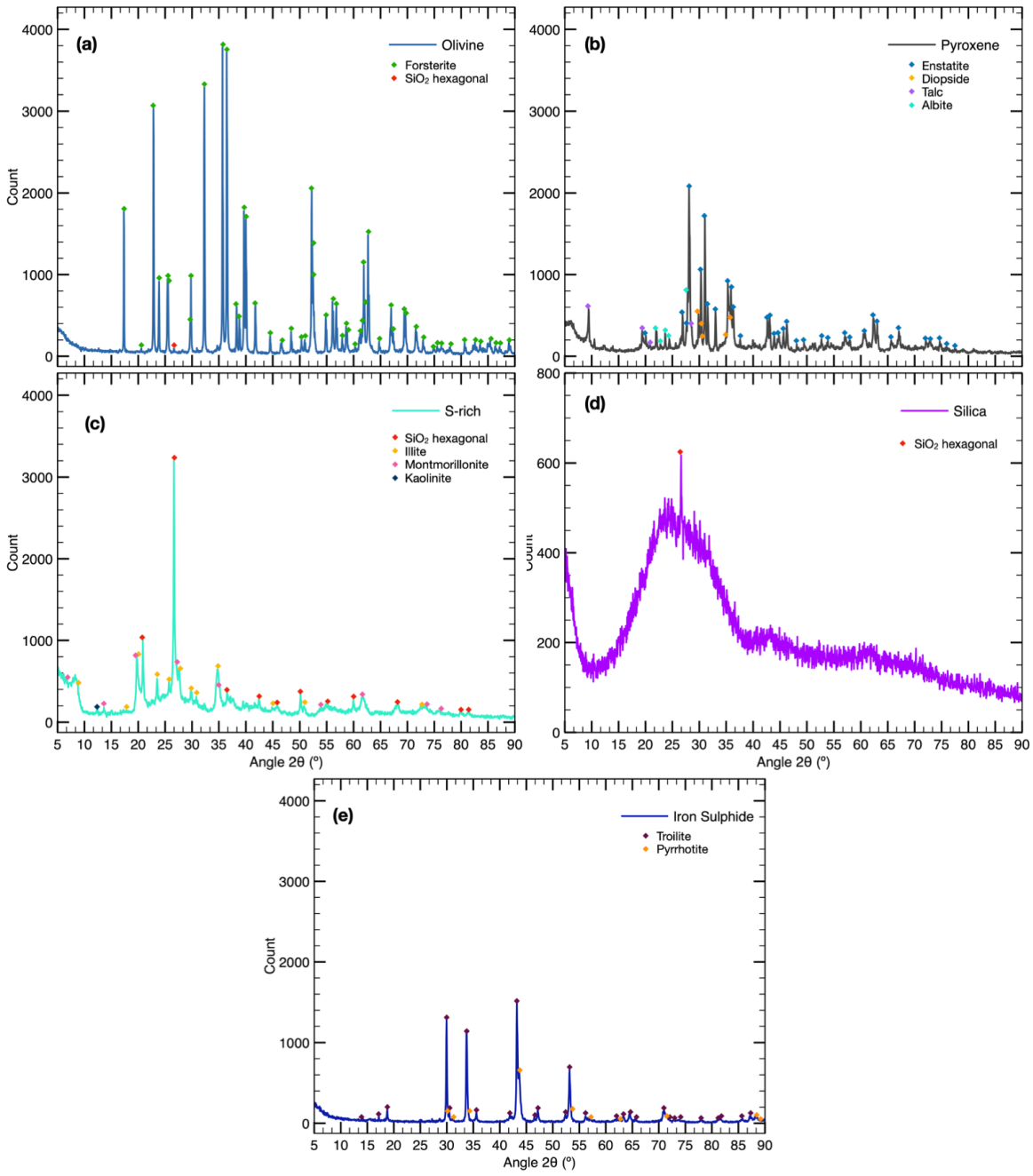

FIGURE II.1 – Mesures de diffractions aux rayons X (DRX) réalisées au laboratoire ISTerre. On observe une légère présence de quartz dans l'olivine qui est majoritairement composée de forstérite ($Fo > 94$) (**a**). Le pyroxène est principalement composé d'(ortho-)enstatite et de diopside mais il présente une fraction non négligeable de talc (**b**). La roche riche en smectite est un mélange d'ilite-smectite, de montmorillonite et de kaolinite (**c**). Le quartz synthétique est quant à lui un silicate amorphe (**d**). Les mesures montrent que le sulfure de fer contient principalement de la troïlite et de la pyrrhotite (**e**).

II.2 Grains hyperfins

Un des premiers objectifs nécessaire à ces recherches fut la création d'un protocole de broyage, permettant d'obtenir plusieurs grammes de poudre, composées de grains sub-micrométriques

à partir de matériaux de taille millimétrique. Il s'est avéré important de synthétiser de larges quantités de poudre pour étudier des échantillons de plusieurs millimètres de profondeur.

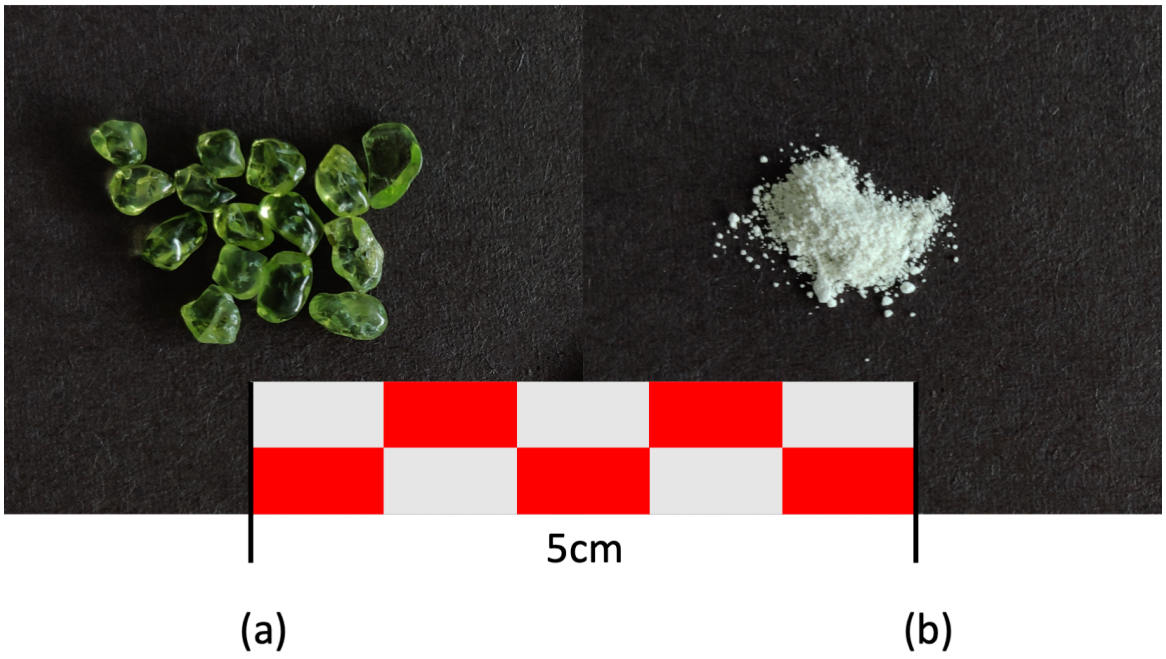

FIGURE II.2 – Figure montrant l'objectif de ce protocole de broyage. On y observe des cristaux d'olivine de taille millimétrique triés de toute impureté (morceaux de roche) avant le broyage **(a)**, et le résultat final d'une session de broyage, l'obtention d'une poudre de grains de taille sub-micrométrique **(b)**.

II.2.1 Protocole de fabrication : les broyages

Le protocole de broyage qui fut mis en place consiste en une succession de broyages sec et colloïdal (dans l'éthanol), entrecoupée d'étapes de tamisages afin de séparer les différentes classes de tailles de grains dans la poudre en sortie de broyage. Il se base principalement sur les travaux de *[Rousseau et al., 2018]*, qui a inité la recherche d'un protocole capable de produire des grains sub-micrométrique. Il permet d'obtenir relativement rapidement de larges quantités de poudres hyperfines (plusieurs grammes par session de broyage et tamisage sur quelques jours). Ce protocole utilise un broyeur planétaire de Retsch©PM100, installé dans les laboratoires de l'IPAG (**Figure II.3**).

Ce broyeur utilise un bol de broyage en oxyde de zirconium (ZrO_2), contenant l'échantillon et les billes, également en ZrO_2 présenté sur la **Figure II.4**. Le bol est fixé sur un plateau rotatif, qui tourne autour d'un axe comme on peut le remarquer sur la **Figure II.3(a)**.
C'est la mise en mouvement des billes et des matériaux à broyer dans le bol qui engendre le broyage. Pendant celui-ci, les billes vont heurter et écraser les matériaux moins solides situés entres les billes et entre celles-ci et les parois du bol.

(a) (b)

FIGURE II.3 – Photographie du broyeur PM100 avec le bol de broyage en situation **(a)** et de la tamiseuse AS200 **(b)** présentant les tamis dans la configuration de pile utilisée après les premières étapes de broyages sec.

Le broyage se déroule en plusieurs étapes résumées ci-dessous (résumé dans la **Figure II.5**) :

— **1** : Broyage sec de grains millimétriques pendant 20 minutes avec des billes de 1.5 cm de diamètre.
— **2** : Tamisage de la poudre obtenue entre différentes tailles $(400, 200, 100, 50\,\mu m)$.
— **3** : Broyage sec des poudres de taille supérieure à $50\,\mu m$ pendant 20 minutes avec des billes de $2\,mm$.
— **4** : Tamisage de la poudre obtenue entre différentes tailles $(400, 200, 100, 50\,\mu m)$.
— **5** : Broyage humide de la poudre de taille inférieure à $50\,\mu m$ pendant 150 minutes avec des billes de $0.5\,mm$.
— **6** : Tamisage de la solution obtenue avec un tamis de $25\,\mu m$ afin de séparer la poudre des billes.

Lors des broyages secs, environ $15\,mL$ de matériaux sont broyés pendant 20 minutes à l'aide de billes de tailles décroissantes, selon la finesse du matériau broyé à la vitesse de 575 rotations par minute.
Les étapes de passage à travers les différents tamis permettent de séparer la poudre des billes de broyage et de classer les grains selon leur taille (selon les tamis). Le tamisage s'effectue par tranche, en versant une partie de la poudre dans le tamis le plus grossier, situé au sommet de la pile de tamis. La tamiseuse AS 200 de Retsch©permet de faire vibrer les tamis avec une amplitude modifiable, réglée dans notre cas à $3\,mm$. Elle est programmée pour vibrer pendant

FIGURE II.4 – Photographie du bol de broyage en ZrO_2 du broyeur planétaire PM100, avec les billes de broyages de 1.5 cm de diamètre et des cristaux millimétriques d'olivine.

90 minutes. Suite à cette période, on continue de verser la poudre restante dans le tamis le plus grossier. La poudre contenue dans le bol de broyage est ainsi ajoutée graduellement entre deux phases de fonctionnement de la machine, afin d'éviter la formation de plaques bouchant les tamis. Cette étape est souvent complétée par un tamisage à l'éthanol qui va permettre de nettoyer les grains des particules encore plus petites collées à leur surface, qui seront récupérées pour les broyages plus fins.
La dernière étape est un broyage colloïdal (aussi appelé broyage humide) où 15 mL de poudre dont la taille de grains est inférieure à 50 μm sont mélangés à 20 mL de billes de 500 μm et 8 mL d'éthanol dans le bol du broyeur, et broyés pendant 150 minutes. Cette durée de broyage humide provient des différentes sessions tests de broyages réalisées au débuts de la thèse lors desquels pendant 150 minutes des prélèvements de la suspension ont été effectués toutes les 5 minutes pendant la première heure de broyage, afin de déterminer la durée de broyage nécessaire pour l'obtention de grains sub-micromériques, après avoir caractérisé au microscope la taille des grains dans les prélèvements.

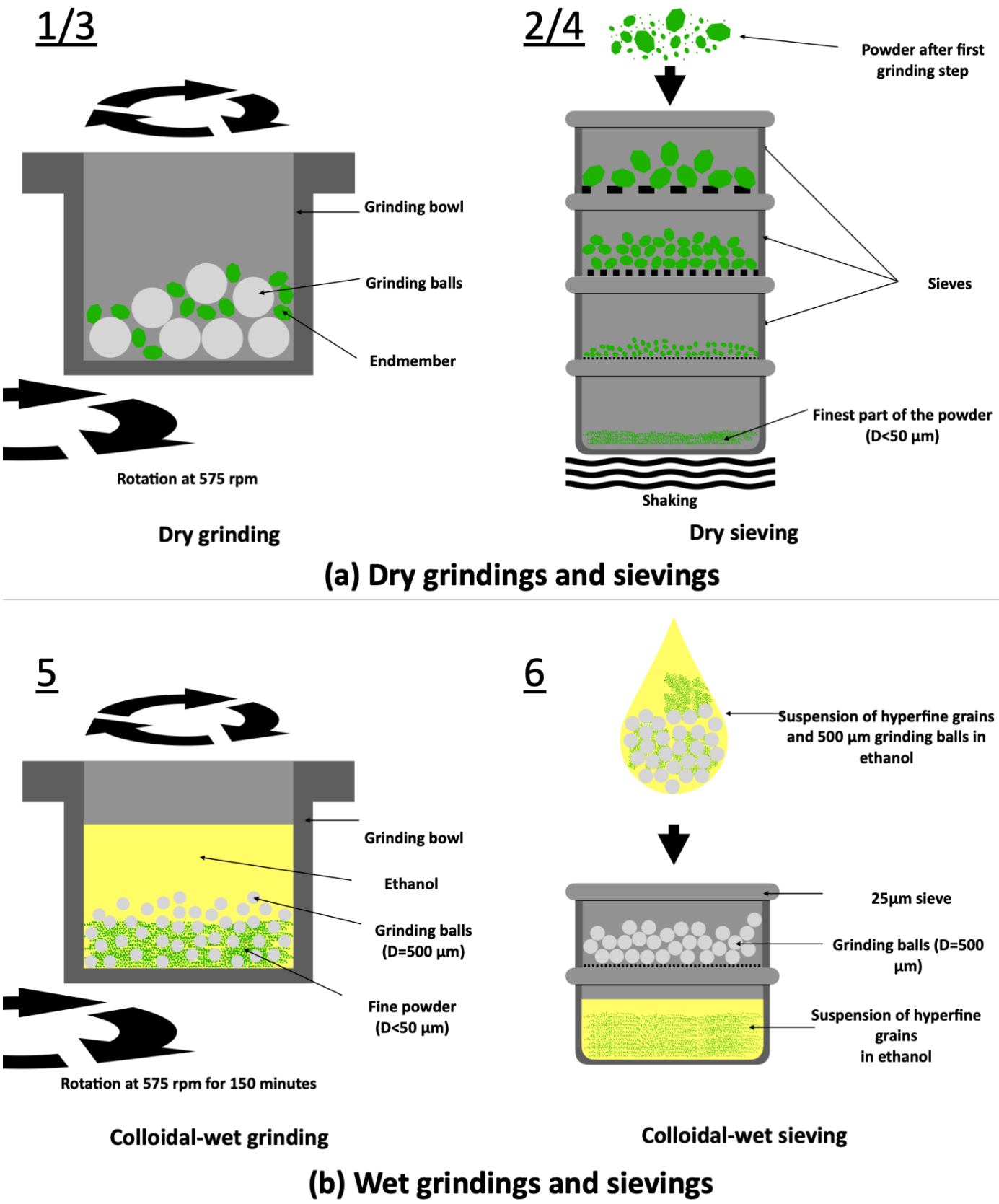

FIGURE II.5 – Schéma récapitulatif des étapes de broyage sec (**a**) et humide (**b**) et de tamisage. Une session de broyage consiste en une série de broyages secs à partir des matériaux de taille millimétrique à l'aide des billes de ZrO_2 de taille décroissante, suivies d'étapes de tamisage sec pour séparer les différentes tailles de grains. La dernière étape est un broyage colloïdal (appelé broyage humide) avec de l'éthanol dans le bol de broyage et des billes de $0.5\,mm$. La suspension obtenue est ensuite passée au tamis de $25\,\mu m$ pour retirer les billes de ZrO_2.

L'éthanol permet de mettre la poudre en suspension pendant le broyage afin de faciliter la dispersion des grains entre les billes, et donc optimiser le broyage. Ce broyage permet d'obtenir en sortie une solution d'éthanol contenant les grains de tailles sub-micrométriques en suspension.

La solution est ensuite laissée à décanter et évaporer sous hotte aspirante, puis les grains sont ramassés, labellisés et stockés. Dans le cas où l'échantillon est susceptible de s'altérer rapidement lors du séchage à l'air libre (par oxydation, ce qui est probable pour le sulfure de fer et l'anthracite), la solution d'éthanol-poudre sub-micrométrique est placée dans des tubes à essai et centrifugée pour que les grains sédimentent au fond de ces tubes. Ceux-ci sont ensuite placés dans un évaporateur à froid pour que l'éthanol s'évapore rapidement, afin de ne laisser dans les tubes qu'une boue composée de grains sub-micrométriques. La poudre est ensuite récupérée et stockée dans une armoire dessicante afin d'éviter au maximum l'adsorption d'eau dans les poudres ou leur oxydation (en particulier pour l'anthracite et le sulfure de fer).

II.2.2 Caractérisation de la taille de grains

À la suite des sessions de broyage il est nécessaire d'évaluer la taille des grains présents dans les poudres obtenues, afin de vérifier la nature "hyperfine" des grains. Pour ce faire, nous avons observé les poudres au Microscope Electronique à Balayage (MEB) installé au Consortium des Moyens Techniques Communs (CMTC) de Grenoble.

À partir des images obtenues au MEB, nous avons compté et détouré les grains visibles avec le logiciel ImageJ. Les grains ayant tendance à former des agrégats dans la poudre ainsi que lors de la préparation des échantillons pour la caractérisation au MEB, ils se recouvrent sur les images MEB, compliquant l'estimation de leur taille puisqu'ils ne sont pas visibles entièrement. Un protocole de dépôt des grains sur les portes échantillons du MEB fut mis en place pour mieux disperser les grains sur les porte échantillons du MEB afin d'éviter la formation d'agrégats et les recouvrements de grains. Celui-ci consiste à créer une suspension très diluée de grains dans de l'éthanol et de l'agiter fortement à l'aide d'ultra-sons (produit par le générateur Hielscher 200St équipé d'une sonotrode S26d7) pour briser les agrégats, puis d'en verser quelques gouttes sur le porte échantillon. Cela permet de mieux séparer les grains et ainsi de faciliter la lisibilité des images MEB, et d'améliorer la mesure des tailles de grains (voir **Figure II.6**).

En vue d'obtenir une valeur moyenne de la taille des grains représentative de la poudre (bon échantillon statistique), environ 1000 grains ont étés comptés pour chaque type de poudre. À partir du détourage des grains sur les images MEB, des ellipses sont ajustées aux grains et leur grand-axe est gardé comme taille des particules (**Figure II.7**).
Les différentes tailles de grains mesurées pour chaque échantillon en fonction du temps de broyage colloïdal sont présentées dans le **Tableau II.2**.

Comme il est visible dans la **Figure II.7(c)**, une longue étape de broyage colloïdal (150minutes) est nécessaire pour obtenir des poudres dont la plupart des grains ont un diamètre inférieur au micromètre.
À partir des grands axes des ellipses ajustées sur grains détourés, on calcule une valeur moyenne que l'on considère comme la moyenne des diamètres des grains.

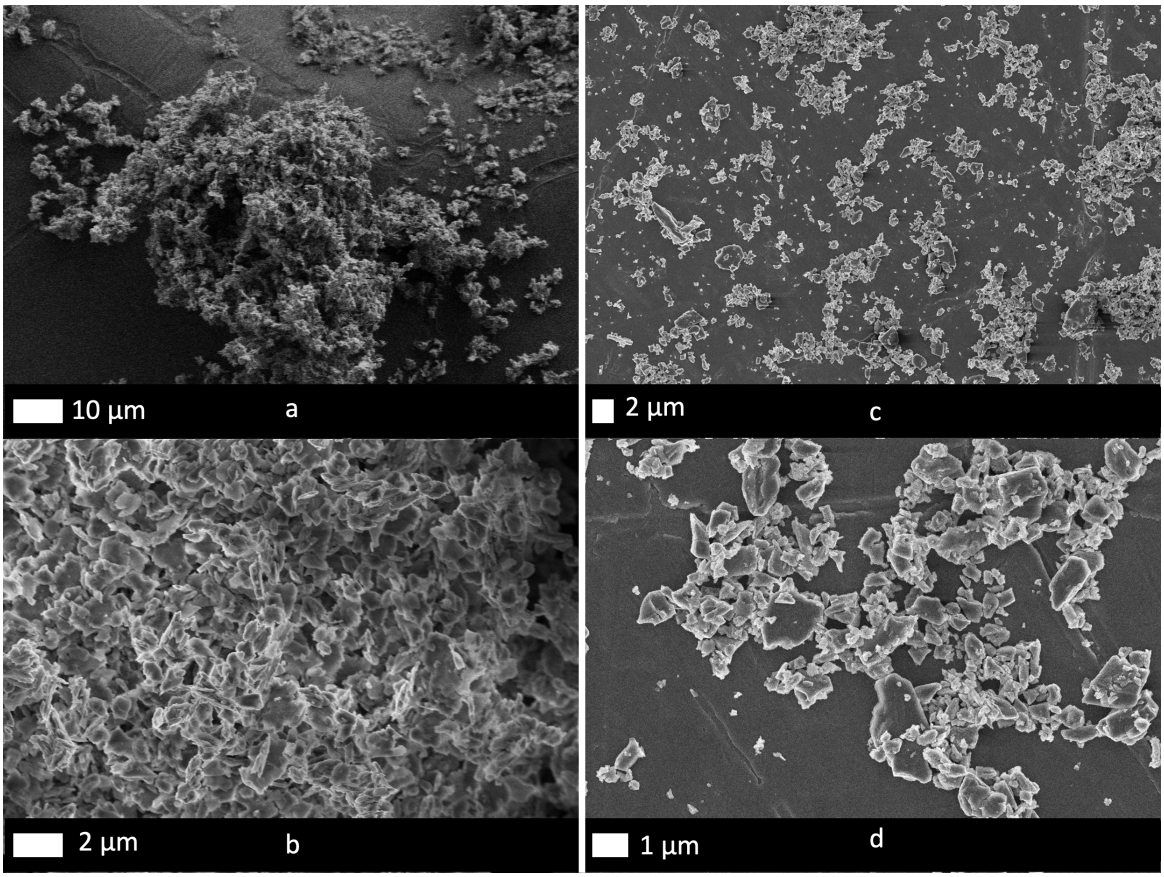

FIGURE II.6 – Images MEB des différentes préparations de dépôt de poudre sur les portes échantillons. **a** et **b** correspondent à une poudre de silice déposée sur une feuille de papier auquel on est venu prendre des grains à l'aide d'un scotch carbone disposé sur le porte échantillon. On constate qu'il est difficile de discerner individuellement les grains sur ces images, en raison de leur habitude à former des agrégats compacts dans la poudre. Les images **c** et **d** correspondent à une poudre d'olivine déposée avec une suspension de grains dans l'éthanol. Il est plus aisé de discerner chaque grain afin de les mesurer et les compter avec cette préparation.

Temps de broyage (min)	20	40	60	150
Olivine				
Diamètre moyen (μm)	1.47 ± 1.61	1.53 ± 1.51	0.69 ± 0.71	0.67 ± 0.47
Diamètre maximal(μm)	16.59	11.59	4.48	4.67
Pyroxène				
Diamètre moyen (μm)	-	-	-	0.41 ± 0.17
Diamètre maximal(μm)	-	-	-	2.28
Silice				
Diamètre moyen (μm)	1.50 ± 0.63	0.54 ± 0.46	0.32 ± 0.35	-
Diamètre maximal(μm)	4.87	2.08	2.39	-
Smectite				
Diamètre moyen (μm)	-	-	-	0.18
Diamètre maximal(μm)	-	-	-	1.15*
Sulfure de fer				
Diamètre moyen (μm)	-	-	-	0.30 ± 0.28
Diamètre maximal(μm)	-	-	-	2.75
Anthracite				
Diamètre moyen (μm)	-	-	-	0.35 ± 0.35
Diamètre maximal(μm)	-	-	-	3.84

TABLE II.2 – Tableau récapitulant les tailles de grain pour chaque échantillon en fonction du temps de broyage humide avec des billes de ZrO_2 de $0.5\,mm$ de diamètre. Ces valeurs de taille de grains correspondent à des valeurs moyennes des diamètres des grains dans les poudres produites.

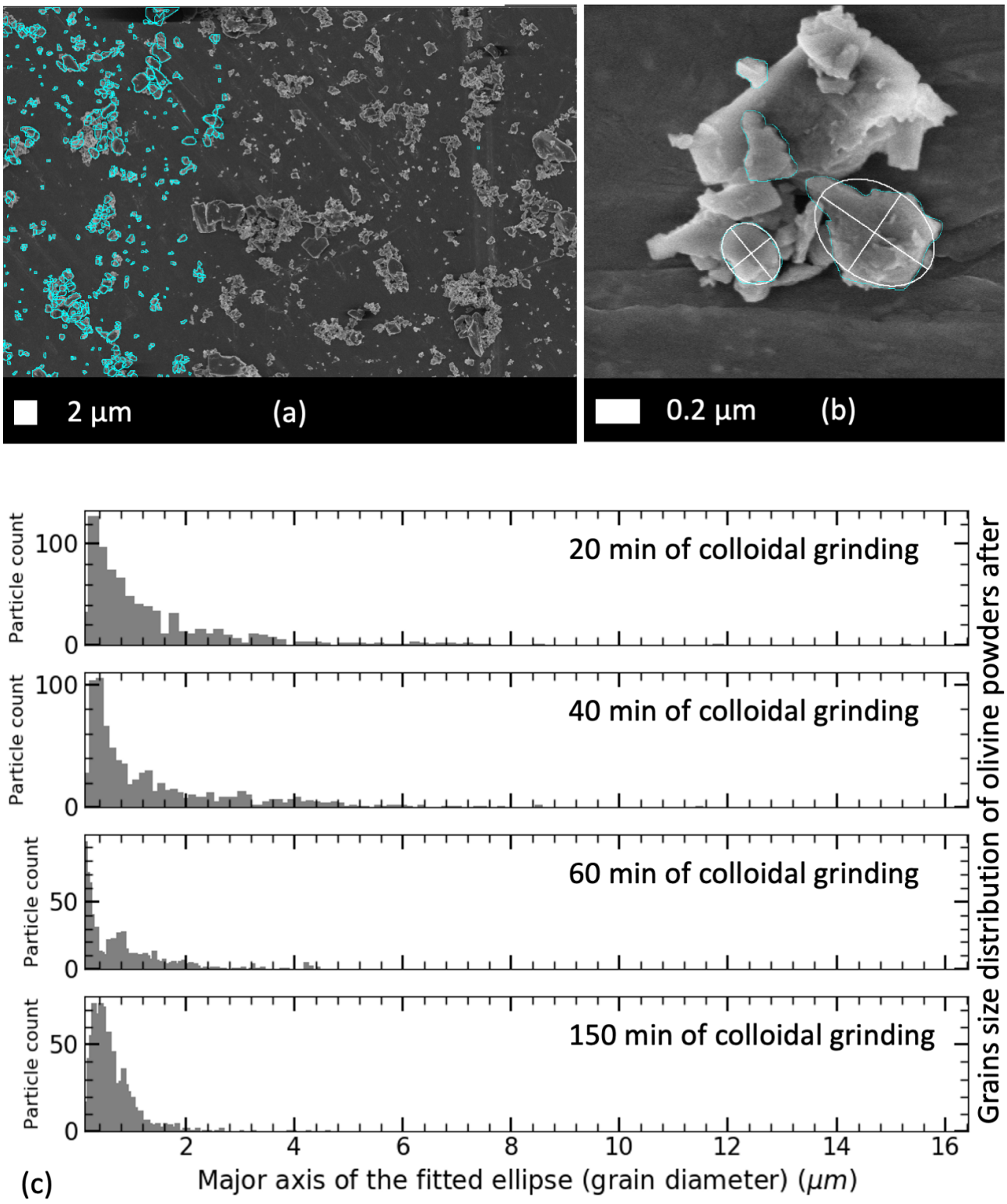

FIGURE II.7 – Exemple de caractérisation de la taille de grains pour l'olivine. Les grains sont détourés sur le logiciel ImageJ (**a**) afin d'ajuster des ellipses (**b**) pour déterminer la distribution de taille de grains dans la poudre (**c**).

II.2.3 Le broyage amorphise-t-il totalement les minéraux ?

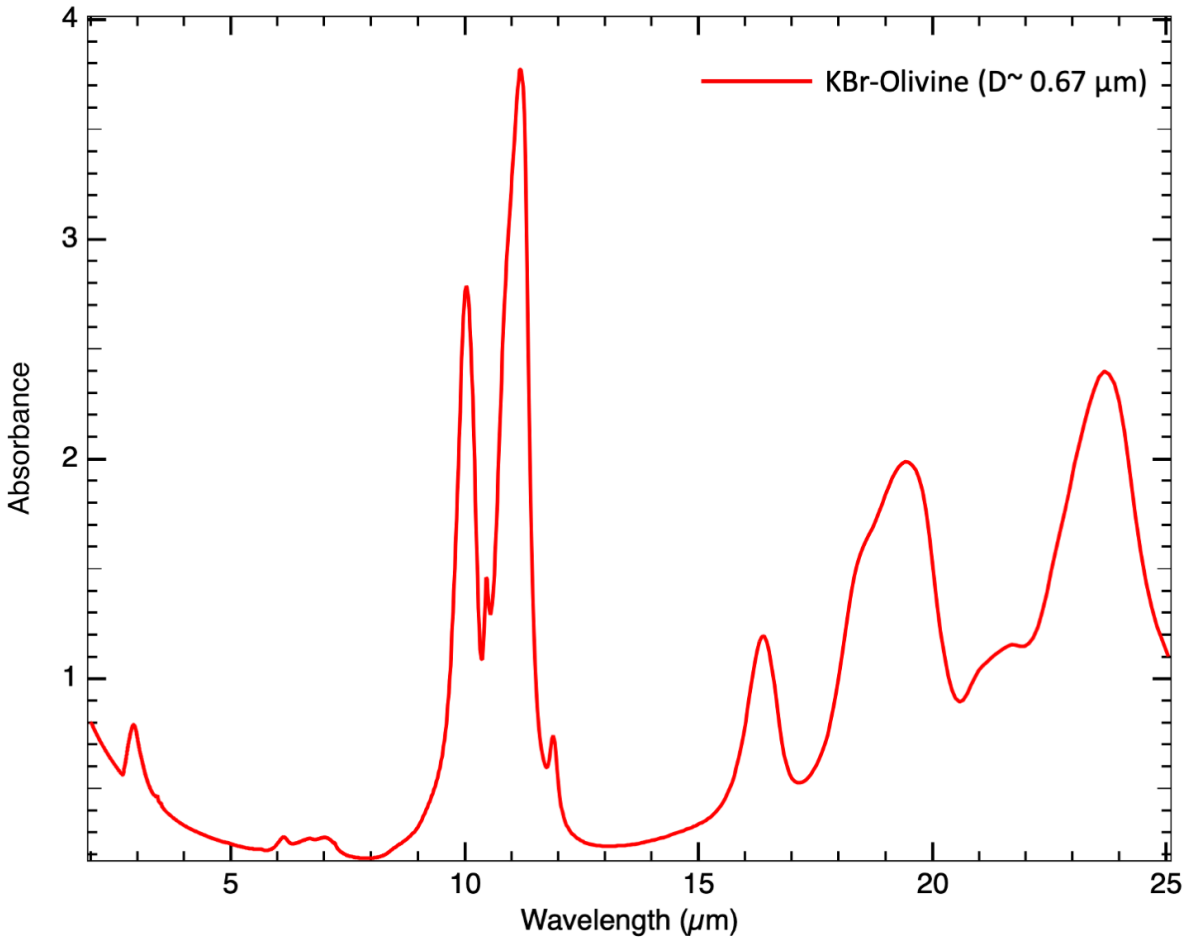

FIGURE II.8 – Mesure d'un spectre en transmission d'une pastille de KBr contenant de l'olivine ($D_{grains} \sim 0.67\,\mu m$). Le pic très marqué à $10\,\mu m$ indique que la fraction d'olivine amorphe est relativement basse. Dans le cas où l'olivine était devenue majoritairement amorphe, ce pic à $10\,\mu m$ aurait été bien moins marqué et bien plus large. On en déduit donc que les effets spectraux que l'on mesure ne sont pas dus à une amorphisation des matériaux.

Le broyage peut être une source d'amorphisation des minéraux. Afin de s'assurer que les effets spectraux que l'on observe sont du uniquement aux changements de taille de grains et non à une amorphisation totale des minéraux, nous avons réalisé un spectre en transmission d'une poudre d'olivine (2 broyages secs de 20 minutes puis broyage colloidal avec l'éthanol pendant 150 minutes) dans une pastille de bromure de potassium (KBr).
La **Figure II.8** présente ce spectre en transmission de pastille de KBr contenant de la poudre d'olivine hyperfine ($D_{grains} \sim 0.67\,\mu m$).
Le spectre montre un pic étroit très marqué à $10\,\mu m$ correspondant à une absorption caractéristique des silicates (vibration de la lisaison $Si-O$). Un pic aussi marqué dénote d'une fraction relativement faible d'amorphe dans l'olivine, en effet un pic plus large et plus faible aurait été la marque d'une olivine amorphe (déformations des liaisons $Si-O$ induisant un élargissement de la gamme de fréquence absorbée).
Cette mesure n'a pas vocation d'affirmer que le protocole de broyage ne crée pas d'amorphes dans les minéraux, mais de montrer que l'échantillon reste majoritairement cristallin et que les effets observés sont liés à la taille des grains.

II.3 Les analogues hyperporeux

Pour introduire de la porosité dans les échantillons, nous avons utilisé le protocole mis en place par *[Stephen Saunders et al., 1986]* et *[Poch et al., 2016]* pour créer des échantillons possédant une très grande porosité par sublimation de glace d'eau initialement mélangée aux poudres hyperfines.

II.3.1 Protocole de fabrication : la sublimation

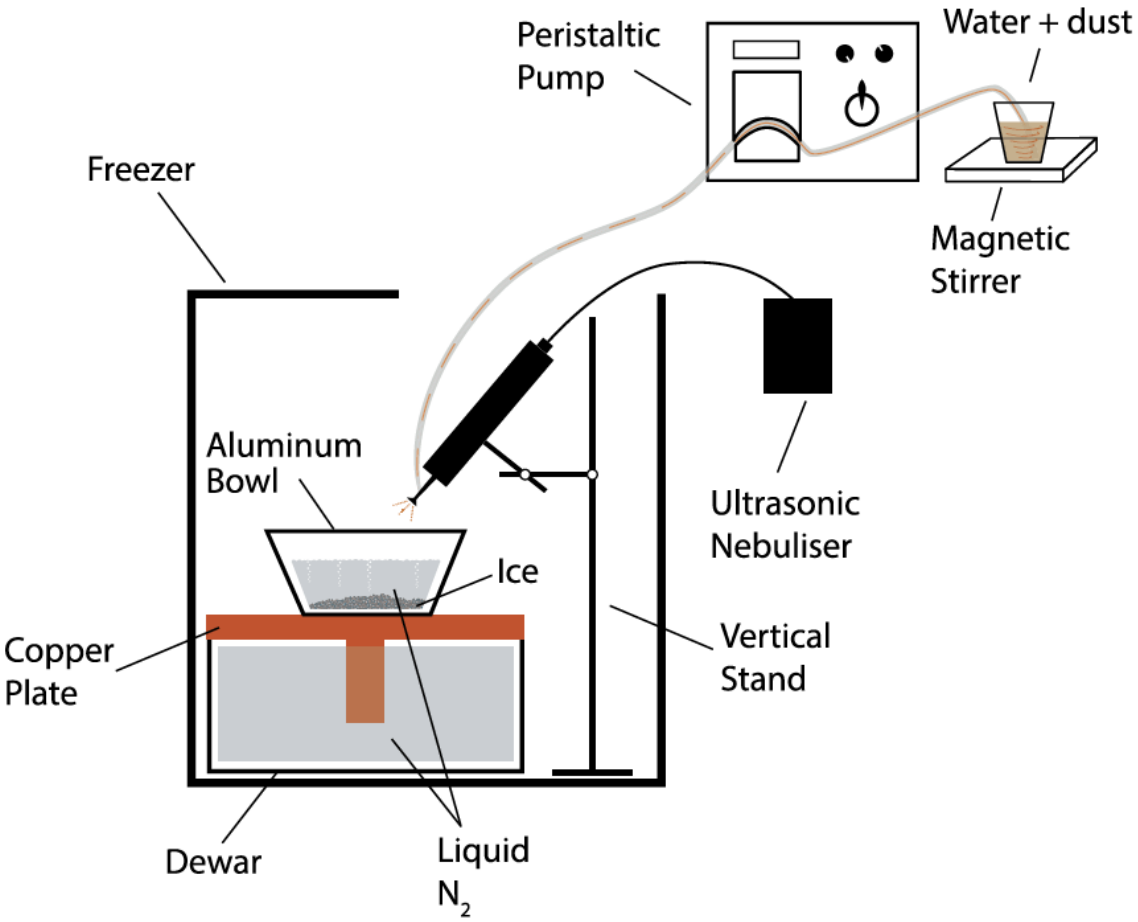

FIGURE II.9 – Schéma du montage SPIPA-B tiré de *[Pommerol et al., 2019]*. Les grains sont mis en suspension dans de l'eau ultra-pure grâce à un générateur à ultrason et une sonotrode. Le mélange est pompé et nebulisé dans de l'azote liquide où les gouttelettes vont geler instantanément pour creer des billes de glace de $67 \pm 30\,\mu m$.

Nous avons utilisé le protocole Setup for Production of Icy Analogues-B (SPIPA-B ; *[Poch et al., 2016]*) qui permet de fabriquer des particules de glaces mélangées à des composés organiques ou à mes minéraux ; dans l'optique de produire différents échantillons présentant une grande porosité dans le but d'obtenir une surface similaire en terme de texture à ce qu'on s'attend à retrouver sur les comètes. Cette méthode a pour avantage d'être similaire à la sublimation de glace mélangées à des grains de poussière qu'on suppose se passer sur les surfaces cométaires (*[Pommerol et al., 2015]*).

FIGURE II.10 – **(a)** Photographie de la pompe péristaltique au premier plan, amenant la suspension de poudre dans l'eau ultra-pure vers le générateur à ultrason au deuxième plan grâce à un tube. **(b)** Gros plan sur le générateur à ultrason équipé du nébulisateur dans le congélateur, créant les gouttelettes de suspension au-dessus d'un bol remplit d'azote liquide.

Cette technique consiste à créer dans un bécher une suspension de poudre hyperfine dans de l'eau ultra-pure sous agitation magnétique, grâce à un support magnétique et un bâtonnet aimanté ; et ultra-sonique, à l'aide d'une sonotrode (S26d18S) fixée sur le générateur d'ultrasons Hielscher 200Sr (**Figure II.9**) pour briser les agrégats de grains présents dans la poudre. La suspension est ensuite pompée grâce à une pompe péristaltique et nébulisée dans un bol rempli d'azote liquide afin de geler les gouttelettes du mélange eau/grains hyperfins, afin de former des billes de glace d'un diamètre de $67 \pm 30\,\mu m$ (**Figure II.10**). Pendant le pompage, la suspension est maintenue sous agitation magnétique à l'aide de l'agitateur magnétique et du barreau aimanté pour éviter une sédimentation des grains dans le bécher, afin de garder une concentration de grains homogène dans la glace tout au long de sa production.

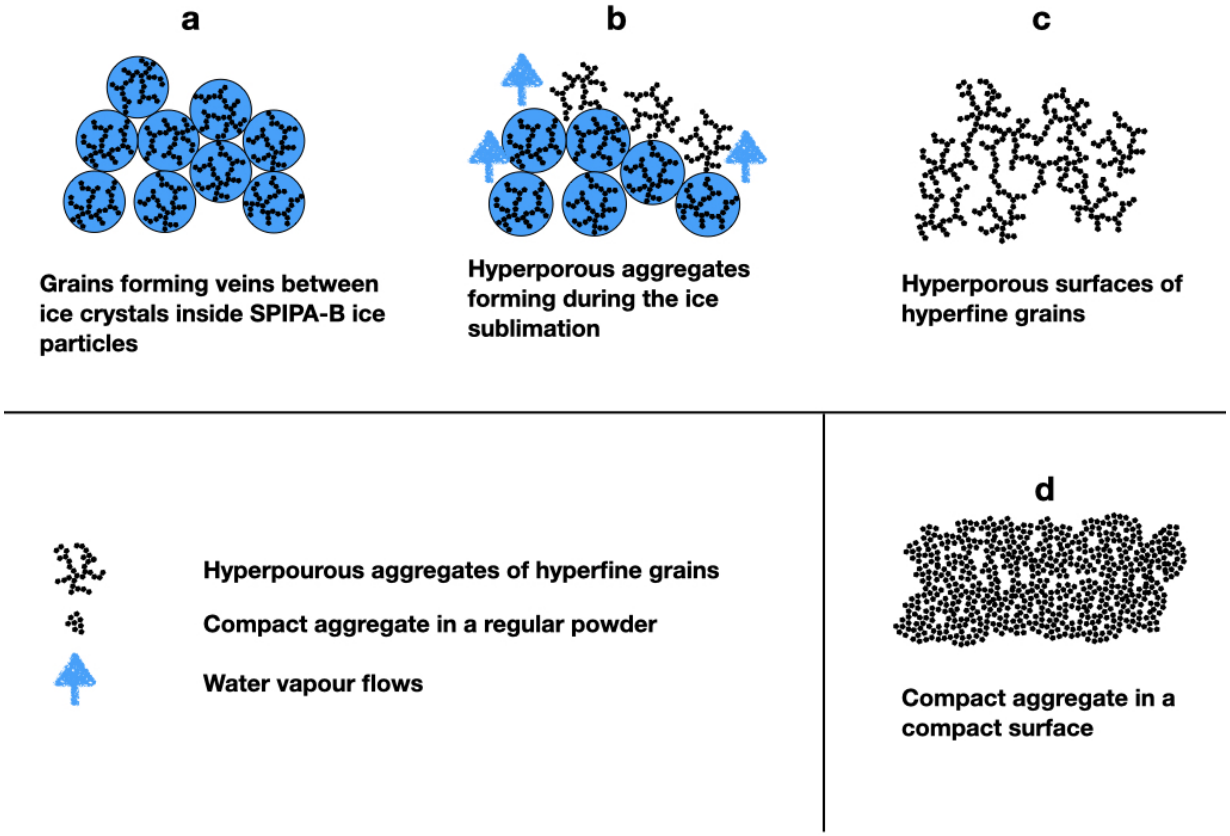

FIGURE II.11 – Schéma représentant les filaments de grains formés entre les cristaux lors du gel des gouttelettes dans l'azote liquide en **a**, l'étape de sublimation pendant laquelle les filaments de grains se libèrent peu à peu de la glace en **b**, le résultat final de la sublimation en **c**, ainsi qu'un schéma d'une poudre compacte composée d'agrégats en **d** pour comparaison.

Lors du gel, les grains vont se retrouver emprisonnés entre les cristaux de glace et vont former des réseaux de filaments (**Figure II.11a**).
Le bol d'azote liquide et de glace est ensuite laissé dans un congélateur à $240\,K$ jusqu'à évaporation totale de l'azote. Une fois la glace libre de tout azote liquide, elle est tamisée ($400\,\mu m$) au-dessus du porte-échantillon afin de remplir délicatement ce-dernier de glace sans la compresser.
Par la suite, le porte échantillon est placé dans la cellule réfrigérante CarboN-IR (voir Chapitre III) sous vide poussé ($173\,K$; $10^{-7}\,mbar$) où la glace se sublime lentement.
La sublimation s'opère sur plusieurs jours. Pendant tout ce temps, il est possible de suivre l'avancement grâce à l'observation de l'échantillon à l'oeil (**Figure II.12**), mais également par l'évolution des spectres mesurés tout au long de la sublimation (**Figure II.13**).

Lors de la sublimation les cristaux de glace d'eau se subliment, libérant les grains progressivement (**Figure II.11b**). Ceux-ci peuvent garder l'organisation qu'ils avaient dans les gouttelettes de glace, gardant ainsi la forme de réseaux de filaments de grains. La vapeur d'eau provenant de la sublimation de la glace, met en mouvement les grains et réorganise plus ou moins l'échantillon en creusant des tunnels dans celui-ci en s'échappant (**Figure II.11b**). On peut ainsi observer une certaine activité dans l'échantillon notamment vers la fin de la sublimation, lorsque les agrégats très poreux et extrêmement légers, libres de toute glace, sont mis en mouvement par le flux de vapeur (voir **Figure II.12**).
On observe au fil de la sublimation que l'échantillon a tendance à s'affaisser dans le porte-échantillon avec la disparition de la glace.

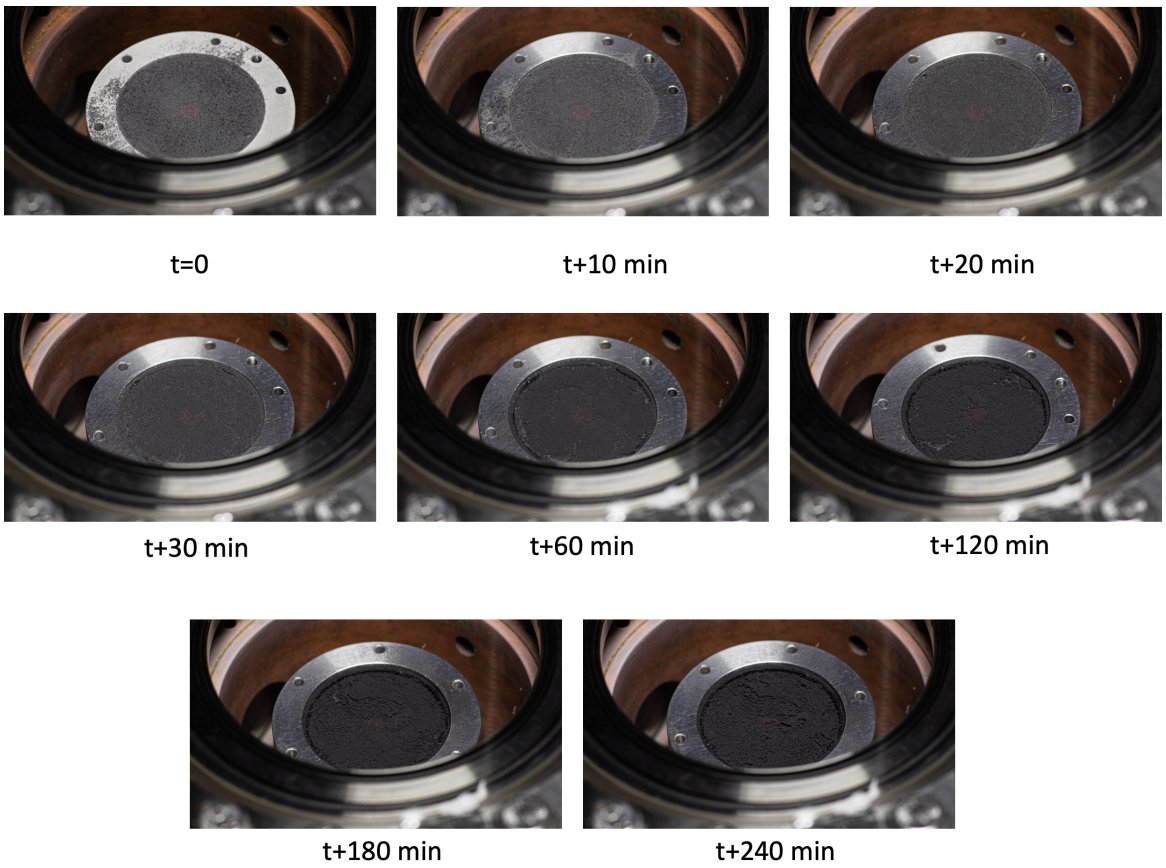

FIGURE II.12 – Ces images proviennent de la fabrication d'un résidu de sublimation d'un mélange d'olivine (73 *vol*%) et de sulfure de fer (27 *vol*%). Elles permettent de suivre l'évolution de la surface de l'échantillon avec les flux de vapeur d'eau qui se dégagent. Les clichés ont été pris en tout sur les 4 premières heures de la sublimation.

Le suivi de la sublimation par la mesure de spectres donne également une idée de l'avancement de l'expérience. On peut envisager de retirer l'échantillon de la cellule lorsque l'on n'observe plus d'activité à la surface de l'échantillon (advection des agrégats mis en mouvement par le flux de vapeur d'eau s'échappant de l'échantillon). Il est ensuite ramené lentement à température ambiante dans une atmosphère d'azote en dehors de la cellule (pour éviter la formation de glace d'eau à partir de l'humidité atmosphérique et ainsi préserver sa fragile porosité), avant de pouvoir être stocké dans une armoire dessicante, caractérisé au MEB et utilisé pour faire d'autres mesures.

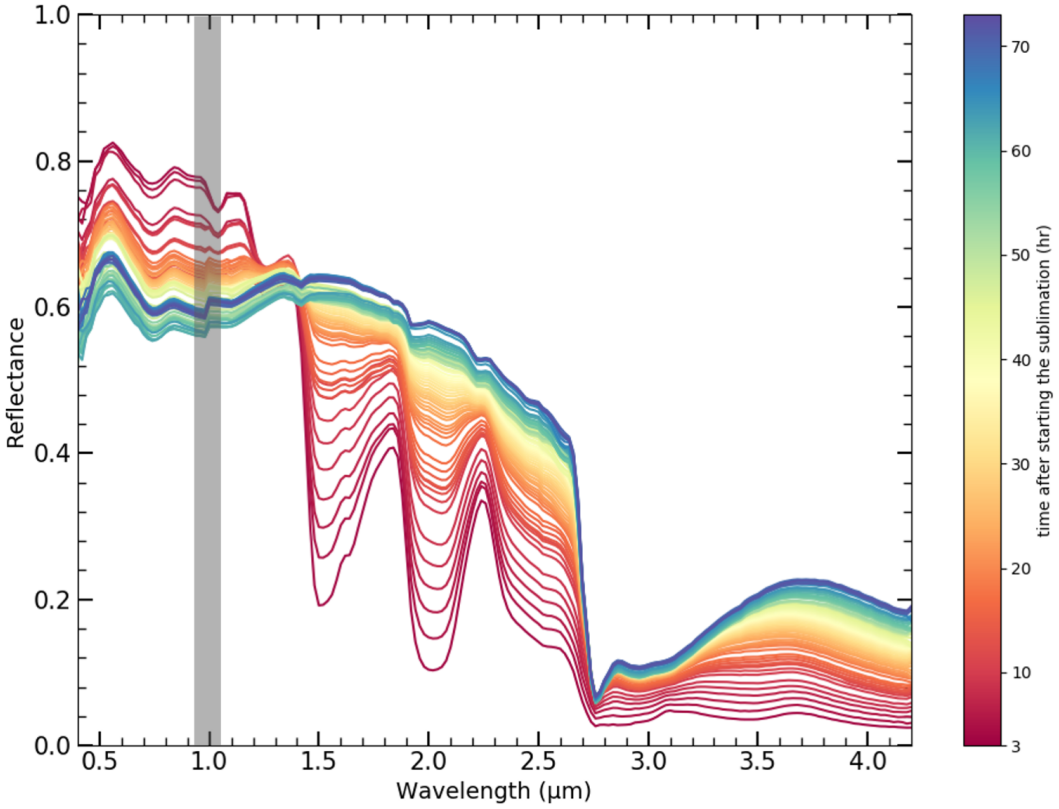

FIGURE II.13 – Evolution des spectres mesurés tout au long de la sublimation de la glace lors de la fabrication d'un analogue hyperporeux de smectite, à raison d'un spectre toute les heures. Lorsque la bande à 2.8 μm ne connaît plus de variation, on peut décider d'arrêter l'expérience si la surface n'est plus en activité. On observe ici que la bande ne varie quasiment plus à partir de 70h d'expérience. La zone grisée est centrée sur la longueur d'onde associée au changement de détecteur dans le spectromètre. Avec l'évolution de la surface et ses changement de niveau dans le porte-échantillon, il se forme des artefacts de mesures (décrochements) que l'on corrige par un simple raccord des deux parties du spectre.

On appelle alors ces échantillons hyperporeux les **résidus de sublimation**.
Une nouvelle technique a été initiée afin de préserver la texture de surface de l'échantillon. Afin de récupérer l'échantillon dans sa totalité tout en gardant son aspect de surface, une boîte de Petri en plastique recouverte d'un scotch aluminium noir est insérée dans le porte-échantillon avant le dépôt de la glace. Le scotch aluminium permet d'assurer une meilleure conduction thermique que le plastique pour thermaliser l'échantillon, mais il a aussi l'avantage d'être très absorbant et il minimise ainsi son influence (et celui du porte-échantillon ou de la boîte de Petri) sur la mesure des spectres lorsque les échantillons sont très diffusants (très clairs).
Après la sublimation, c'est cette boîte de Petri qui est récupérée et stockée, ce qui évite à l'expérimentateur de détruire la texture de l'analogue en le ramassant avec une spatule pour le stocker dans un pilulier.

II.3.2 Caractérisation des résidus de sublimation

Les résidus de sublimation ont été observés de nombreuses fois au Microscope Électronique à Balayage (MEB) du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) mais également au microscope optique installé à l'IPAG.

Ces observations ont permis de révéler la très haute porosité et la structure fine des résidus de sublimation.

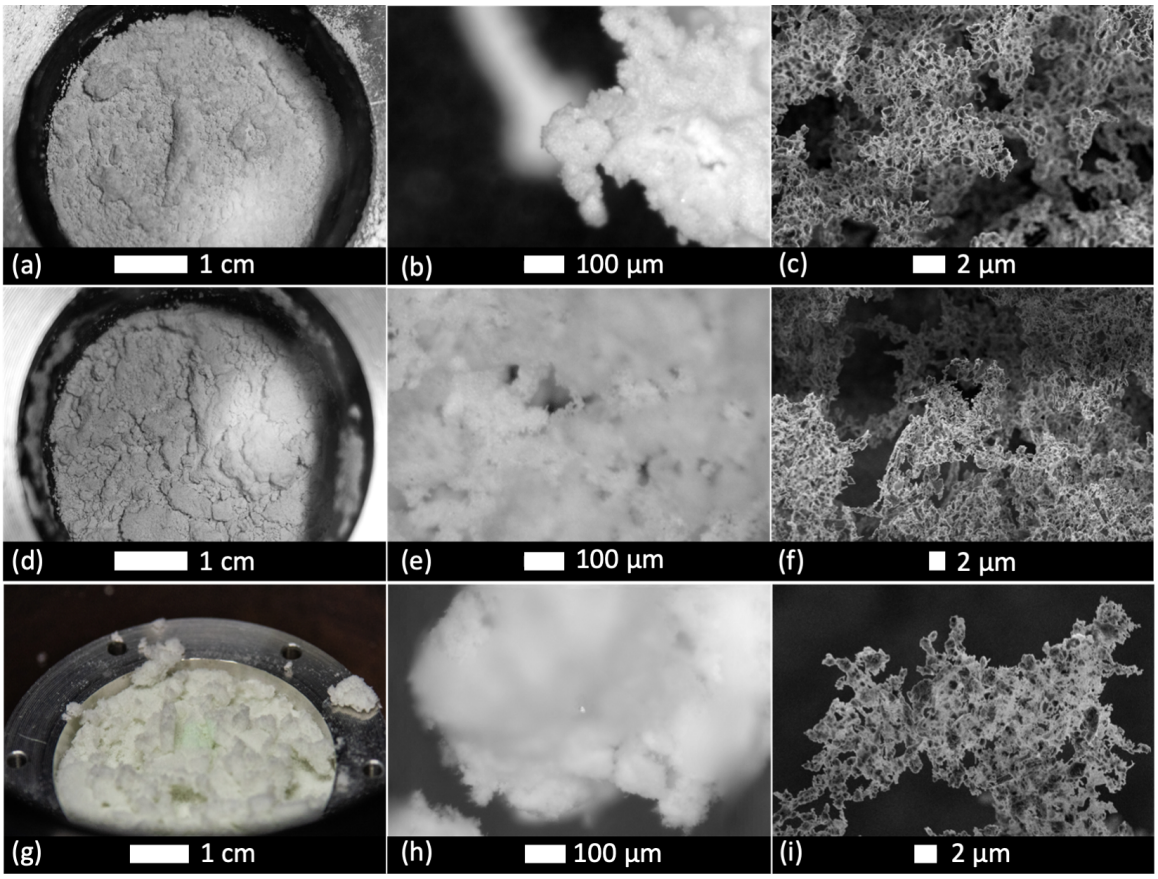

FIGURE II.14 – Images des résidus de sublimation d'olivine (**(a)**,**(b)**,**(c)**), de pyroxène (**(d)**,**(e)**,**(f)**) et de smectite (**(g)**,**(h)**,**(i)**) prises à différentes échelles avec différents appareils. Les photos **(a)**, **(d)**, **(g)** prises à l'aide d'un simple appareil photo montrent les résidus de sublimation tels que l'on peut les voir à l'oeil nu. Ils présentent une surface accidentée et une texture mousseuse, révélant parfois "l'activité explosive" du processus de sublimation **(g)**. Les images **(b)**, **(e)** et **(h)** obtenues avec le microscope optique de l'IPAG permettent d'entrevoir l'aspect cotonneux des agrégats hyperporeux dans le résidu de sublimation. Les images obtenues au MEB du CMTC (**(c)**,**(f)**,**(i)**) montrent la structure fine des résidus de sublimation : des filaments de grains en contact parfois ponctuel. On y observe également la macro-porosité entre les agrégats dans les échantillons, et la micro-porosité dans les agrégats entre les grains.

La cohésion des résidus de sublimation est probablement assurée par les interactions électrostatiques entre grains, limitant ainsi la fabrication des résidus aux grains hyperfins, très légers, puisqu'en utilisant des grains plus gros ($> 50\,\mu m$) la gravité est plus forte que les forces de cohésion entre les grains, et les résidus s'effondrent sur eux-mêmes, reformant une poudre compacte.

Pour mesurer la porosité des résidus de sublimation, la méthode la plus simple à mettre en place et la plus rapide, et celle qui fut retenue, fut de mesurer la hauteur du résidu de sublimation dans le porte-échantillon pour connaître le volume occupé par le résidu de sublimation V_{residu}. En connaissant la masse totale de grains m_{grains} qui a été utilisée pour l'expérience et leur masse volumique ρ_{grains}, il est possible d'avoir une bonne estimation de la porosité Φ :

$$\Phi = \frac{V_{pores}}{V_{residu}} = \frac{V_{residu} - V_{grains}}{V_{residu}} = 1 - \frac{\frac{m_{grains}}{\rho_{grains}}}{V_{residu}} \tag{II.1}$$

Les valeurs de porosité estimées avec cette méthode sont de l'ordre de 99 %. Cela reste cependant une estimation grossière de la porosité, puisque pour déterminer le volume du résidu de sublimation, on mesure simplement la hauteur de ce dernier dans la boîte de Petri, mais en raison de sa surface accidentée, obtenir une mesure précise est compliqué.

Une fois les analogues (grains hyperfins, et résidus de sublimation) obtenus, nous avons mesuré les spectres de ces échantillons pour déterminer l'influence de la taille de grains, et les effets qu'engendre une telle séparation entre les grains sur les observations spectroscopiques dans le Vis-NIR et le MIR dans l'espoir de mieux comprendre les observations de Petits Corps et améliorer les connaissances sur.

Composition (grains hyperfins)	**Concentration(s)**	**Date de fabrication**	**Porosité**
Smectite	$100\,vol\%$	4/02/2019	$\sim 99\,\%$
Silice	$100\,vol\%$	25/02/2019	–
Olivine-PSOC	$30-70\,vol\%$	1/03/2019	$\sim 96\,\%$
Olivine-Smectite	$66-34\,vol\%$	4/03/2019	$\sim 95\,\%$
Smectite-PSOC1532	$91-9\,vol\%$	8/03/2019	$\sim 98.8\,\%$
Olivine	$100\,\%$	11/06/2019	$\sim 99\,\%$
Olivine-FeS	$73-37\,vol\%$	5/12/2019	$\sim 98\,\%$
Pyroxene	$100\,vol\%$	13/01/2020	$\sim$ %
Olivine-Pyroxene	$65-35\,vol\%$	16/01/2020	$\sim$ %
FeS	$100\,\%$	16/06/2020	$\sim$ %
Olivine-FeS	$90-10\,vol\%$	18/06/2020	–

TABLE II.3 – Tableau présentant les différents résidus de sublimation hyperporeux synthétisés et leurs caractéristiques.

II.4 Mélanges de différents matériaux

Pour étudier la propagation de la lumières dans des milieux non composés d'un seul type matériau, nous avons fabriqué des mélanges de deux ou plusieurs poudres. Les mélanges sont faits dans des proportions volumiques, pour des raisons pratiques de modélisation par la suite. Raisonner en terme de volume occupé par un échantillon est plus représentatif pour évaluer les interactions de photon avec celui-ci que de raisonner en terme de rapport de masses, car ceux-ci interagissent avec les grains en fonction du volume qu'ils occupent. Les différents volumes de poudre sont calculés à partir des masses volumiques des échantillons. Les masses volumiques de la plupart des matériaux utilisés ont étés mesurées à l'aide d'un pycnomètre à Berne.

Le mélanges des matériaux peut ensuite se faire de plusieurs manières. Nous avons réalisé des mélanges intimes de poudres hyperfines pendant les étapes de broyages colloïdaux. La mise en mouvement des poudres par les billes de $500\,\mu m$ dans une suspension d'éthanol assure un bon brassage des matériaux. Cette manière de mélanger les échantillons tend également à briser les agrégats composés du même matériaux dans les poudres. Cependant, cette méthode n'est pas idéale pour les mélanges qui s'oxydent rapidement, en particulier pour ceux comprenant du sulfure de fer ou de l'anthracite. En effet, comme il est nécessaire de laisser l'éthanol s'évaporer à la suite du broyage colloïdal, ce qui peut prendre plusieurs heures, les matériaux ont le temps de s'oxyder. Il n'est également pas possible de centrifuger la suspension et d'utiliser l'évaporateur à froid, car la centrifugation peut séparer les deux matériaux en fonction de leur masse volumique,

où de la taille des grains. Dans le cas où le mélange contient des tholins, utiliser le broyage n'est pas possible possible puisque ceux-ci peuvent se dissoudre dans l'éthanol, et parce que le broyage pourrait briser les sphères de tholins. Il en va de même avec le PSOC 1532. Comme il comporte une phase soluble dans l'éthanol, on ne peut pas le mélanger avec d'autres matériaux ; lors de l'évaportation de l'éthanol, on aurait alors une sédimentation de la phase non soluble dans l'éthanol du PSOC et de l'autre matériaux, puis avec l'évaporation de l'éthanol, précipitation progressive de la phase soluble du PSOC, ce qui conduit ainsi à séparer les matériaux qu'on souhaitait mélanger.
En outre, dans le cas où l'on souhaite mélanger deux poudres comprenant des tailles de grains différentes, cette méthode de mélanges pendant les broyages n'est pas adaptée. Elle risquerait d'homogénéiser les tailles de grains dans la poudres.

La solution à ces différents problèmes consiste à faire un mélange à sec des poudres dans un mortier. Les différents volumes de poudres sont placés successivement dans le mortier, et le mélange est fait manuellement avec le pilon pendant 10 minutes.

Les images MEB (**Figure II.15**) ont permis de qualifier les mélanges afin de faciliter l'interprétation des mesures spectroscopiques.
Ces images on étés obtenues en étudiant les électrons rétro-diffusés. Cette méthode permet de visualiser les différences de numéro atomique dans les surfaces. Lorsque le faisceau éclaire une surface, une partie des électrons est rétro-diffusée vers le détecteur par interaction avec les noyaux des atomes de la surfaces. Ils sont ainsi sensibles au numéro atomique du noyau, plus un noyau est "lourd" plus il rétro-diffuse d'électrons. De cette manière peut distinguer dans une surface les zones ayant des masses atomiques moyennes différentes, en étudiant le nombre d'électrons captés. Ainsi dans le cas où deux minéraux présentent une masse atomique moyenne différente, le minéral le plus "lourd" apparaîtra plus brillant.
Ici on observe un mélange d'olivine ($(Mg, Fe)_2SiO_4$) et de sulfure de fer (FeS). Le numéro atomique moyen pour un minéral Z_m se définit par $Z_m = \frac{\sum_i Z_i}{N}$ où Z_i est le numéro atomique de chaque noyau des atomes du minéral et N le nombres d'atomes du minéral. Ainsi pour l'olivine on trouve un numéro atomique moyen $Z_m = \frac{(0.95*Z_{Mg}+0.05*Z_{Fe})*2+Z_{Si}+Z_O*4}{2+1+4} = 10.2$ et pour le FeS $Z_m = \frac{Z_{Fe}+Z_S}{2} = 21$. Dans nos images, c'est donc le sulfure de fer qui apparaît plus brillant.

Les images montrent que les grains de FeS sont bien répartis dans la poudre et ne forment pas d'agglomérats dans l'olivine. On peut donc estimer que les mélanges sont homogènes.

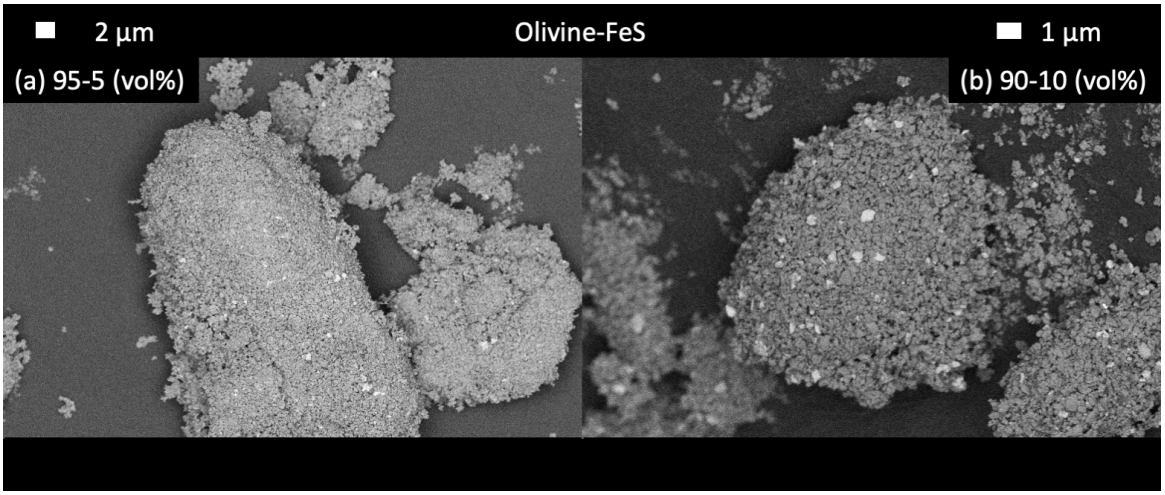

FIGURE II.15 – Images MEB illustrant différents mélanges volumiques d'olivine et de sulfure de fer dans différentes proportions : **(a)** 95 *vol*% d'olivine et 5 *vol*% de sulfure de fer ; **(b)** 90 *vol*% d'olivine et 10 *vol*% de sulfure de fer. Les différentes expèces sont mises en évidence en étudiant les électrons rétrodiffusés avec le microscope ; cela permet de visualiser les différences de masses atomique entre différents minéraux. Dans notre cas, le FeS possède un numéro atomique moyen plus grand que l'olivine ; il apparaît donc plus brillant sur les images. On constate que les grains de FeS sont bien disséminés dans l'olivine et ne forme pas de larges groupements, assurant un mélange homogène.

Chapitre III

Les instruments de mesures de spectroscopie en réflectance et en émission

III.1 En réflectance

Mesure en réflectance dans le visible et proche infrarouge

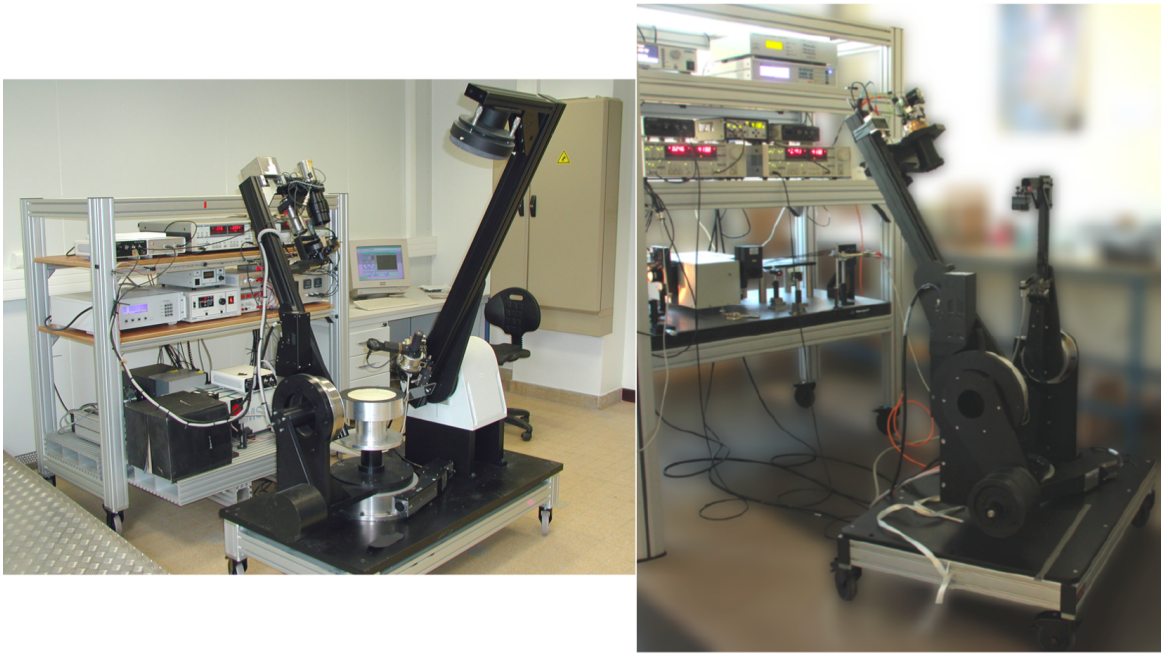

FIGURE III.1 – Photographies des deux spectrophotomètres de l'IPAG : SHINE **(a)** et SHADOWS **(b)**. Ces deux instruments ont la particularité de pouvoir quantifier le flux de lumière réfléchi par une surface selon plusieurs géométries.

Pour ces travaux de recherche, nous avons réalisé les mesures de réflectance bidirectionnelle dans le Vis-NIR sur nos échantillons à l'IPAG sur les deux spectrophotomètres du laboratoire

SHINE (SpectropHotometer with variable INcidence and Emergence ; *[Brissaud et al., 2004]*) et SHADOWS (Spectrophotometer with cHanging Angles for the Detection Of Weak Signals ; *[Potin et al., 2018]*) visibles sur la **Figure III.1**.
Les deux spectromètres possèdent deux bras : l'un permettant d'éclairer l'échantillon étudié avec un rayonnement monochromatique avec une incidence choisie, et l'autre permettant de capter la lumière réfléchie par la surface dans une direction donnée.

Les deux spectrophotomètres se composent en deux parties : la table optique et la partie goniomètre (voir **Figure III.2**).
La table optique rassemble les composants dédiés à la production du rayonnement monochromatique. On y trouve une lampe halogène dont la lumière focalisée est dispersée par les réseaux d'un monochromateur puis filtrée pour obtenir le rayonnement monochromatique. Ce rayonnement est transmis par des fibres optiques jusqu'à la partie goniomètre des instruments. Il est transmis au bras d'éclairement, où il est soit collimaté sur la surface par un miroir parabolique (fonctionnement original de SHINE ; *[Brissaud et al., 2004]*) pour éclairer une large surface, soit focalisé sur l'échantillon par un petit miroir sphérique placé plus proche des fibres, dans le but d'obtenir un signal plus intense (mode Gognito sur SHINE et fonctionnement normal de SHADOWS ; *[Potin et al., 2018]*).
La taille des tâches d'éclairement des deux spectrogoniomètres sont de $7\,mm$ et $5.2\,mm$ de diamètre respectivement pour SHINE-Gognito et SHADOWS. Dans le cas de SHINE dans son mode fonctionnement originel, la tâche fait $200\,mm$ de diamètre (*[Brissaud et al., 2004]*). Pour SHADOWS, il est possible d'utiliser des caches permettant de ne laisser passer la lumière que d'une des fibres, réduisant ainsi la tâche d'éclairement de $5.2\,mm$ de diamètre jusqu'à un ovale de $1.73 \times 1.32\,mm$ en utilisant un sténopé de $500\,\mu m$ de diamètre (*[Potin et al., 2018]*).
Pour l'étude des poudres hyperfines et des résidus de sublimation, seul le mode SHINE-Gognito/ SHADOWS avec une tâche d'éclairement de $7\,mm$ ou $5.2\,mm$ respectivement a été utilisé.

L'intensité de la lumière réfléchie est quantifiée par deux détecteurs fixés sur le bras d'observation : un détecteur silicium pour la partie visible (pouvant observer le signal entre 0.18 et $1.2\,\mu m$; *[Brissaud et al., 2004]*) et un détecteur InSb pour le proche infrarouge (dont l'intervalle de mesure se situe entre 0.8 et $5.2\,\mu m$; *[Brissaud et al., 2004]*).
Les deux instruments permettent la mesure de spectre en réflectance sur une grande gamme spectrale $[0.35, 5.2]\,\mu m$ mais pour des raisons de rapport signal/bruit, en particulier pour SHINE, les mesures sont faites entre 0.4 et $4.2\,\mu m$.

Comme précisé dans la partie de spectroscopie du chapitre introductif, la réflectance est le rapport entre le flux réfléchis par une surface et le flux incident à cette surface. Lors de la mesure, le flux réfléchis par la surface et observé par les détecteurs est comparé à celui mesuré au préalable dans les mêmes conditions d'observations (géométrie, puissance d'éclairement, humidité) d'une surface de référence, considérée comme réflecteur lambertien parfait (surface diffusant de la lumière de manière isotrope ; voir Chapitre I). Le calcul se fait comme définit dans *[Potin et al., 2018]* :

$$R_{sample}(\lambda, \theta_i, \theta_e, \theta_a) = \frac{S_{sample}(\lambda, \theta_i, \theta_e, \theta_a)}{S_{reference}(\lambda, 0^o, 30^o, 0^o) cos(\theta_e)} R_{reference}(\lambda, 0^o, 30^o, 0^o) \tag{III.1}$$

avec $R_{sample}(\lambda, \theta_i, \theta_e, \theta_a)$ la réflectance bidirectionnelle à la longueur d'onde λ, éclairé à θ_i d'incidence, observé à θ_e, à l'azimut θ_a ; $S_{sample}(\lambda, \theta_i, \theta_e, \theta_a)$ est le signal mesuré par les détecteurs à $\lambda, \theta_i, \theta_e$ et θ_a de l'échantillon ; $S_{reference}(\lambda, \theta_i, \theta_e, \theta_a)$ le signal mesuré à $\lambda, \theta_i, \theta_e$ et θ_a pour la surface de référence et $R_{reference}(\lambda, 0^o, 30^o, 0^o)$ la réflectance calibrée de la surface de référence à $\lambda, \theta_i = 0^o, \theta_e = 30^o$ et $\theta_a = 0^o$.

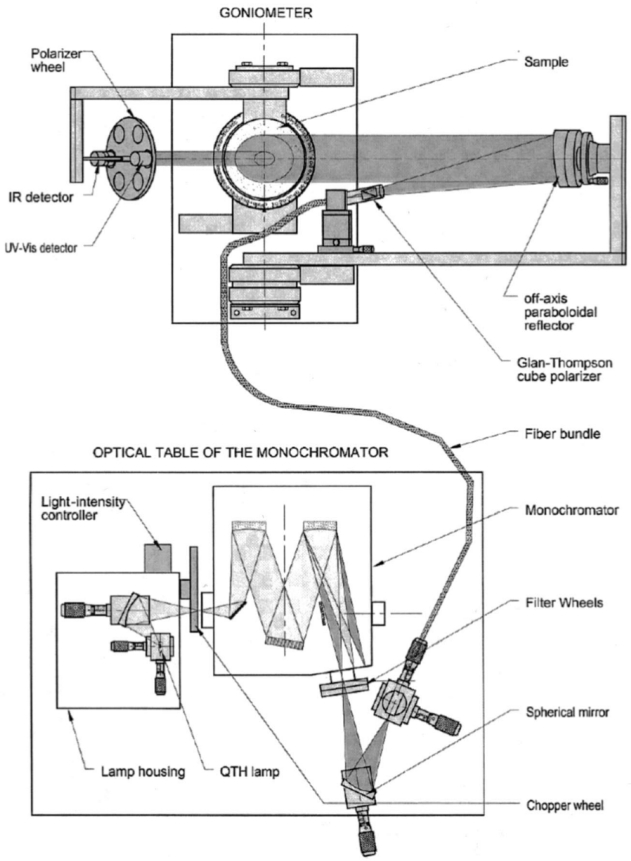

FIGURE III.2 – Schéma de SHINE illustrant les deux parties des spectrophotomètres provenant de *[Brissaud et al., 2004]*. La table optique a pour objectif de créer un rayonnement monochromatique. La partie goniomètre vise à éclairer l'échantillon via le bras d'éclairement et à récolter la lumière réfléchie grâce aux deux détecteurs sur le bras d'observation, selon plusieurs géométries d'observation (angle d'incidence et d'observation).

Ces surfaces de références sont un Spectralon® (entre 0.4 et 2.0 μm) et un InfraGold®(entre 2.0 et 4.2 μm).

Afin de pouvoir discerner les effets de la taille des grains et de la texture des surfaces sur les propriétés spectrales, chaque mesure a été réalisée sous la même géométrie d'éclairement et d'observation :

— l'éclairement est normal par rapport à la surface (0^o),
— l'observation se fait selon un angle de 30^o par rapport à la normale de la surface, et à un azimut de 0^o.

L'avantage de ces appareils est de pouvoir quantifier la photométrie d'un échantillon sur une large gamme de longueur d'onde, mais aussi dans un grand panel de géométrie d'observation, afin d'extraire la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF, voir chapitre I) d'une surface, c'est-à-dire l'intensité lumineuse réfléchie dans chaque direction dans l'hémisphère supérieure.

Un logiciel de pilotage des spectrophotomètres développé dans *[Potin et al., 2018]*, permet de lancer les mesures de spectres. Le programme permet de régler la géométrie d'observation du goniomètre et les paramètres associés au monochromateur (gamme spectrale, échantillonage, ouverture des fentes). Il calcule la réflectance à partir du signal mesuré sur l'échantillon et de celui de la surface de référence.

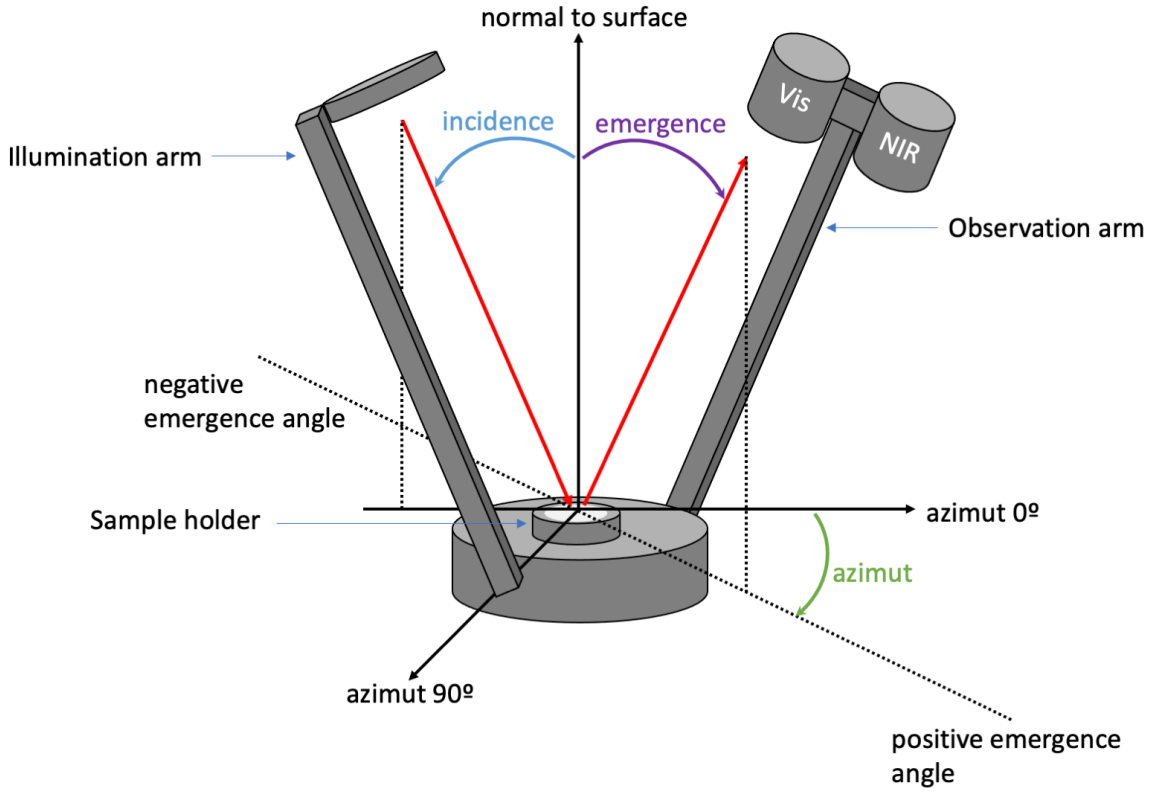

FIGURE III.3 – Illustration des différents angles définissant les géométries d'observation des goniomètres.

Il permet également de planifier les mesures dans le temps en les lançant à intervalle régulier ou bien en fonction de l'heure. En raison des performances des monochromateur une mesure sur SHINE dure en moyenne 45 min et sur SHADOWS 35 min, pour 191 longueurs d'ondes observées entre 0.4 et 4.2 μm tout les 0.02 μm.

La cellule environnementale Carbon-IR

Dans le cas où la mesure doit se faire sous vide ou à basse température (dans le cas des résidus de sublimation notamment, voir Chapitre II), la cellule Carbon-IR (*[Grisolle et al., 2014]*) est utilisée. Elle est composée de deux chambres cylindriques imbriquées, pouvant être séparées par une vitre de saphir (**Figure III.4**). L'avantage de la double chambre est la possibilité de pressuriser la cellule interne pour la production de glace, alors que la chambre externe est placée sous vide, configuration qui ne fut pas pertinente pour la production des résidus de sublimation. Cette cellule dispose d'un cryostat relié directement à la cellule interne, permettant de régler la température de la cellule entre 40 K et 300 K.
Comme indiqué dans le chapitre précédent, pour la fabrication de nos résidus de sublimation, la température de la cellule est réglée sur 173 K et la pression est maintenue sous 10^{-6} $mbar$, et la chambre interne n'est pas isolée.
Cependant, en raison de la présence de la fenêtre de saphir entre la source de lumière et l'échantillon dans ce cas, les mesures sont ensuite corrigées de la contribution des réflexions multiples du faisceau sur la fenêtre (*[Pommerol et al., 2009]*).

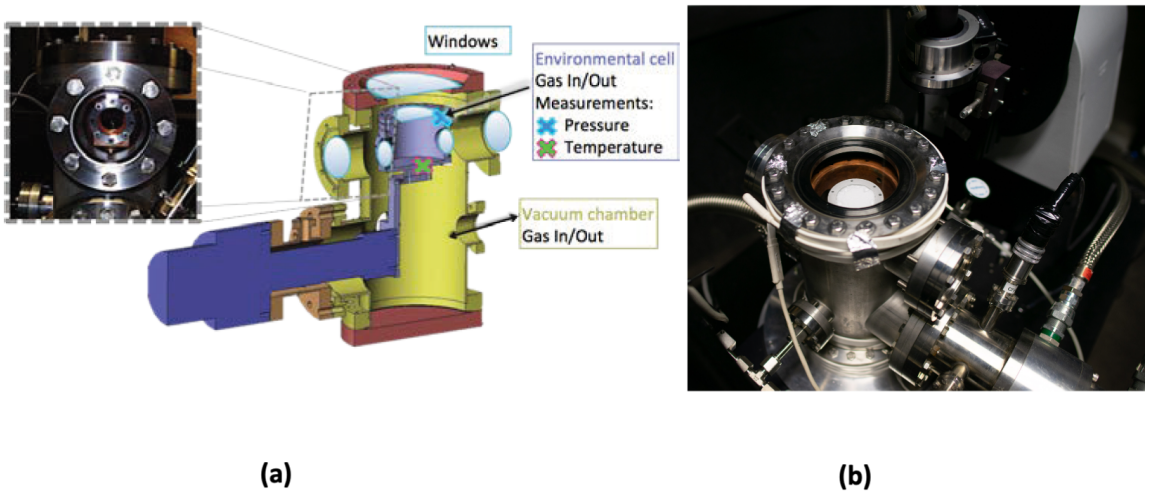

FIGURE III.4 – Modèle 3D de la cellule Carbon-IR **(a)**. Elle est composée d'une cellule environnemental reliée à la tête du cryostat, à l'intérieur d'une chambre plus grande placée sous vide. Utilisation de Carbon-IR en situation au centre des bras du spectrophotomètre SHINE lors de la fabrication d'un résidu de sublimation de smectite **(b)**.

Mesure en réflectance dans le moyen infrarouge

Des mesures de réflectance dans le MIR ($[2; 25]\,\mu m$) ont également été réalisées sur les échantillons à l'IPAG mais aussi au Deutches Zentrum für Luft- und Raumfarht (DLR) à Berlin. Les mesures de réflectance au DLR ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) Vertex 80V de Brucker couplé à un kit de réflectance A513. À GRenoble, c'est un Vertex 70V et le kit de réflectance A513/QA (**Figure III.5(b)**) qui ont permis l'étude de nos échantillons dans le MIR.

Contrairement aux spectrophotomètres SHINE et SHADOWS, les spectromètres FT-IR n'utilisent pas de monochromateurs.
Dans un FT-IR, l'échantillon est éclairé par un rayonnement polychromatique. Un interféromètre de Michelson placé sur le chemin optique crée des interférences de façon à bloquer périodiquement chaque longueurs d'onde pour moduler l'intensité de la lumière incidente sur l'échantillon. L'appareil construit ainsi un interférogramme, l'intensité de la lumière pour chaque position du miroir. Un traitement par transformée de Fourier inverse permet ensuite d'extraire l'intensité de la lumière observée en fonction de la longueur d'onde.

Pour les deux appareils, l'échantillon est placé au centre des deux bras du kit de réflectance. Le spectromètre du DLR réalise les mesures sous vide afin de s'affranchir de l'absorption de l'eau atmosphérique dans le moyen infrarouge. À Grenoble, c'est à pression ambiante mais sous atmosphère sèche que les spectres ont été mesurés.

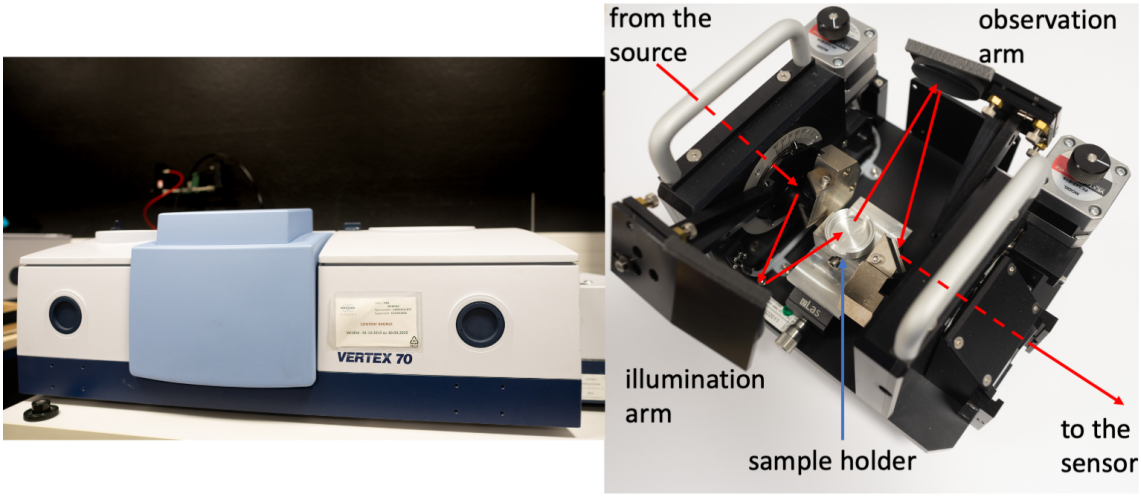

FIGURE III.5 – Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) **(a)**. Les FTIR éclairent les échantillons d'un faisceau polychromatique, et utilisent un interféromètre de Michelson pour sélectionner la lumière provenant de l'échantillon à une longueur d'onde spécifique. Le kit de réflectance amovible **(b)** permet de réaliser des spectres en réflectance avec ces spectromètres en étant libres de choisir une géométrie d'observation particulière. Le chemin optique est tracé en rouge sur la figure **(b)**.

Les mesures à Berlin se sont faites sous 0^o d'incidence et 30^o d'observation. En raison de la configuration du kit de réflectance de Grenoble, l'angle de phase n'a pas pu être réglé à 30^o, mais à 45^o (incidence de 15^o et observation à 30^o).
Les gammes spectrales mesurées s'étalent de 1000 à $400\,cm^{-1}$ (1 à $25\,\mu m$), avec une résolution de $4\,cm^{-1}$.

III.2 En émission

Comme précisé dans le chapitre I, des observations de Petits Corps (astéroïdes de types -D et -P, troyens de Jupiter, comètes) ont permis d'obtenir leur spectres en émissivité dans le moyen infrarouge (*[Crovisier et al., 1997]* ; *[Emery et al., 2006]* ; *[Marchis et al., 2012]* ; *[Vernazza and Beck, 2016]*).
Les observations suggèrent à l'instar des comètes que ces corps sont recouverts d'une couche poreuse composées de grains hyperfins. Dans l'idée de déterminer les effets spectraux engendrés par la présence de ces couches hyperporeuses de grains hyperfins dans les observations en émissivité, nous avons effectué des mesures de spectres en émissivité sur les échantillons composés de grains hyperfins. Ces mesures d'émissivité ont été réalisées avec les équippements du Planetary Spectroscopy Laboratory (PSL ; *[Maturilli et al., 2019]*) installé au DLR à Berlin (voir **Figure**

III.6) dans le cadre du programme Europlanet.

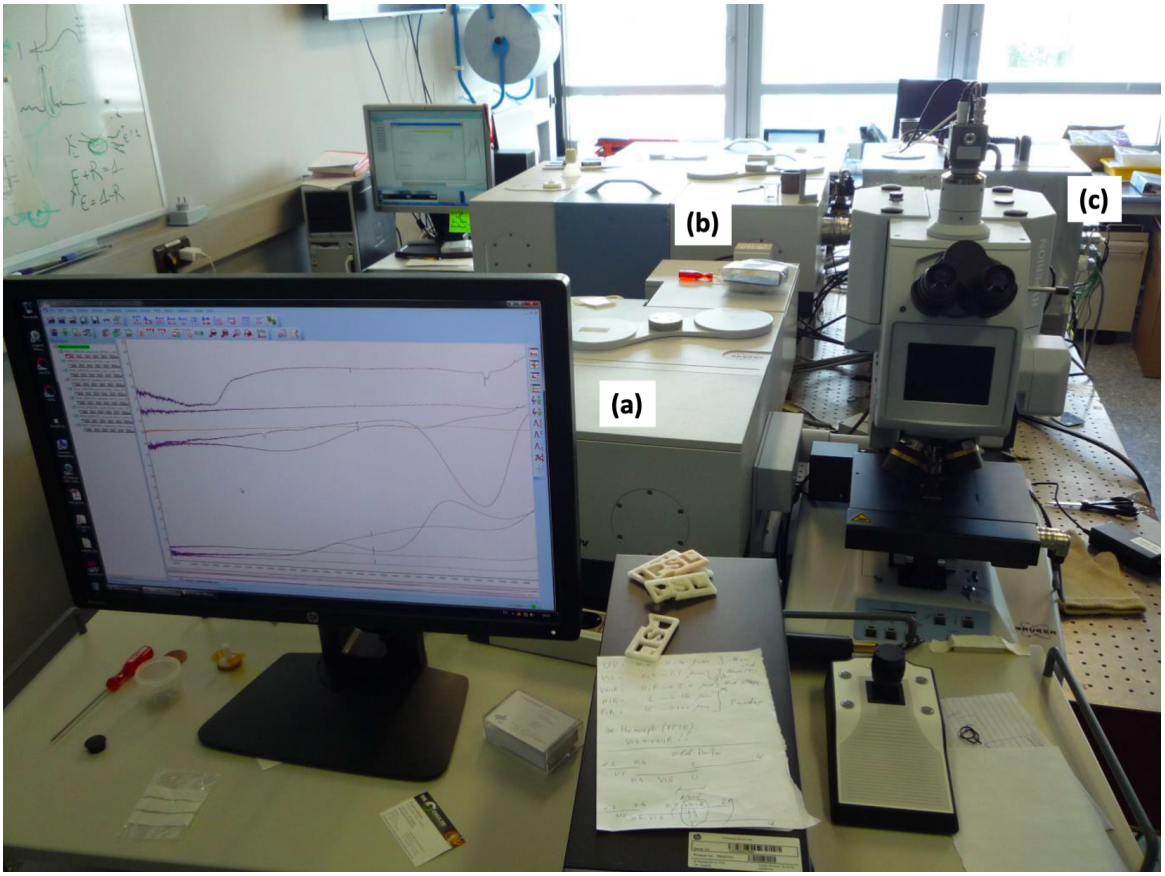

FIGURE III.6 – Photographie de l'installation du Planetary Spectroscopy Laboratory (PSL) au DLR à Berlin (image provenant de *[Maturilli et al., 2019]*). L'image présente le Vertex 80V utilisé pour des mesures en réflectance dans le MIR **(a)**, un autre spectromètre Vertex 80V **(b)** associé à la chambre de simulation **(c)** chauffant les échantillons sous vide.

L'instrument mesurant l'émissivité de surfaces est composé d'un spectromètre FT-IR Vertex 80V de Brucker, associé à une chambre de simulation permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à $753\,K$ sous vide. Les échantillons sont placés à l'intérieur des porte-échantillons en acier inoxydable en forme de cuve (voir **Figure III.7(b)**). Ceux-ci sont ensuite insérés dans un carrousel, ce qui donne la possibilité de réaliser des mesures sur plusieurs échantillons sans détruire le vide. Une caméra placée à l'intérieur de la cuve permet de suivre visuellement les moindres changements d'aspect de l'échantillon.
Le chauffage se fait par induction, c'est la température du porte échantillon qui monte, chauffant l'échantillon par la face inférieure, mais également par les côtés.
Le flux émis par l'échantillon est capté par un miroir au-dessus de l'emplacement de mesure dans la cuve et réfléchi vers une ouverture dans la cuve, donnant sur le spectromètre.
Les mesures d'émissivité ont été calibrées à partir de la mesure, à la même température que pour les échantillons, de l'émission de scories de haut fourneau en poudre considérées comme corps noir.

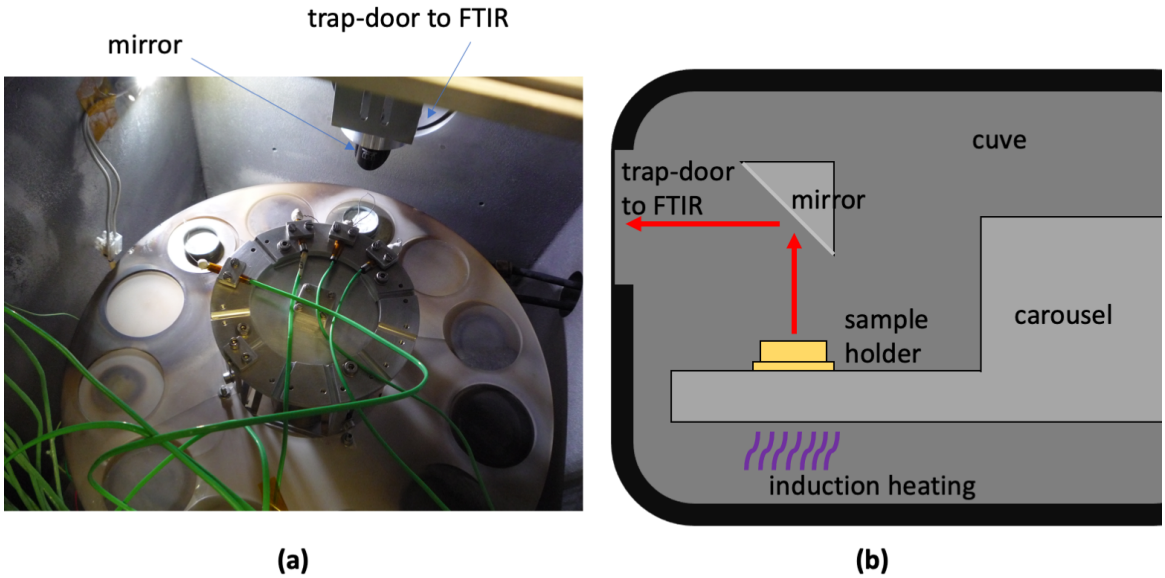

FIGURE III.7 – Photographie de l'intérieur de la chambre de simulation de PSL. Le carrousel **(a)** permet d'étudier l'émissivité de plusieurs échantillons dans la même session de mesure, sans briser le vide à l'intérieur de la cuve, en faisant bouger les porte-échantillons en inox **(b)**. Les porte-échantillons chauffent par induction et transmettent la chaleur aux échantillons par la face inférieure et par les côtés. La lumière émise est captée par un miroir et dirigée vers un FT-IR pour la mesure de spectre.

Chapitre IV

L'influence de la présence de grains «hyperfins» et de la haute porosité dans les surfaces claires sur les mesures spectrales dans le visible et le proche infrarouge

Ce chapitre présente et interprète les différentes mesures réalisées sur les matériaux peu absorbants pour explorer les effets spectraux associés à la taille des grains et à la porosité dans les surfaces.

Comme indiqué dans le chapitre précédent, les spectres sont présentés de 0.5 à 2.5 μm en raison de la présence de la profonde bande d'absorption correspondant à l'eau adsorbée dans les poudres à partir de 2.8 μm.

IV.1 Spectres en réflectance des composés initiaux peu absorbants dans des surfaces à larges grains [100-200] µm

Afin de pouvoir déterminer les effets spectraux inhérents à la diminution de la taille des grains, nous avons en premier lieu réalisé pour chaque échantillon des mesures de spectres dans le Vis-NIR, sur des échantillons possédant une taille de grains entre 100 et 200 μm (nettoyés à l'éthanol pour les débarrasser au mieux des petits grains).
Ces spectres sont visibles dans la **Figure IV.1**.

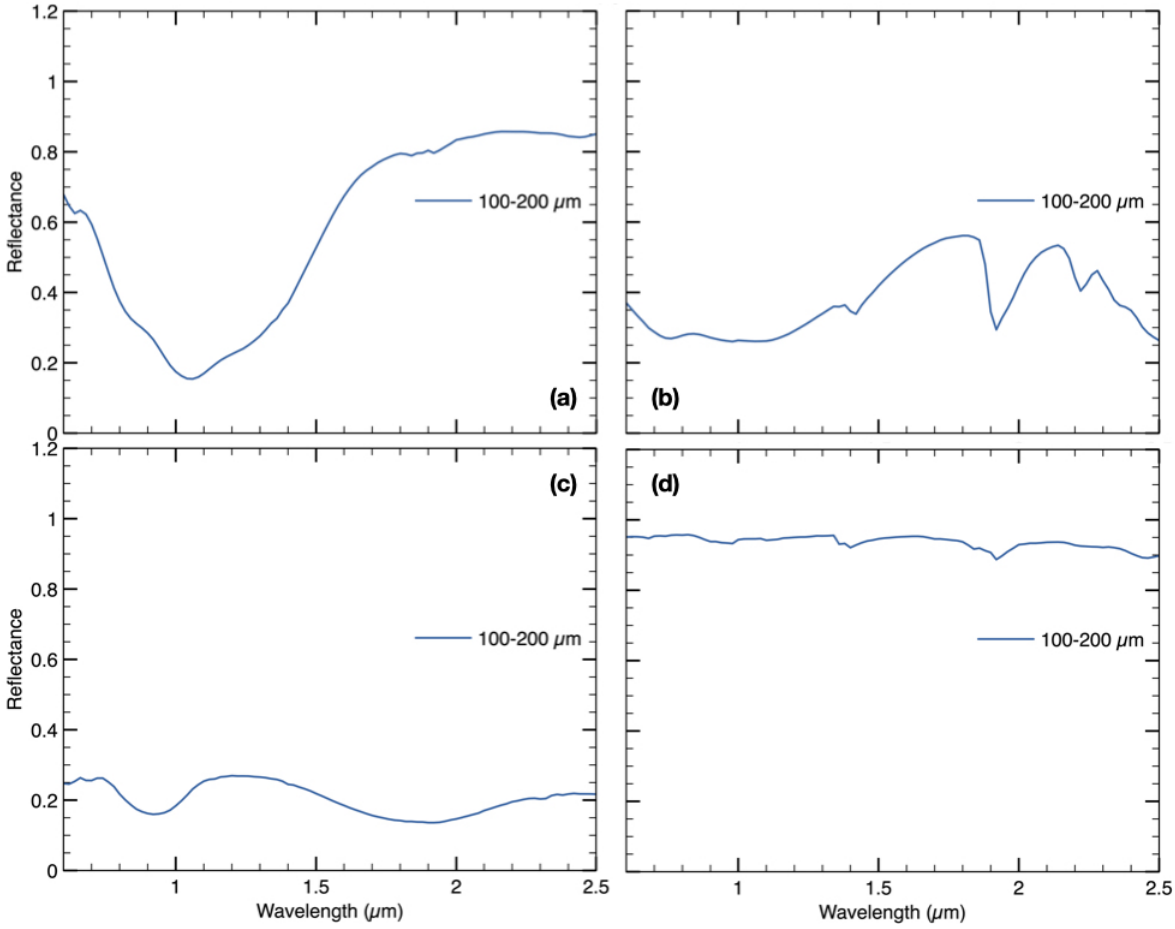

FIGURE IV.1 – Spectres en réflectance des poudres de chaque composé avec une taille de grains située entre 100 et 200 μm. On y retrouve le spectre de l'olivine **(a)**, de la smectite **(b)**, du pyroxène **(c)** et de la silice **(d)**.

Les caractéristiques de chaque spectre sont précisées dans les parties ci-dessous.

IV.1.1 Olivine

Le spectre Vis-NIR de notre olivine (**Figure IV.1a**) est caractérisé par une réflectance relativement élevée, avoisinant les 70 %, et par la présence d'une imposante bande d'absorption à 1 μm, due au fer Fe^{2+} dans l'olivine, combinaison des trois bandes relatives aux transitions électroniques du fer pour ces longueurs d'ondes. La profondeur de cette bande à 1 μm sera étudiée comme indicateur des changements spectraux relatifs à la diminution de la taille de grains.
On pourra noter la présence de signatures spectrales entre 2.2 et 2.5 μm attestant une légère contamination par des phyllosilicates.

IV.1.2 Pyroxène

Le spectre du pyroxène présente (**Figure IV.1c**) deux bandes d'absorption respectivement à 0.9 et 1.8 μm, dues là aussi à la présence de fer. Comme pour l'olivine, nous étudions ces deux bandes d'absorption afin de caractériser les changements spectraux inhérents à la variation de la taille des grains dans les échantillons. Le niveau de réflectance de ce pyroxène est situé aux alentours de 30 %.

IV.1.3 Roche riche en smectite

Le spectre de l'échantillon riche en smectite montre d'importantes bandes d'absorption dues au fer (transitions électroniques du fer Fe^{2+} et Fe^{3+}) dans les phyllosilicates entre 0.5 et 2 μm ; et à l'eau (vibration des liaisons OH) entre 1.5 et 2.5 μm (**Figure IV.1b**). Les liaisons entre le fer et les ions OH (liaisons structurelles dans les couches tetraédriques et octaédriques) dans les feuillets de la smectite sont responsables d'absorptions vibrationnelles. On retrouve les bandes d'absorption correspondantes à 1.4 et 2.2 μm (*[Bishop et al., 1994]* ; *[Bishop et al., 2019]*). L'eau absorbée entre les feuillets est responsable de la présence d'une bande d'absorption à 1.9 μm (modes de vibrations asymétriques de la molécule d'eau) et contribue également à la bande à 1.4 μm. La profondeur de ces bandes sera étudiée pour déterminer les effets de la diminution de taille de grains. La réflectance de cet échantillon est d'environ 50 %.

IV.1.4 Silice amorphe

Le spectre (**Figure IV.1d**) de la silice contient les signatures spectrales de l'eau (vibrations des liaisons $Si-O$ de la silice) à 1.4, 2.45 μm. L'eau adsorbée par la poudre montre aussi sa contribution par les bandes à 1.4 et 1.9 μm.
Sa réflectance est très élevée, dépassant les 90 %.

IV.2 Méthodologie d'analyse des spectres

Pour étudier l'influence de la taille des grains sur les propriétés spectrales, nous avons déterminé deux paramètres spectraux.
Dans le cas où les spectres des échantillons présentent des bandes d'absorption dans leur spectre, la profondeur de bande est calculée pour les spectres correspondant à chaque taille de grains. De même, les changements de la pente spectrale sont étudiés.

IV.2.1 Déterminer la profondeur d'une bande d'absorption

Nous appelons "profondeur de bande" la profondeur d'une bande d'absorption, exprimée en %, relativement au continuum du spectre.
Elle est calculée par la relation suivante :

$$P_b(\%) = (1 - \frac{R_b}{R_c}) * 100 \tag{IV.1}$$

Les valeurs R_b et R_c correspondent respectivement à la réflectance minimale de la bande d'absorption, et à la réflectance du continuum à la même longueur d'onde.
La valeur de R_c est calculée grâce à une approximation du continuum à l'aide d'un segment tiré entre deux points pris à l'extrémité des ailes de la bande d'absorption. Un exemple est montré sur la **Figure IV.2**.

Il aurait été également possible d'étudier la profondeur de bande intégrée, mais la méthode aurait donné les mêmes informations tout en étant plus longue à mettre en place.

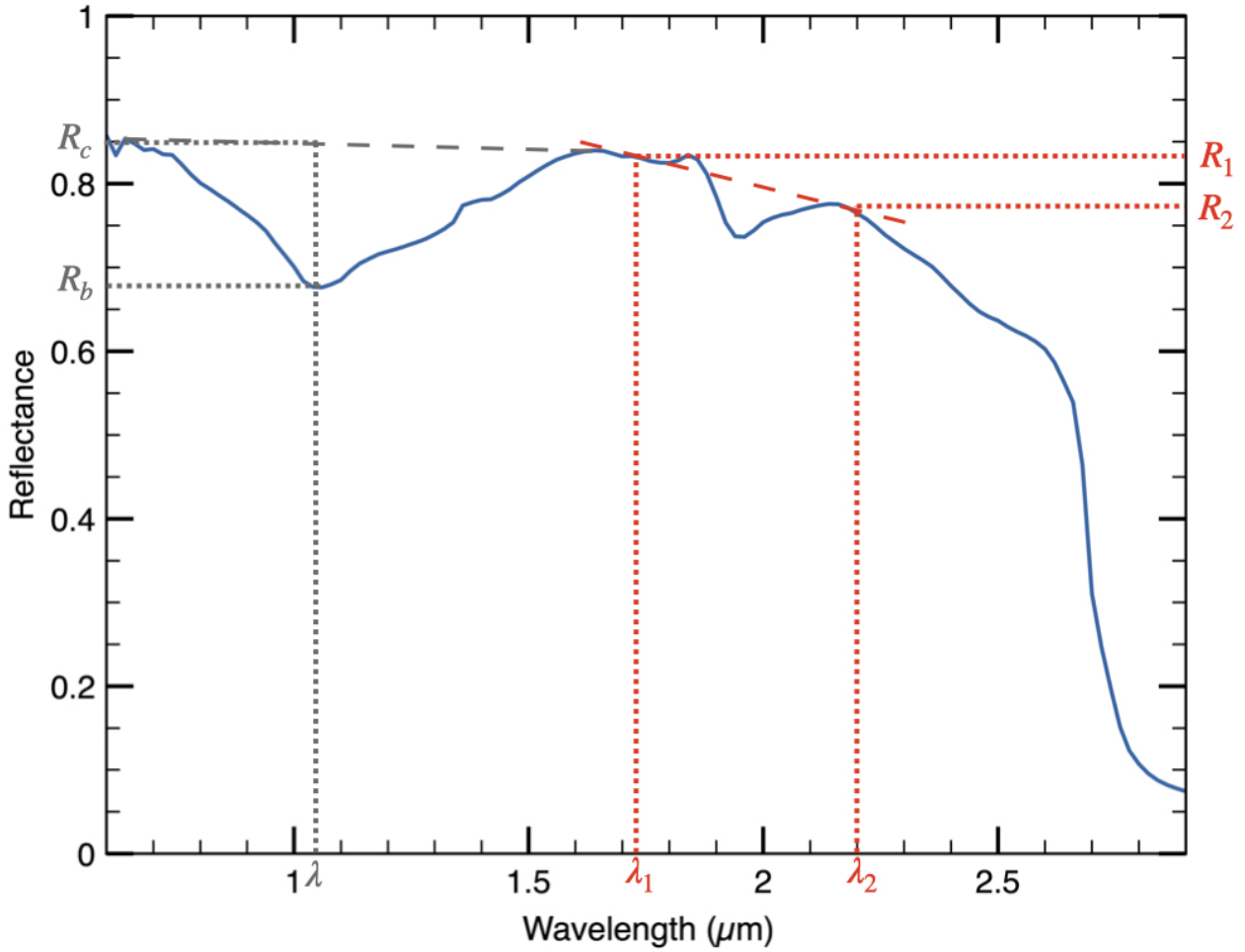

FIGURE IV.2 – Exemple de calcul de profondeur de bande relative au niveau de la bande d'absorption à 1 μm de l'olivine ainsi que de la pente spectrale. Le point R_c est la réflectance du continuum correspondant à la longueur d'onde du minimum de réflectance de la bande R_b. La pente est calculée à partir des points R_1 et R_2 pris sur le continuum et de leur longueur d'onde.

IV.2.2 Estimer la pente spectrale

Le calcul de la pente spectrale est basé sur la méthode donnée par *[Fornasier et al., 2015]* elle-même dérivée de *[Delsanti, A. C. et al., 2001]*. La pente est exprimée en $\%.(100\,nm)^{-1}$.

$$P_s(\%.(100\,nm)^{-1}) = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \times (\lambda_2 - \lambda_2)} \times 10^4 \qquad \text{(IV.2)}$$

R_1 et R_2 sont les valeurs de réflectance du continuum prises aux longueurs d'ondes λ_1 et $\lambda_2\,(nm)$. Les longueurs d'ondes prises pour calculer la pente spectrale doivent être judicieusement choisies. Il a été décidé d'adapter l'intervalle de calcul de la pente spectrale en raison des bandes d'absorption différentes pour chaque échantillon. En outre, la présence de l'eau adsorbée par les poudres ainsi que celle de l'eau présente naturellement dans l'atmosphère (humidité atmosphérique), située sur le chemin optique (entre la source, l'échantillon et le détecteur) contribuent à la présence de bandes d'absorption à 1.9 et à 2.8 μm dont il a fallu tenir compte pour adapter l'intervalle de calcul de la pente.
Un exemple de calcul de pente pour l'olivine est donné dans la **Figure IV.2**.

IV.3 Effets spectraux observés lors de la diminution de la taille des grains

IV.3.1 Perte du contraste de bande

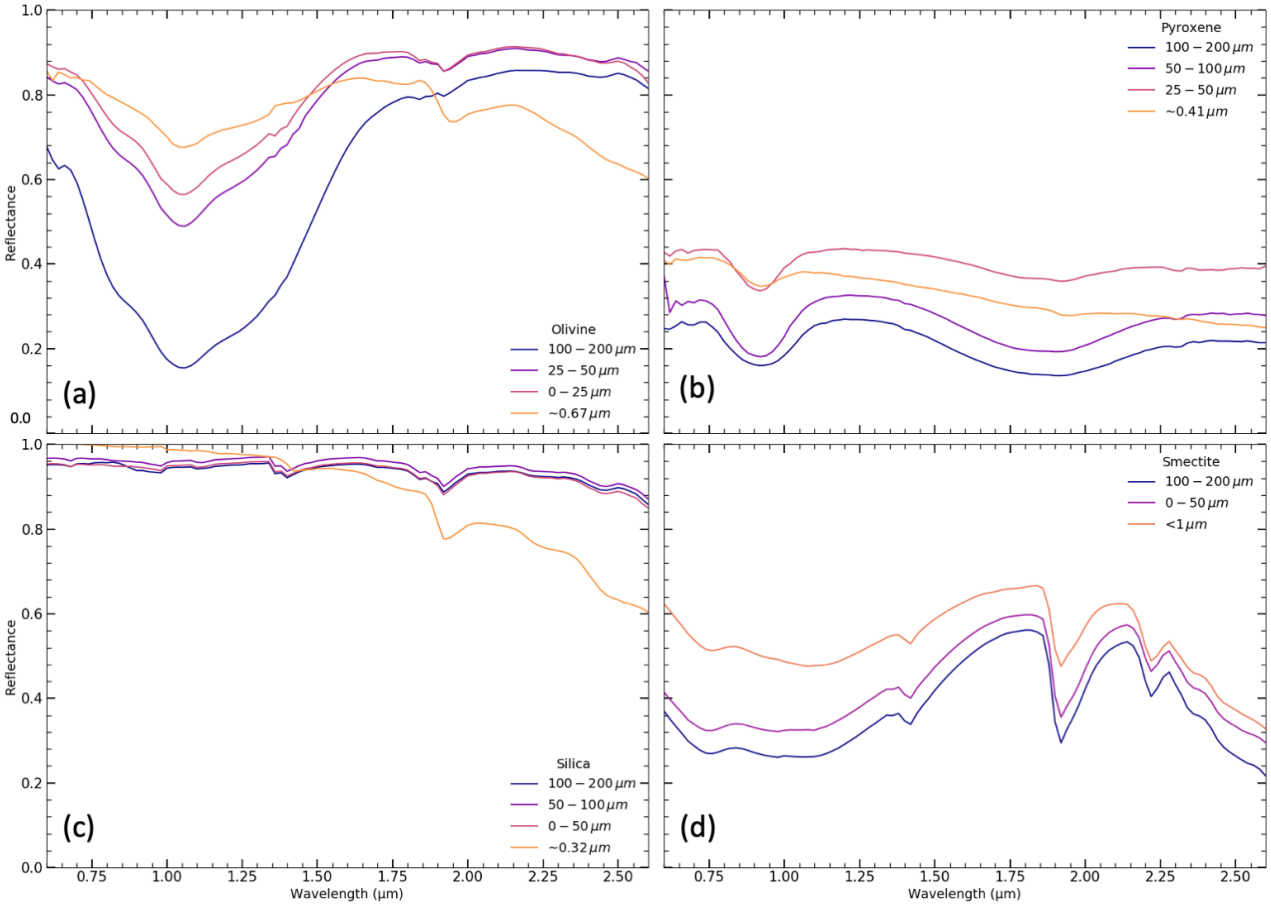

FIGURE IV.3 – Spectres en réflectance des poudres de chaque matériau (olivine **(a)**, pyroxène **(b)**, silice **(c)** et smectite **(d)**) avec différentes tailles de grains. On observe avec la diminution des tailles de grains dans la poudre, pour chaque échantillon, une réduction de la profondeur des bandes d'absorption, ainsi qu'un changement de pente, vers des valeurs plus faibles (bleuissement).

Effets spectraux des grains entre 200 et 25 μm

La **Figure IV.3** montre avec une taille de grains décroissante, la diminution de la profondeur des bandes d'absorption pour l'olivine et le pyroxène. Le **Tableau IV.1** donne les valeurs calculées des profondeurs de bandes pour chaque échantillon pour les poudres avec des tailles de grains décroissantes. La profonde bande de l'olivine à 1 μm est deux fois moins profonde entre l'échantillon $100 - 200\,\mu m$ et l'échantillon $0 - 25\,\mu m$ en passant de 77 % à 35%. On retrouve la même tendance pour la bande à $1.9\,\mu m$ du pyroxène, et les bandes de la smectite.
On note que la profondeur de la première bande d'absorption du pyroxène (à $0.9\,\mu m$) reste stable pour ces tailles de grains. La **Figure IV.7(a)** permet une meilleure observation de la réduction du contraste des bandes d'absorption.

	Profondeur de bande (%)		**Pente spectrale** ($\%.100\,nm^{-1}$)	**Réflectance**
Olivine	à $1.0\,\mu m$		entre 1.74 et $2.20\,\mu m$	à $1.80\,\mu m$
$100-200\,\mu m$	76.6		+2.4	0.8
$25-50\,\mu m$	41.7		+0.5	0.9
$0-25\,\mu m$	34.9		+0.3	0.9
$sub-\mu m\,(0.69\,\mu m)$	19.3		-0.7	0.8
$sub-\mu m$ hyperporeux	6.7		-1.3	0.7
Pyroxène	à $0.9\,\mu m$	à $1.8\,\mu m$	entre 1.30 et $2.36\,\mu m$	à $1.20\,\mu m$
$100-200\,\mu m$	18.6	18.9	-1.8	0.3
$50-100\,\mu m$	19.3	9.7	-1.2	0.3
$0-50\,\mu m$	22.3	10.8	-0.9	0.4
$sub-\mu m\,(0.41\,\mu m)$	13.1	-	-2.5	0.4
$sub-\mu m$ hyperporeux	9.0	-	-1.2	0.8
Smectite	à $0.9\,\mu m$	à $1.9\,\mu m$	entre 1.82 et $2.14\,\mu m$	à $1.80\,\mu m$
$100-200\,\mu m$	43.4	45.9	-1.5	0.7
$0-50\,\mu m$	36.4	39.0	-1.2	0.7
$sub-\mu m$	28.5	25.9	-2.0	0.7
$sub-\mu m$ hyperporeux	7.5	3.5	-2.58	0.6
Silica			entre 1.72 et $2.20\,\mu m$	à $1.65\,\mu m$
$100-200\,\mu m$			-0.4	0.9
$50-100\,\mu m$			-0.5	1.0
$0-50\,\mu m$			-0.5	1.0
$sub-\mu m\,(0.32\,\mu m)$			-3.0	0.9

TABLE IV.1 – Valeurs de profondeurs de bande, de pente spectrale, et de niveau de réflectance pour les différents échantillons sous forme de poudres et de résidus de sublimation hyperporeux de grains sub-micrométrique.

On note également dans la **Figure IV.3**, une augmentation de la réflectance dans le visible et le très proche infrarouge ($0.6-0.8\,\mu m$) pour tous les échantillons avec la diminution de la taille de grains.

Effets spectraux des grains sub-micrométriques

Lorsque la taille des grains dans les poudres devient inférieure à $1\,\mu m$, les bandes, déjà moins profondes pour les grains $0-25\,\mu m$ et $0-50\,\mu m$, se retrouvent encore plus faibles (**Figure IV.7(a)**).Les profondeurs de bandes pour l'olivine et le pyroxène sont quasiment diminuées de moitié par rapport aux grains légèrement plus gros (**Figure IV.7(a)** ; **Tableau IV.1**). Dans le cas du pyroxène, la profondeur de la seconde bande d'absorption (à $1.8\,\mu m$) est tellement réduite que la profondeur de bande est impossible à calculer puisqu'on ne peut plus discerner le minimum de la bande (voir **Figure IV.3**).

IV.3.2 Bleuissement spectral

De même que pour le contraste des bandes d'absorption, la taille des grains dans la poudre influence la pente spectrale. Par rapport aux poudres grossières (composées de grains de $100 - 200\,\mu m$ de diamètre) les poudres les plus fines possèdent une pente plus faible (plus bleue) pour tous les matériaux (**Figure IV.7(b)**). Les différentes pentes spectrales sont présentées dans le **Tableau IV.1**.

IV.4 Influence de la haute porosité des surfaces sur les spectres en réflectance

IV.4.1 Structure des résidus de sublimations

Dans ces surfaces hyperporeuses, les grains ne forment pas d'agrégats compacts comme dans une poudre, mais de larges ensembles composés de filaments de grains où les contacts sont parfois ponctuels (**Figure II.14** ; **Figure IV.4**).

On distingue dans les images MEB une grande variété de formes et deux types de porosité (**Figure IV.4**). Nous avons nommé "**macro-porosité**" l'espace situé entre les agrégats poreux qui se mesure en dizaine de micromètres (**Figure IV.4(a)**) ; et "**micro-porosité**" l'espace entre chaque grain, de taille comparable voire plus petite que ces derniers (**Figure IV.4(b)**).

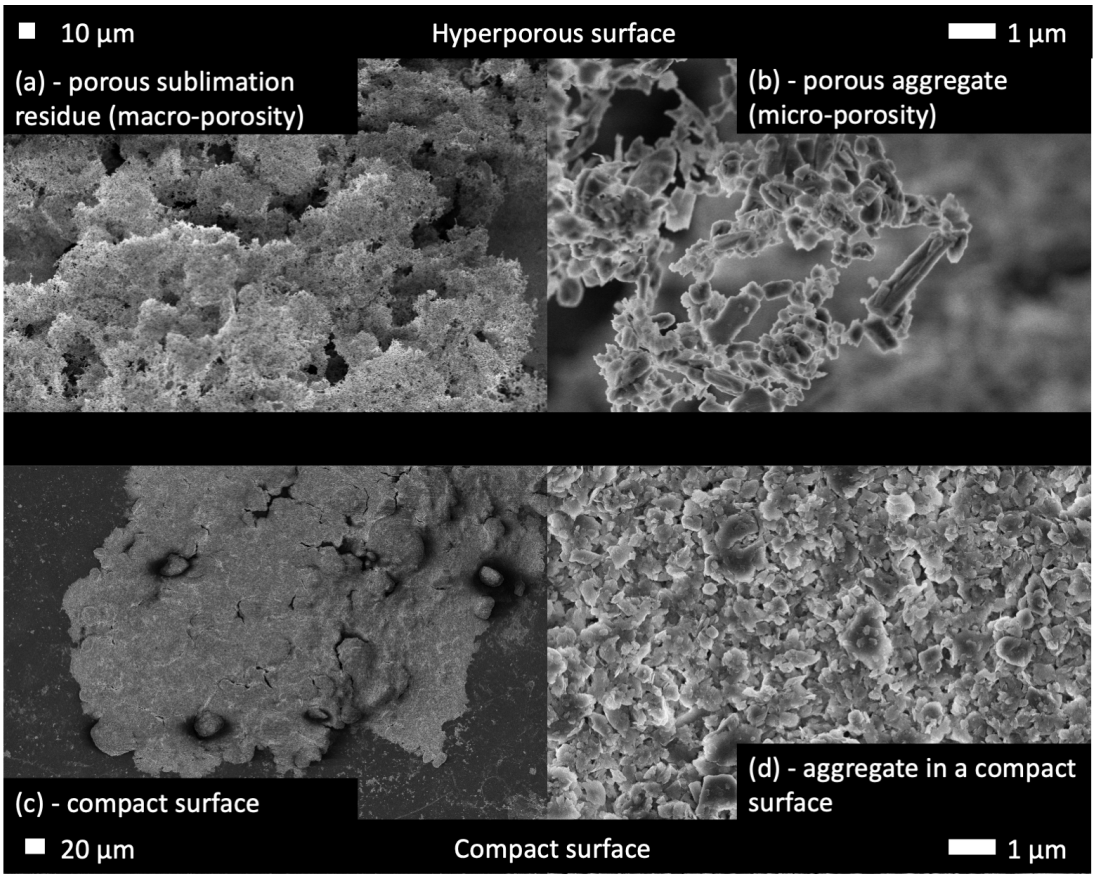

FIGURE IV.4 – Cette série d'images permet de comparer la porosité existante dans les analogues hyperporeux (ici pour un mélange olivine-pyroxène **(a)**, **(b)**) à ce que l'on peut observer dans le cas d'une poudre compacte (en l'occurrence la smectite **(c)**,**(d)**). La porosité atteinte dans les résidus est de l'ordre de 99 %, elle est estimée à partir du volume total occupé par le résidu de sublimation dans le porte-échantillon après l'expérience. On distingue également dans ces images les différentes échelles de porosité : la macro-porosité (**(a)**) séparant les agrégats de grains et la micro-porosité (**(b)**) entre les grains individuels à l'intérieur des agrégats.

Les mesures spectroscopiques effectuées sur ces échantillons hyperporeux et détaillées dans la suite visent à comprendre les effets spectraux d'une telle porosité et de ces structures cotonneuses dans les surfaces.

IV.4.2 Réduction du contraste de bande d'absorption

Les spectres mesurés (**Figure IV.5**) dénotent que l'augmentation de la porosité des surfaces de grains sub-micrométriques entraîne une réduction supplémentaire du contraste spectral par rapport aux surfaces compactes constituées des mêmes grains.

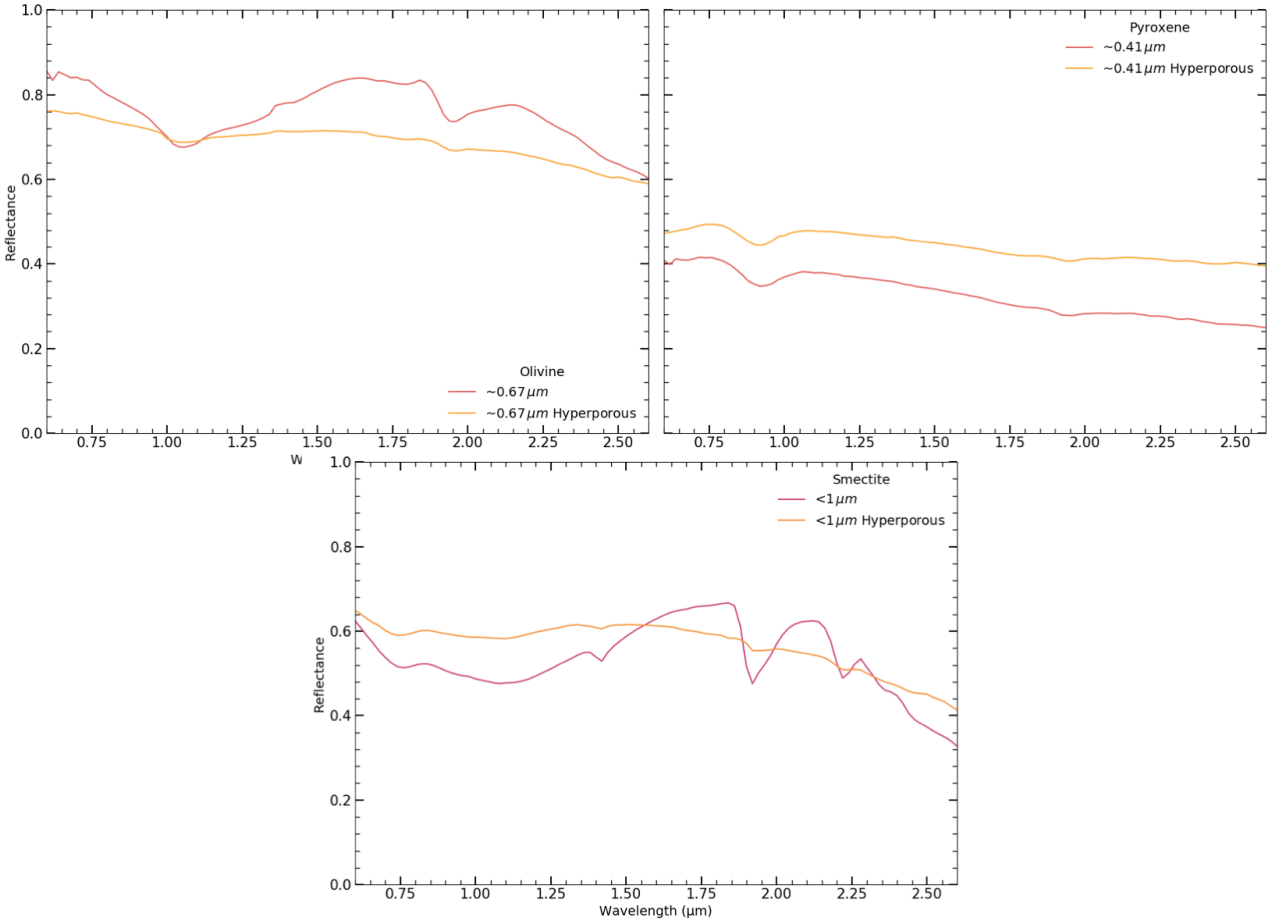

FIGURE IV.5 – La figure présente les spectres des surfaces hyperporeuses et compactes composées de grains hyperfins de l'olivine **(a)**, du pyroxène **(b)** et de la smectite **(c)**. On peut y observer une diminution du contraste de bande pour chaque échantillon.

Le phénomène est particulièrement marqué pour les résidus de sublimation de l'olivine et de la smectite. Dans le cas de l'olivine la bande à 1 μm est totalement méconnaissable, réduite à 7 % contre 20 % dans le cas de la poudre hyperfine dans une surface plus compacte (**Tableau IV.1**).
De même la large bande de la smectite, pourtant stable lorsque la taille de grains diminuait dans une surface compacte, est désormais bien moins marquée, avec une profondeur relative de 7 % au lieu de 29 % (**Tableau IV.1**).
Cependant, le pyroxène ne connaît pas de diminution de la profondeur de bande aussi drastique. La bande à 0.9 μm passe de 13 % à 9 % (**Tableau IV.1**).

On peut également noter que les niveaux de réflectance du continuum des spectres des résidus de sublimation restent similaires à ceux observés sur les poudres compactes, exception faite cependant pour le pyroxène, dont la réflectance est plus élevée de 10 % par rapport à la surface compacte sur toute la gamme spectrale étudiée.

Sur la **Figure IV.6**, on observe également que les résidus de sublimations hyperporeux affichent les même caractéristiques : de très faible bandes d'absorption et une pente bleue, rendant leur identification plus difficile.

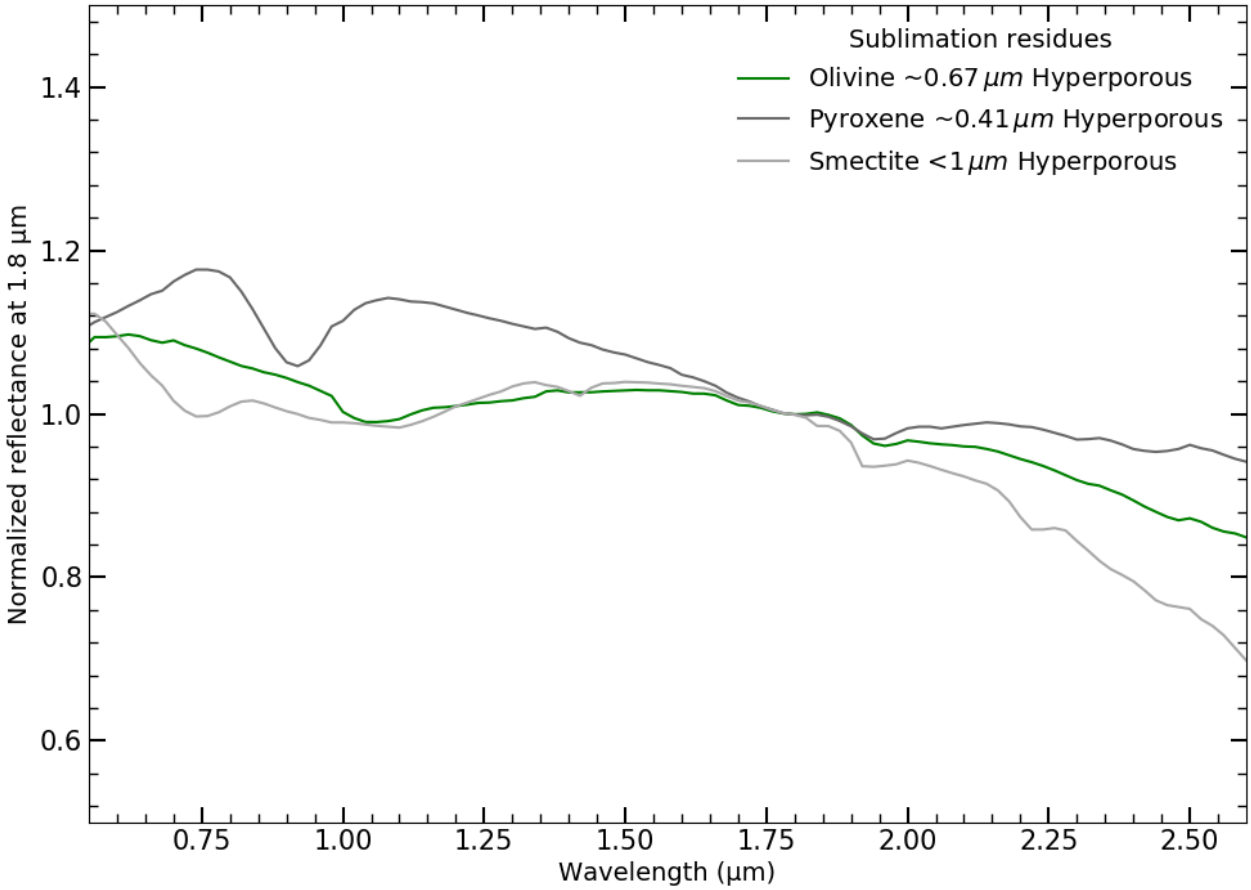

FIGURE IV.6 – Spectres normalisés à 1.8 μm des résidus de sublimation fabriqués. On remarque que les trois matériaux présentent des spectres similaires, affichant de faibles bandes et une pente bleue.

IV.4.3 Changement de pente spectrale

Concernant la pente, l'augmentation de la porosité dans les surfaces ne montre pas de changements significatifs de la pente spectrale. Pour les trois résidus de sublimation étudiés ici, les valeurs de pentes calculées restent très proches de celles des surfaces plus compactes (voir **Figure IV.7(b)** et **Tableau IV.1**). Elle est même légèrement réduite dans le cas de l'olivine, et divisée par un facteur 2 pour le pyroxène (**Figure IV.7(b)** ; **Tableau IV.1**).

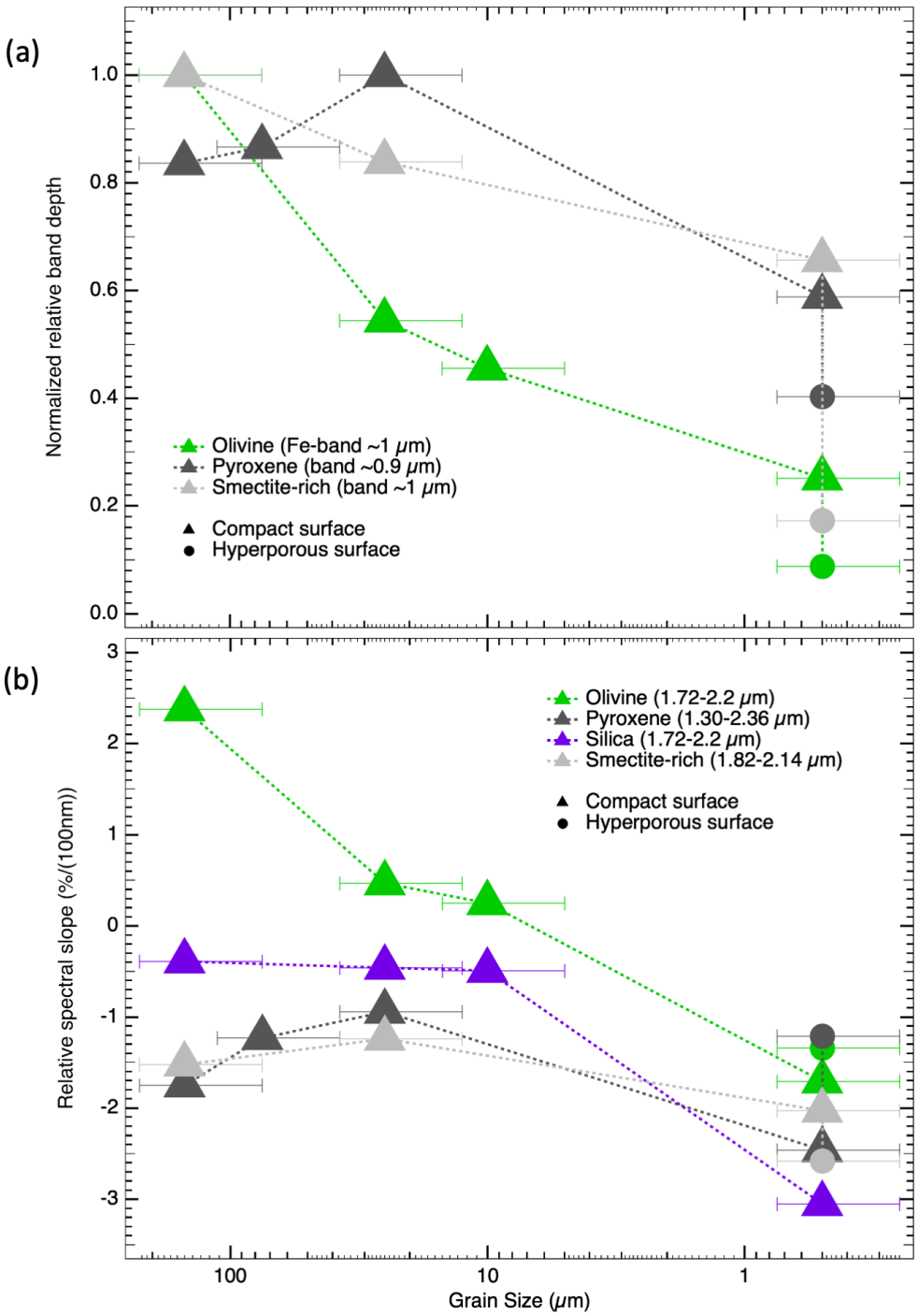

FIGURE IV.7 – **(a)** Évolution de la profondeur de bande relative normalisée avec la taille de grains dans une surface compacte (triangles) et avec la présence de grains hyperfins dans une surface hyperporeuse (cercles pleins). Les matériaux présentent une évolution similaire à la variation de la profondeur de bande avec la taille de grains et avec l'augmentation de la porosité : le contraste de bande est réduit. **(b)** Évolution de la pente spectrale avec la réduction de la taille de grains dans des surfaces compactes (triangles) et dans des surfaces hyperporeuses. On observe une diminution de la pente spectrale (bleuissement) pour tous les échantillons lorsque les grains deviennent plus petits que 10 μm. Cependant la porosité ne semble pas avoir une influence significative sur la pente spectrale puisque celle-ci ne change pas, voire augmente légèrement. On notera que pour le pyroxène et l'olivine, les valeurs des pentes spectrales sont très proches.

IV.5 Discussion

IV.5.1 Effets spectraux de la taille des grains dans les surfaces

Les mesures de spectres sur des poudres de tailles de grains décroissantes présentées plus haut dans le chapitre montrent clairement l'influence de la taille de ces grains sur les mesures. Lorsque la taille des grains diminue, on observe :

— une légère augmentation de la réflectance dans le visible et le très proche infrarouge
— une réduction de la profondeur des bandes d'absorption (perte de contraste spectral)
— une diminution de la pente spectrale, un bleuissement (réflectance du continuum spectral plus faible dans les grandes longueurs d'onde)

Dans le cadre de l'optique géométrique (lorsque les grains sont bien plus grands que la longueur d'onde $D > 25\,\mu m$), les phénomènes de diffusion et d'absorption par les grains sont en compétition. La probabilité d'absorption des photons par des grains dépend fortement de la longueur du chemin parcouru par les photons à l'intérieur des grains. Plus les grains sont fins, moins les photons traversent une grande distance où ils sont susceptibles d'être absorbés. En outre, avec une taille de grains réduite, mais une porosité constante de la surface, la densité volumique de facettes des grains, sur laquelle les photons peuvent être réfléchis, augmente derechef le nombre de diffusions des photons pour une même couche de surface traversée. Ainsi lorsque la taille des grains diminue dans les surfaces, tout en gardant une porosité constante, les photons sont davantage diffusés dans les couches supérieurs de la surface (en raison de la plus grande densité de facettes) et ils traversent un volume moins important de grains, susceptibles de les absorber. On assiste par conséquent à une augmentation du nombre de photons échappant de la surface, et donc à une augmentation de la réflectance.
La **Figure IV.8** montre à l'aide d'un simple modèle de la réflectance (à l'aide de la loi de Beer-Lambert $R_\lambda = e^{-z\frac{4\pi k}{\lambda}}$) que la profondeur de la bande d'absorption et le niveau de la réflectance sont lié à la longueur du chemin optique dans l'échantillon. Bien que ne tenant pas compte des effets de la diffusion, cette description montre qu'en réduisant le nombre de photons rencontré tout au long du trajet optique des photons dans la surface ($N_{photon} = \frac{L_{optique}}{D_{grains}}$), la profondeur de la bande d'absorption diminue et le niveau de réflectance augmente.

Lorsque les dimensions des grains deviennent comparables ou inférieures à la longueur d'onde, il est nécessaire d'aborder une autre théorie pour expliquer les mesures. Les résultats rappelés plus haut montrent que la réflectance dans le proche infrarouge ($\lambda \in [1; 2.5\,\mu m]$) baisse pour l'olivine, le pyroxène et la silice, amorçant un changement de pente du spectre. Ce bleuissement peut être expliqué par la modification des efficacités d'absorption Q_a et de diffusion Q_s des grains en fonction de leur taille par rapport à la longueur d'onde. La propagation de la lumière dans un milieu est régie par les deux phénomènes d'absorption et de diffusion, qui sont en compétition. Le premier tend à diminuer la quantité de photons réfléchis vers le détecteur (plus Q_a est grande plus les grains absorbent la lumière), et le second tend au contraire à l'augmenter (plus la valeur de Q_s est élevée plus les grains diffusent la lumière).
Pour les grains très fins l'efficacité de diffusion varie avec λ^{-4} (*[Strutt, 1871]* ; *[Hapke, 1993]* ; *[Mustard and Hays, 1996]*). Ainsi, pour un même grain de diamètre D, les longueurs d'ondes les plus petites seront plus diffusées que les longueurs d'ondes les plus grandes. De cette manière on assistera à plus de rétro-diffusion des longueurs d'ondes les plus courtes (les plus proches de la taille des grains) que des longueurs d'ondes plus larges (diffusées moins efficacement).
Dans ce même régime de diffusion par des grains fins l'efficacité d'absorption est quant à elle inversement proportionnelle à la longueur d'onde ($1/\lambda$) (*[Hapke, 1993]* ; *[Mustard and Hays, 1996]*).

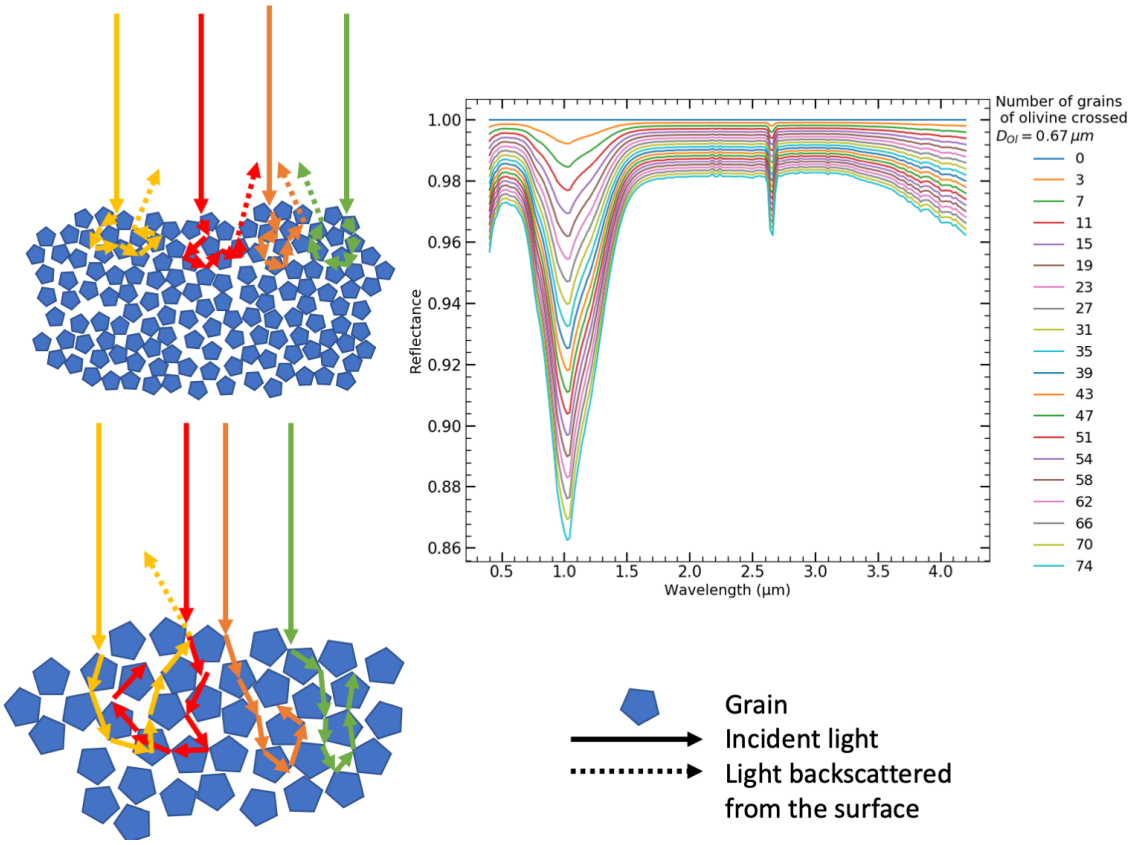

FIGURE IV.8 – La figure illustre la compétition entre la diffusion et l'absorption des photons par les grains, lorsque la taille de ces derniers diminue dans une surface. Lorsque les grains sont larges, les photons subissent peu de réflexions par les facettes, mais traversent un plus grand milieu absorbant (à l'intérieur des grains) ; l'absorption domine. Lorsque les grains deviennent plus petits la densité volumique de facettes des grains augmente, et donc le nombre de réflexion des photons par unité de volume augmente également, en diminuant la longueur du chemin dans les grains, là où l'absorption domine ; cela conduit à une augmentation de la diffusion des photons. Ceux-ci s'échappent ainsi plus facilement de la surface sans être absorbés et on assiste à une augmentation de la réflectance. Les spectres tracés sont calculés à l'aide d'une simple loi de Beer-Lambert. Ils mettent en valeur la diminution de la profondeur de bande en raison de la baisse de l'absorption de l'olivine avec la réduction de la longueur du chemin optique dans la surface, ainsi que l'augmentation de la réflectance liée à cette baisse de l'absorption.

Cette différence de vitesse de variation des efficacités de diffusion Q_s et d'absorption Q_a est à l'origine du bleuissement spectral. Comme les longueurs d'onde les plus grandes sont moins diffusées, elles pénètrent plus profondément dans la surface, et elles ont donc une probabilité plus faible d'en ressortir sans être absorbées.

Comme le montre la **Figure IV.9**, la variation différentielle des efficacités Q_s et Q_a avec la longueur d'onde explique le bleuissement observé des spectres. Ce phénomène avait déjà été décrit par *[Mustard and Hays, 1996]* pour des grains de taille comparable à la longueur d'onde mais supérieure à $1\,\mu m$ (mesures réalisées dans le MIR).

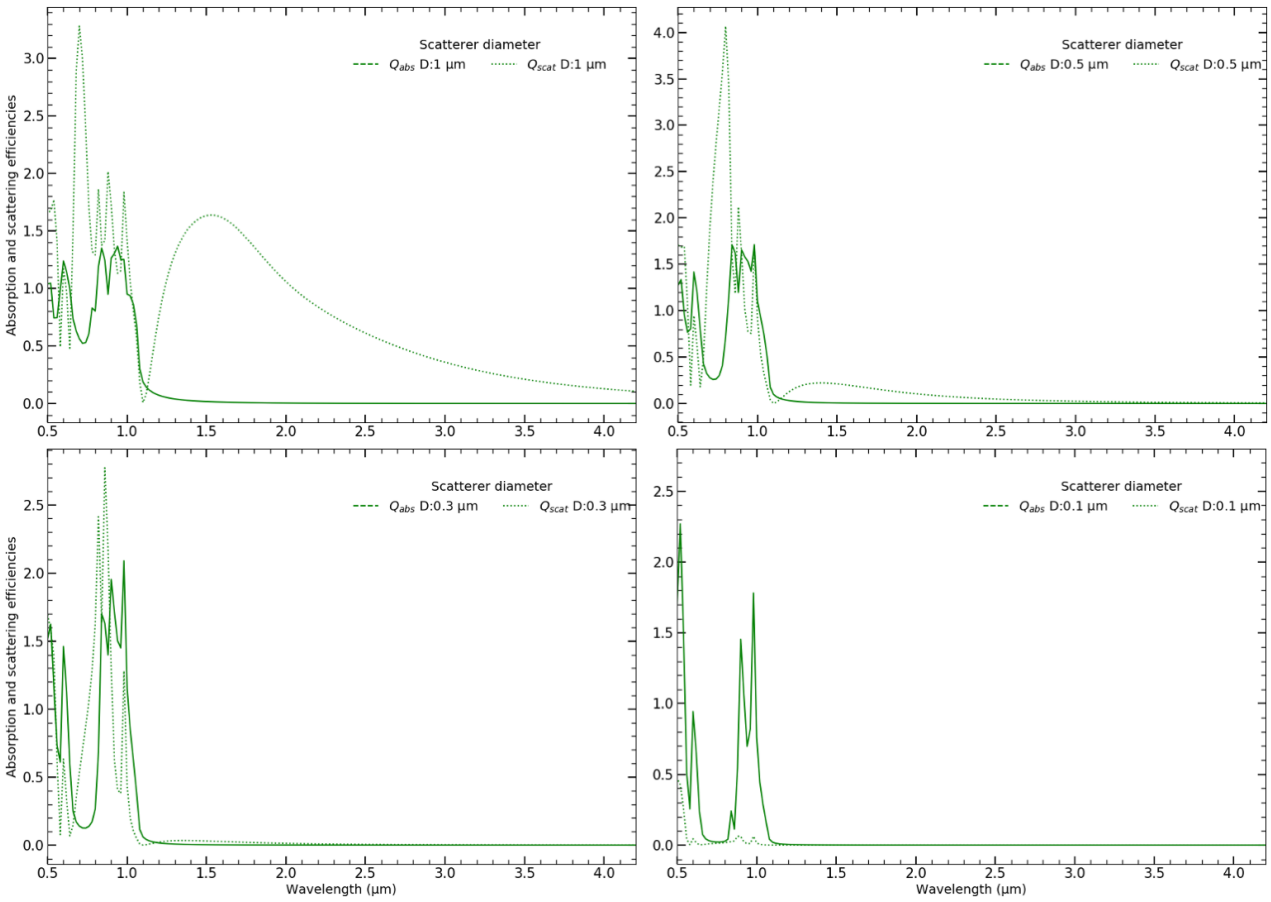

FIGURE IV.9 – Lorsque la taille de grains diminue à tel point qu'elle est inférieure à la longueur d'onde à laquelle on éclaire les grains, typiquement lorsque l'on passe sous la barre de 1 μm, la variation des efficacités d'absorption et de diffusion se fait selon deux vitesses. La figure présente cette variation différentielle des efficacités de diffusion et d'absorption pour une même gamme spectrale mais avec des tailles de grains différentes. Pour les plus petites valeurs de taille de grains, la diffusion s'exécute de manière beaucoup moins efficace pour les grandes longueurs d'ondes (courbe pleine). Il en résulte que la lumière se propage plus en profondeur, car moins sujette à la diffusion, dans la surface et finit par être plus probablement absorbée que rétro-diffusée par les grains à ces grandes longueurs d'ondes. Ces effets de compétition entre la diffusion et l'absorption avaient déjà été utilisés par *[Salisbury and Wald, 1992]* et *[Mustard and Hays, 1996]* pour expliquer les brusques baisses de réflectance dans le moyen infrarouge lorsque les grains devenaient plus fins que la longueur d'onde.

La réduction des profondeurs des bandes d'absorption constatée sur tous les échantillons est quant à elle directement liée à la diminution de l'efficacité d'absorption des grains. Comme cette dernière décroît avec la taille des grains, on assiste à une diminution du contraste de bande.

IV.5.2 Effets spectraux de la porosité des surfaces

L'augmentation de la porosité dans les échantillons conduit également à une baisse du contraste des bandes d'absorption.

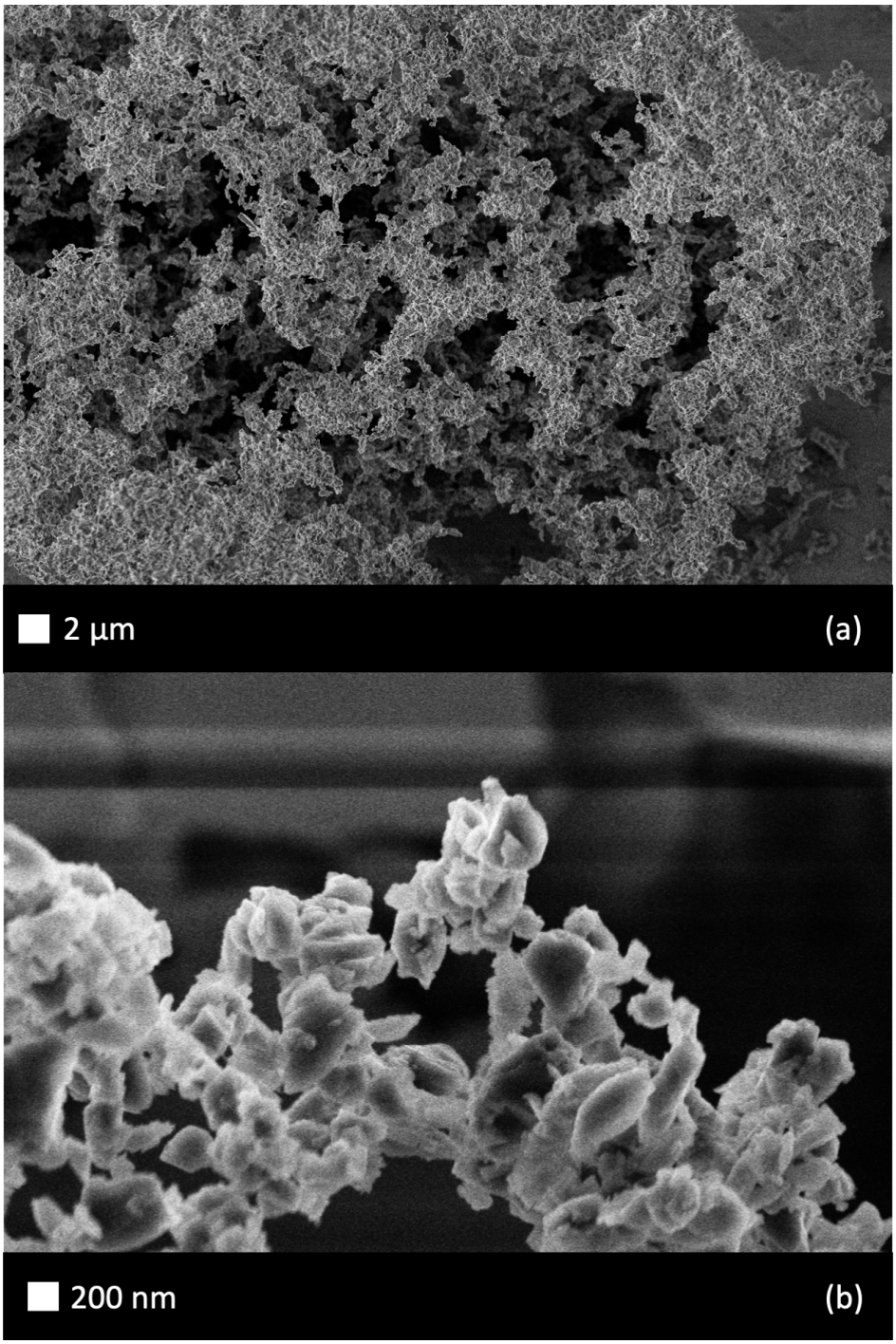

FIGURE IV.10 – Image MEB de résidus de sublimation d'olivine. L'augmentation de la porosité dans la surface augmente l'espace entre les grains et les agrégats (ici les veines de grains **(a)**). Elle augmente également l'espace entre les grains **(b)**.

Avec une augmentation de la porosité, l'espace entre les différents grains s'élargit. Cela réduit la taille des agrégats et leur nombre dans la surface. Avec le protocole de sublimation, on constate que les agrégats formés sont plus petits que dans la poudre compacte ; ils sont composés d'un petit nombre de grains avec peu de voisins, en contact parfois ponctuels (**Figure IV.4**), laissant de l'espace entre chaque grain ; au contraire dans les surfaces plus compactes, les grains sont regroupés en larges agrégats, en contact avec de nombreux voisins, et une faible séparation entre les grains.

Comme indiqué dans la **Figure IV.11**, la taille des agrégats définit la taille des diffuseurs.

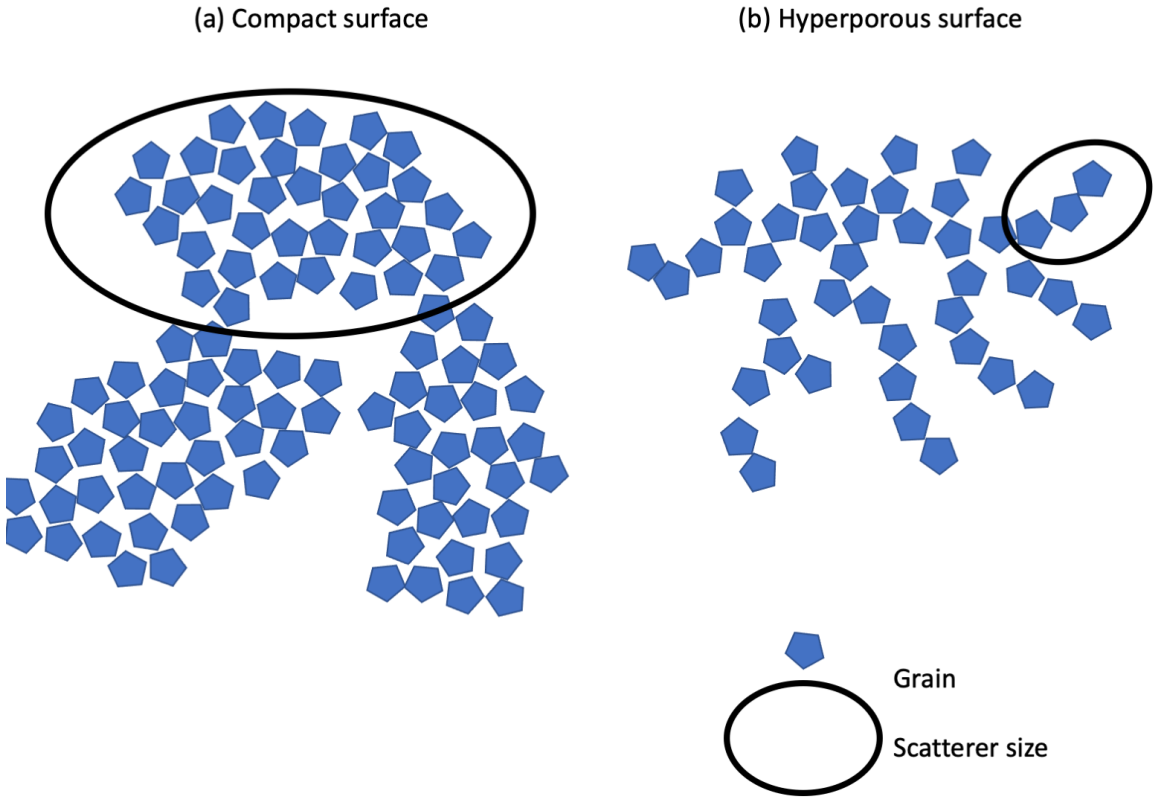

FIGURE IV.11 – Quand on augmente la porosité dans la surface, l'espace entre les différents grains s'agrandit. Les grains ont moins tendance à former de larges agrégats compacts, mais plutôt des filaments peu épais ou de petits agrégats composés de quelques grains parfois en contacts ponctuels (**Figure IV.4**). Il en résulte que les grains vont diffuser individuellement la lumière, et non comme une entité plus large.

Lorsque les grains sont bien séparés la lumière est diffusée par les grains individuels ou de petits agrégats et non par des agrégats de grande taille.

[Salisbury and Wald, 1992] et *[Cooper and Mustard, 1999]* avaient déjà identifié de tels effets dans le moyen infrarouge et les avaient interprétés par un changement de régime de diffusion ; les petits grains, lorsqu'ils sont séparés par une distance de taille similaire ou plus grande que la longueur d'onde, diffusent de manière individuelle contrairement aux surfaces compactes, où les larges agrégats de grains diffusent la lumière comme des grains uniques de taille équivalente, ce que *[Salisbury and Wald, 1992]* appellent la **diffusion cohérente**.
Dans le visible et le proche infrarouge, *[Jost et al., 2016]* a rapporté que la densité des surfaces influence également leur photométrie, en particulier aux petits angles de phases où les effets d'opposition dominent.
Nos mesures ne montrent néanmoins aucune diminution significative de la réflectance liée à l'augmentation de la porosité.

IV.6 Modélisation de l'interaction lumière-grains hyperfins : calcul des efficacités d'absorption et de diffusion et de la fonction de phase d'un grain hyperfin

Pour modéliser la propagation de la lumière dans les milieux particulaires composés de grains sub-micrométriques, il est nécessaire de connaître l'interaction de la lumière avec un grain.
Pour ce faire nous avons utilisé la théorie de Mie pour quantifier les efficacités d'absorption Q_a et de diffusion Q_s et la fonction de phase P_f. La théorie de Mie se prête bien à l'étude de grains de taille comparable à la longueur d'onde à laquelle ils sont éclairés, mais elle fait l'hypothèse de grains sphériques et isolés.
Nous avons utilisé une implémentation python de la théorie de Mie développée par *[Sumlin et al., 2018]*. Ce code permet de calculer Q_a, Q_s, ainsi que la fonction de phase à partir des constantes optiques des matériaux, qui sont utilisés pour calculer l'albédo de simple diffusion (en anglais Single Scattering Albedo abrégé, SSA) $\varpi = \frac{Q_s}{Q_a+Q_s}$. C'est ϖ que l'on étudie pour caractériser la diffusion de la lumière par les grains puisqu'il représente la fraction diffusée de la lumière.
La modélisation des propriétés de diffusion des grains s'est faite seulement pour l'olivine dans les matériaux peu absorbants puisque nous ne disposions des indices optiques $n + ik$ que pour cette dernière. Nous avons utilisé les constantes optiques d'une olivine San Carlos ($Fo > 95$) présentés dans *[Zeidler et al., 2011]*.

La **Figure IV.12** montre la réduction de la bande d'absorption dans les variations du SSA avec la taille de grains. On constate un aplatissement du SSA sur toute la gamme spectrale étudiée ($[0.5; 2.5]\,\mu m$) lorsque le paramètre de taille $X = \frac{2\pi r}{\lambda}$ diminue tout en restant supérieur à 1. On remarque également une augmentation de la valeur du SSA lorsque la taille de grains diminue. Ces variations sont dues à la diminution de l'efficacité d'absorption Q_a.

Lorsque la taille des grains devient inférieure à la longueur d'onde (paramètre de taille $X < 1$), le SSA montre une pente bien plus forte dans les grandes longueurs d'onde, provenant de la chute de l'efficacité de diffusion Q_s des grains.

Un autre paramètre caractérise également l'interaction de la lumière avec les grains. Il s'agit de la fonction de phase (P_f). Elle détermine la direction la plus probable dans laquelle les photons sont diffusés. C'est un paramètre important puisqu'en jouant sur la direction préférentielle de diffusion des photons, elle peut diminuer ou augmenter la fraction de lumière réfléchie par une surface.
La fonction de phase est également dépendante de la taille des diffuseurs et de la longueur d'onde. La **Figure IV.13** illustre les variations de la fonction de phase en fonction de la taille de diffuseur et de la longueur d'onde. À longueur d'onde constante, on observe que la fonction de phase est très élancée dans la direction de la lumière incidente, pour les diffuseurs les plus larges. Ce pic dans la direction d'incidence correspond au pic central de la tache d'Airy.
Lorsque la taille des diffuseurs diminue, la fonction de phase devient plus symétrique, jusqu'à arborer la forme en haricot typique des diffuseurs Rayleigh pour des diffuseurs de $0.1\,\mu m$ de rayon.

Lorsque l'on considère la taille des diffuseurs comme constante et que l'on s'intéresse aux variations de P_f dues à la longueur d'onde, on remarque que les grandes longueurs d'onde sont diffusées de manière plus uniforme que les plus courtes.

Cette variation de la forme de la fonction de phase est en fait régie par le paramètre de taille

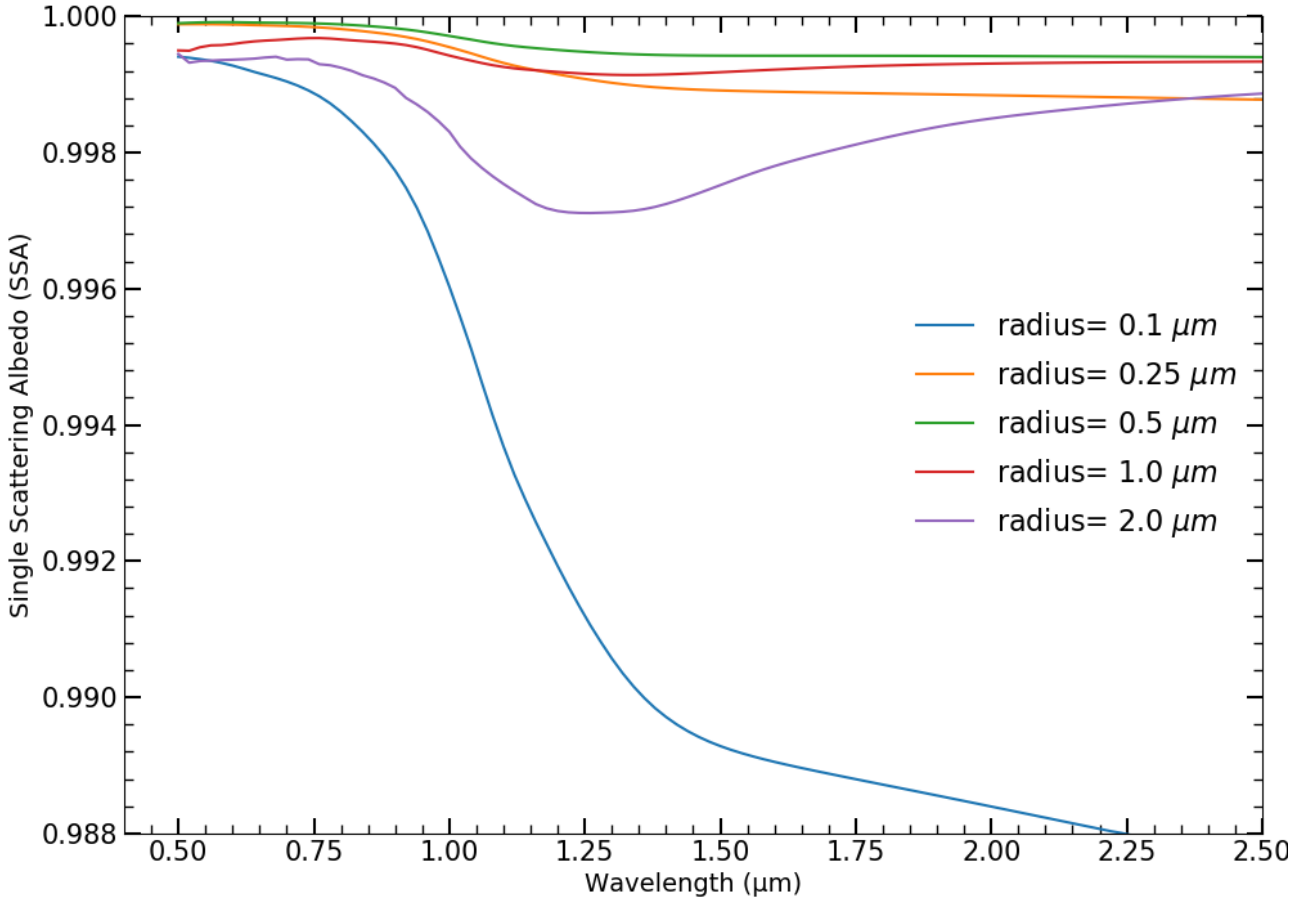

FIGURE IV.12 – Variation de l'albédo de simple diffusion ϖ pour des grains d'olivine de différentes tailles. Avec la diminution de la taille des grains $r \in [0.25; 2]\,\mu m$ tout en restant supérieure à la longueur d'onde ($X = \frac{2\pi r}{\lambda} \in [1; 5]$), ϖ perd son contraste et s'aplatit sur toute la gamme spectrale. Cependant lorsque les grains sont suffisamment petits ($X < 1$) l'albédo de simple diffusion présente une pente bleue dans le proche infrarouge et ne montre pas de signature d'absorption

$X = \frac{2\pi r}{\lambda}$. Lorsque $X > 3$, la diffusion se fait majoritairement vers l'avant, en revanche, pour des valeurs de X plus faibles, la diffusion se fait de façon plus homogène. Lorsque $X < 0.7$ on peut considérer que la diffusion se fait de manière symétrique.

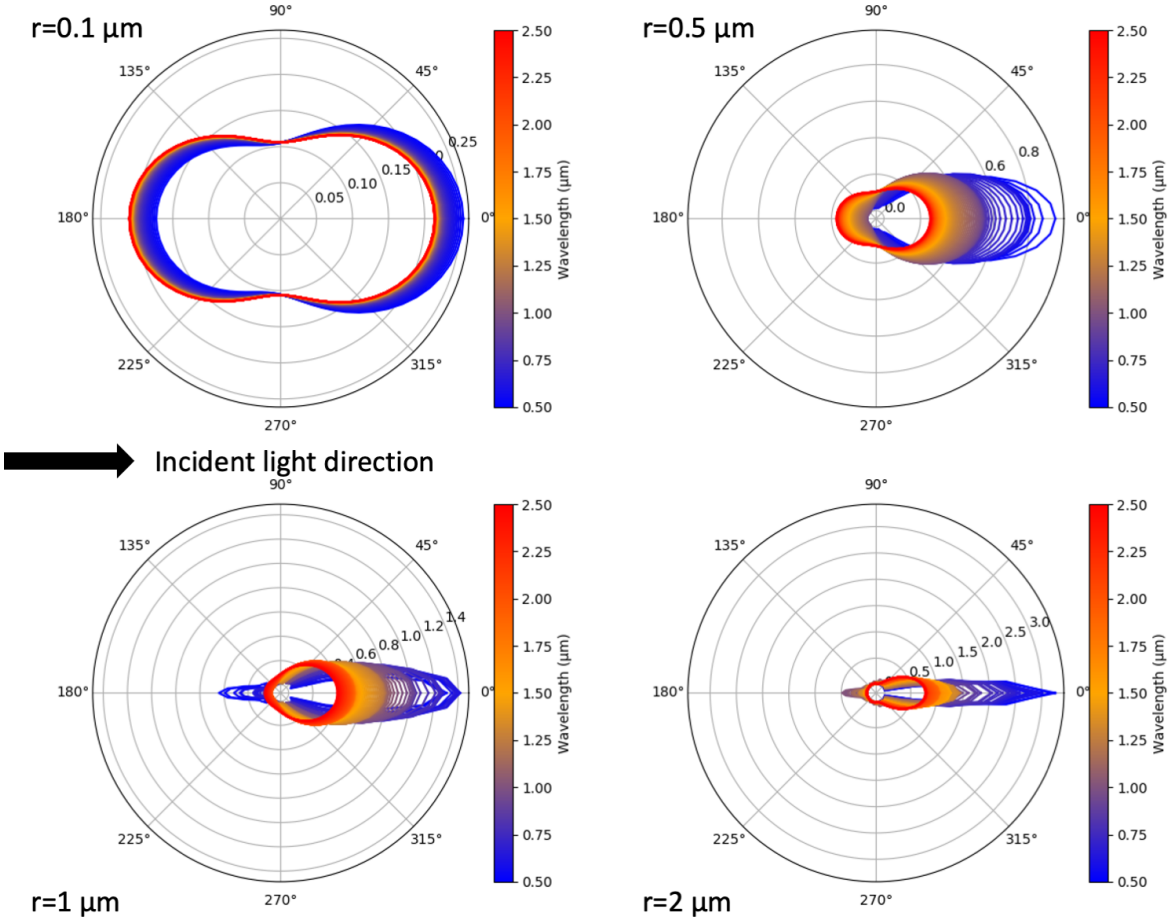

FIGURE IV.13 – Illustration des changements de forme de la fonction de phase P_f avec le rayon des grains et la longueur d'onde pour des diffuseurs composés d'olivine. Pour de larges diffuseurs ($> 2\,\mu m$), la fonction de phase est très étroite et allongée dans la direction de la lumière incidente (diffusion vers l'avant). En revanche avec la diminution de la taille des diffuseurs, elle devient plus symétrique et rejoint la forme en haricot du régime de Rayleigh pour des diffuseurs de $0.1\,\mu m$ de rayon. On constate donc que la forme de la fonction de phase est bien dépendante du paramètre de taille. Les grandes longueurs d'onde (en rouge) sont toujours moins diffusées vers l'avant que les longueurs d'onde les plus petites (en bleu). Cette dépendance du paramètre de taille exerce ainsi une certaine influence sur la pente spectrale puisque les longueurs d'onde les plus grandes seront mieux rétro-diffusées que les plus petites. Les fonctions de phases présentées ici sont normalisées de sorte que l'intégrale de l'intensité totale diffusée soit égale à 1 pour chaque longueur d'onde, dans l'objectif de mettre en évidence les changements de forme de la fonction de phase, i.e. des directions de diffusion préférentielles.

Cependant, la diffusion par un grain isolé n'explique pas seule les effets observés sur les mesures spectrales des surfaces composées de grains hyperfins. En effet ce déplacement de la direction de diffusion vers l'arrière devrait induire un rougissement puisque la lumière a plus de chances d'être rétro-diffusée pour des grains de taille inférieure que la longueur d'onde contrairement à des grains bien plus larges. Il faut cependant garder à l'esprit que les efficacité de diffusion et d'absorption des grains dépendent fortement de leur taille vis-à-vis de la longueur d'onde de la lumière qui les éclaire. Ainsi pour les grandes longueurs d'ondes, les efficacités de diffusions et d'absorption sont faibles, et la lumière n'interagit que peu avec les grains, diminuant la chance de rétro-diffusion vers le détecteur ; on perd ainsi une partie du signal pour les grandes longueurs d'ondes par absorption dans les profondeurs de l'échantillon. En outre comme les grains ne sont pas isolés, on doit garder en tête que les interactions entre grains qui peuvent sensiblement déformer la fonction de phase.

IV.7 Transfert radiatif et modélisation de la réflectance pour des grains hyperfins peu absorbants dans des surfaces compactes et hyperporeuses

Afin de pouvoir explorer la propagation de la lumière et interprêter les spectres de nos échantillons, nous avons utiliser le modèle de Hapke (voir Chapitre I) pour synthetiser des spectres en réflectances.

Ainsi, nous avons comparé la réflectance mesurée dans nos échantillons à celle que donne le modèle de Hapke pour des tailles de grains similaires, et aux mêmes angles de phases. Comme nous ne disposons que des indices optiques de l'olivine, nous n'avons porter cette étude que sur les échantillons à base d'olivine.

Dans le modèle de Hapke, nous avons utilisé les formules données par *[Hapke, 1993]* dérivées de l'optique géométrique pour calculer l'albédo de simple diffusion dans le cas où les grains sont supérieur à $10\,\mu m$, ainsi que la théorie de Mie avec l'implémentation Python de *[Sumlin et al., 2018]* pour le cas où les grains sont de taille comparable à la longueur d'onde. Nous n'avons cependant pas utilisé la fonction de phase donnée par la théorie de Mie, mais celle utilisée par *[Hapke, 1993]*, à savoir une fonction de Henyey-Greenstein à deux termes. Nous avons pris comme paramètres d'asymétrie et de largeur des lobes de diffusion, ceux associés à des particules comprenants une densité moyenne de diffuseurs internes ($c = 0.5$ et $b = 0.22$, *[Hapke, 1993]* ; *[Hapke et al., 2012]*), pour la simple raison que le broyage est suceptible de créer des fractures dans les grains.

Nous avons également essayé de simuler une porosité en calculant un mélange d'albédo de simple diffusion comme décrit dans *[Hapke, 1993]*, où les grains d'olivine sont mélangés à des grains de vide d'indice optique $n + ik = 1$.

La **Figure IV.14** met en regard les spectres mesurés sur les échantillons d'olivine pour des tailles de grains décroissantes ainsi que celui mesuré sur l'échantillon hyperporeux. On remarque que nos profondeurs de bandes et la forme de nos spectres mesurés ne correspondent pas à ce que le modèle de Hapke prédit. En particulier, dans le cas des petits grains, la forme prédite du spectre affiche une pente bien trop importante par rapport à ce que l'on observe pour des grains de taille équivalente. La forme et la profondeur de la bande à $1\,\mu m$ sont d'ailleurs totalement différentes.
On constate également que le modèle ne parvient pas à reproduire parfaitement la forme du spectre (pas de pente bleue) de la surface hyperporeuse en simulant une porosité avec des "grains de vide", ni sa photométrie.

Ce résultat n'est pas surprenant puisque le modèle de Hapke est destiné à l'étude des surfaces de grains fins, mais dans des surfaces compactes, où tous les grains sont en contacts. Ainsi, le modèle ne rend pas compte des effets de diffusion individuelle par les grains d'olivine.

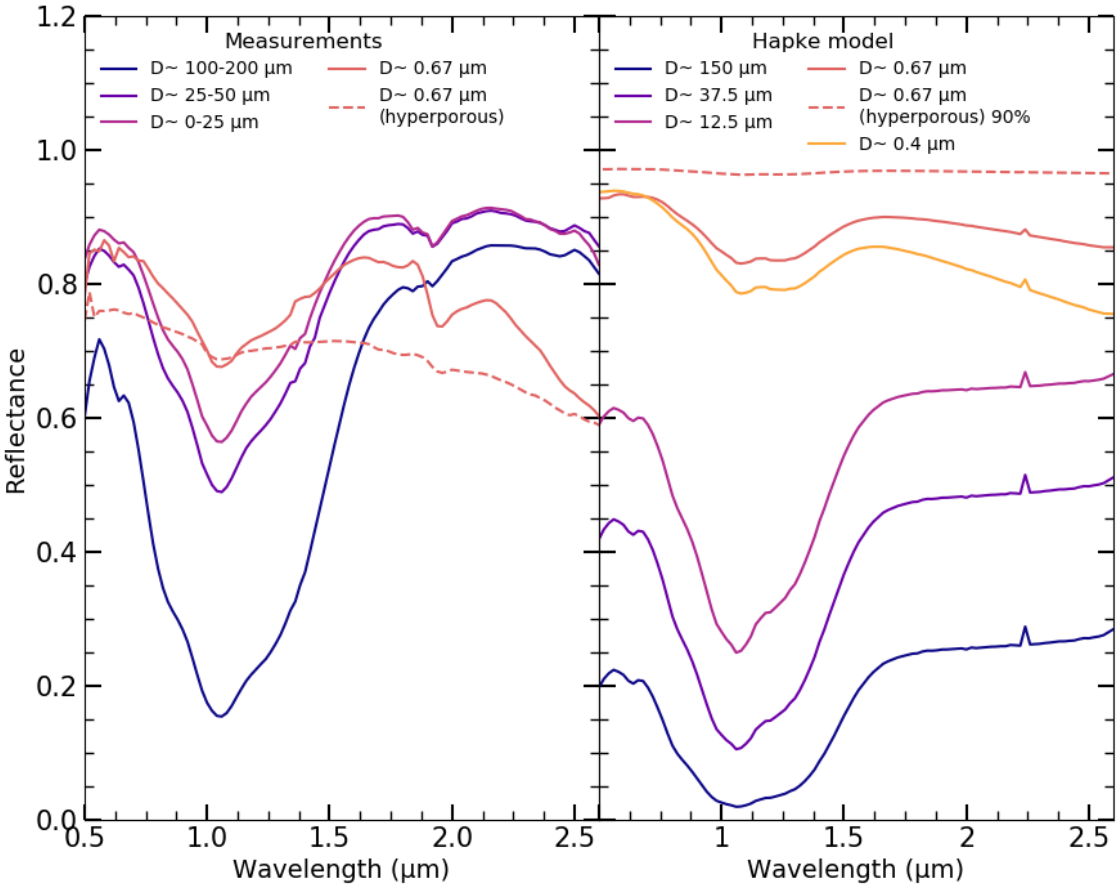

FIGURE IV.14 – Spectres en réflectance mesurés sur nos échantillons en regard des spectres synthétiques prédit par le modèle de Hapke pour des tailles de grains similaires à celles de nos mélanges. Le modèle ne parvient pas à reproduire l'évolution des spectres avec la diminution de la taille des grains, ni avec l'augmentation de la porosité.

IV.8 Implications des effets spectraux relatifs à la taille des grains et à la porosité sur les observations de Petits Corps

Les astéroïdes de types-D et -P ainsi que les comètes présentent des spectres dans le Vis-NIR caractérisés par un albédo faible et une quasi absence de bande d'absorption. Pour expliquer la faible valeur d'albédo de la comète de Halley, *[Greenberg, 1986]* a proposé que la présence de grains hyperfins, dont la taille est plus petite que les longueurs d'onde associées au domaine du visible, est à l'origine de l'aspect sombre de la surface de la comète.
Bien que les mesures de réflectance dans le MIR sur les matériaux clairs montrent un effet d'assombrissement avec la diminution de la taille des grains (*[Mustard and Hays, 1996]* ; résultats présentés en Chapitre VII), on ne constate pas de réduction significative du niveau de réflectance du continuum dans le visible (aux alentours de $[0.5 - 0.7]\,\mu m$) avec la diminution de la taille de grains constitués de matériaux peu absorbants. Il apparaît donc nécessaire d'invoquer une autre hypothèse pour expliquer le faible albédo observé sur les Petits Corps, comme la présence de matériaux absorbants (voir Chapitre V).

Cependant, nous pouvons tirer quelques conclusions sur les propriétés spectrales des surfaces poreuses composées de grains hyperfins.

IV.8.1 La dégénérescence spectrale

On constate en effet que les échantillons tendent vers un même type de forme de spectre, caractérisé par un très faible contraste de bande et une légère pente bleue (**Figure IV.7**).
L'olivine est un exemple frappant puisque sa bande d'absorption caractéristique à $1\,\mu m$ qui possède une profondeur relative de 80 %, est réduite à 7 % dans le cas du résidu de sublimation de grains hyperfins. De même les bandes d'absorption du pyroxène ont drastiquement réduites en passant de 19 % à 9 % pour la bande à $0.9\,\mu m$, alors que la seconde a completement disparu.
Lorsque l'on s'intéresse aux pentes spectrales, on remarque sur la **Figure IV.7** que les résidus de sublimation de l'olivine et du pyroxène ont des valeurs très proches. Nous avons appelé **dégénérescence spectrale** ce phénomène d'uniformisation des spectres avec la diminution de la taille de grains et l'augmentation de la porosité dans les surfaces.
Une des conséquence de ce phénomène est la complication de l'interprétation des observations spectroscopiques dans le Vis-NIR pour des objets présentant des surfaces poreuses composées de grains hyperfins, comme les comètes, puisque l'absence de bande d'absorption d'un matériau **X** ne signifie pas que ce matériau **X** n'est pas présent dans la surface. Cette dégénérescence complique également la quantification des matériaux dans une surface puisque l'on ne peut pas se fier aux profondeurs de bandes pour connaître leur abondance relative.

IV.8.2 Spectres des type-S/-V et grains hyperfins

Comme décrits dans la partie introductive, les astéroïdes de type-S regroupent des objets non différenciés. Leur spectre relativement brillant (10 % de réflectance) montre une forte pente spectrale rouge et présente des bandes d'absorption à 0.95 et $2\,\mu m$ (*[DeMeo et al., 2009]*), suggérant la présence de silicates.

Les astéroïdes étant soumis à de nombreux impacts, on peut légitimement penser qu'ils sont recouverts de grains hyperfins. Les expériences de cratérisation montrent en outre que ces impacts sont capables de créer des grains plus petits que 1 micromètre (*[Buhl et al., 2014]*).
La **Figure IV.15** compare les spectres normalisés des astéroïdes de type-S (spectre Vis-NIR moyen) avec les spectres du pyroxène et de l'olivine dans des surfaces compactes et hyperporeuses composées de grains hyperfins. On remarque que la bande des types-S possède une profondeur similaire à celle de la surface hyperporeuse du pyroxène hyperfin, cependant elle est bien moins étroite que celle de ce dernier (4 fois plus large). La pente spectrale est également bien différente puisque le pyroxène montre une pente négative (pente bleue) contrairement à celle des types-S qui est positive (pente rouge).

Contrairement aux type-S, (4) Vesta est un astéroïde différencié. Le spectre de sa surface présente deux profondes bandes d'absorption à 0.9 et $2\,\mu m$ correspondant à la présence de roches basaltiques riches en pyroxène (*[Gaffey, 1997]* ; *[Drake, 2001]*).
Nous avons ainsi comparé un spectre de la surface de Vesta tiré de *[DeMeo et al., 2009]* avec nos échantillons constitués de pyroxène. On note sur la **Figure IV.16** que le spectre de Vesta montre des bandes bien plus marquées que celles des spectres mesurés sur les échantillons de pyroxène hyperfins dans des surfaces compactes et hyperporeuses. En outre, Vesta affiche une pente bien plus rouge que celles mesurées sur nos échantillons de pyroxène.

Ces comparaisons avec les astéroïdes de type-S et -V montrent que leurs surfaces ne présentent pas les signatures spectrales associées à la présence de grains hyperfins dans des couches hyperporeuses. On peut cependant faire l'hypothèse que le resurfaçage des surfaces par des impacts météoritiques contribue à compacter les grains hyperfins s'ils y sont présents, ou bien

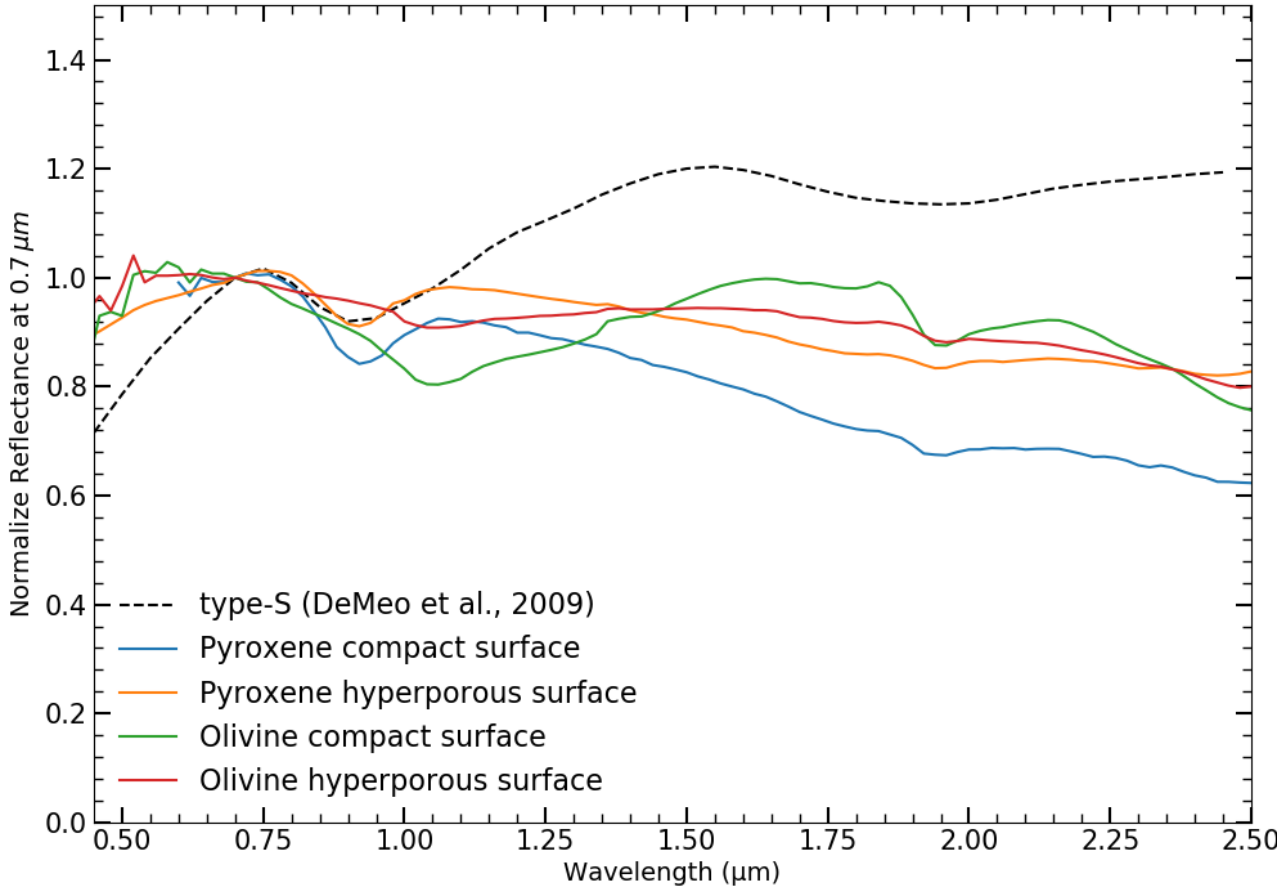

FIGURE IV.15 – Comparaison d'un spectre moyen d'astéroïdes de type-S avec les surfaces compactes et hyperporeuses de grains hyperfins de pyroxène et d'olivine. On remarque que la profondeur de bande à 0.9 μm des type-S est similaire à celle du pyroxène dans une surface hyperporeuse, cependant la largeur de la bande et la pente spectrale restent bien différentes (bande 4 fois plus large et pente rouge).

que les grains sont agglomérés comme on peut l'observer dans les météorites.

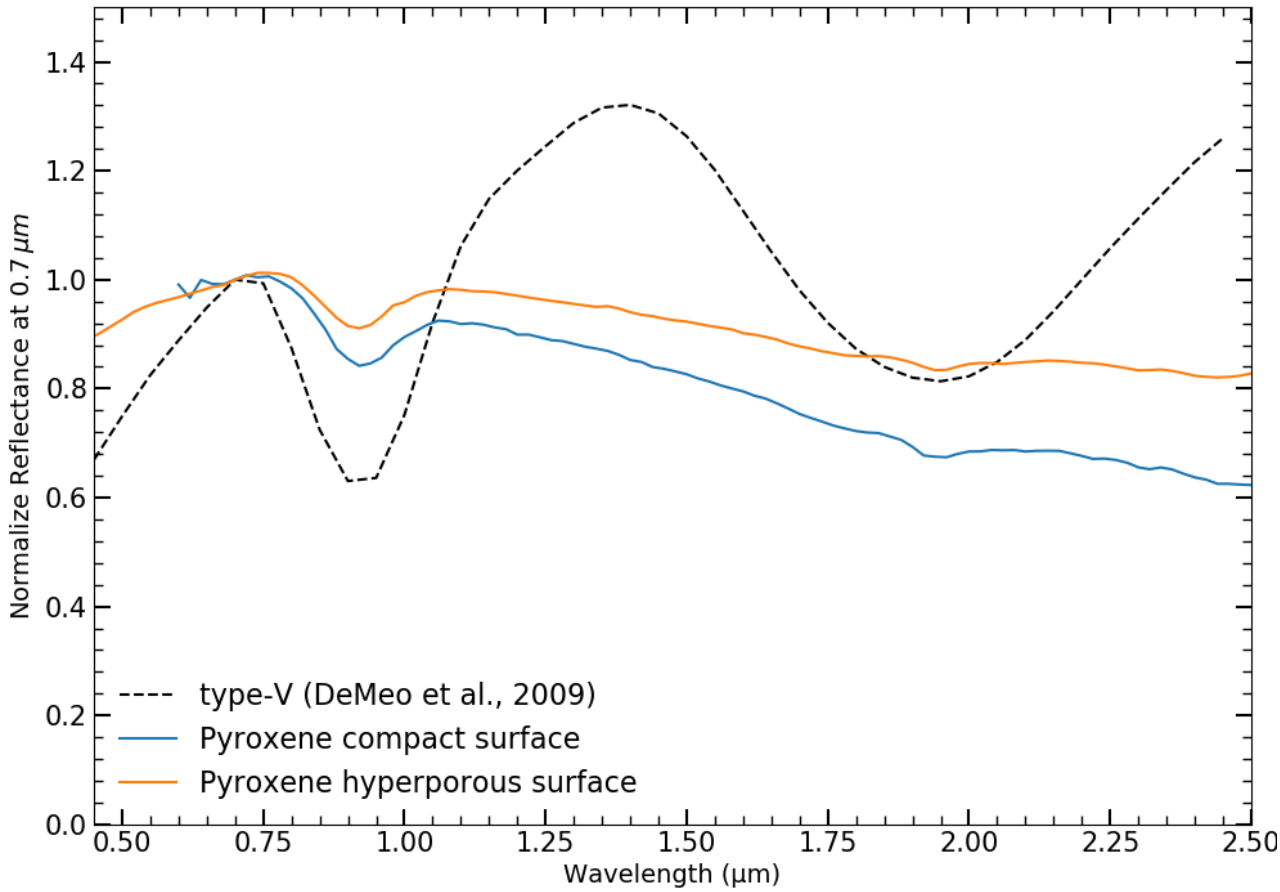

FIGURE IV.16 – Comparaison du spectre de la surface de l'astéroïde (4) Vesta (type-V) avec les surfaces compactes et hyperporeuses de grains hyperfins de pyroxène. Les bandes d'absorption du spectre de Vesta sont bien plus marquées que celles des spectres des échantillons de pyroxène. En outre, la pente spectrale de Vesta est rouge, contrairement à nos échantillons qui montrent des pentes bleues. Cette comparaison suggère que Vesta ne possède pas une surface poreuse composée de grains hyperfins, ou bien que ceux-ci sont compactés et diffusent la lumière comme des grains bien plus gros.

Chapitre V

L'influence de la présence de grains «hyperfins» dans les surfaces sombres sur les mesures spectrales dans le Vis-NIR

Ce chapitre reprend la même structure que le précédent pour mettre en exergue, dans le Vis-NIR, les effets spectraux, liés à la taille de grains et à la porosité dans les échantillons constitués de matériaux absorbants.

L'objectif des expérimentations et mesures effectuées sur les matériaux absorbants est de rechercher des composés opaques pour la synthèse des analogues de surfaces de Petits Corps, qui présentent des similarités avec les observations (pente spectrale, niveau de réflectance), dans l'objectif de déterminer, par comparaison avec les observations, les propriétés optiques de la surface des Petits Corps, et d'en dériver de potentielles informations qualitatives quant à leurs surfaces (taille de grains, porosité).

V.1 Spectre en réflectance des composés initiaux

Dans cette étude nous n'avons utilisé que deux matériaux pour explorer les effets de la taille des grains et de la porosité sur les spectres : le sulfure de fer et l'anthracite (**Tableau II.1**). La présence de sulfure de fer a été attestée (*[Dobrica et al., 2012]*)) sur les *UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites* (UCAMMs), en compagnie de matière organique carbonée. C'est donc pour cette raison que nous avons choisis d'étudiés le effets de la taille des grains et de la porosité dans des surfaces pour ces matériaux.
Bien que le PSOC1532 puisse être utilisé comme agent absorbant dans le visible (réflectance inférieure à 5 % à 0.5 μm) et qu'il présente en plus des similarité de composition élémentaire avec la matière organique insoluble et avec les chondrites (*[Quirico et al., 2009]*), il n'a pas été retenu ici en raison de la présence d'une phase soluble dans l'éthanol. Comme nous nous intéressons à l'effet de la taille des grains, il est indispensable de pouvoir définir un grains et de lui attribuer une taille, chose impossible à faire avec une phase soluble qui va former une pâte suite aux broyages colloïdaux.

On distingue sur la **Figure V.1** que les spectres du sulfure de fer et de l'anthracite pour les grains les plus gros ($D > 50\,\mu m$ pour le FeS et $D > 200\,\mu m$ pour l'anthracite) sont caractérisés par un albédo très bas (< 10 % de réflectance), ainsi qu'une pente rouge dans le proche infrarouge.

Les matériaux étudiés étant anhydres, on n'observe pas de profonde bande d'absorption de l'eau aux alentours de 2.8 μm comme c'est le cas pour les silicates étudiés dans le chapitre précédents. Nous pourrons ainsi étudier tout le spectre entre 0.6 et 4.2 μm.

Le sulfure de fer montre dans le visible, une forte pente rouge. On remarque une brisure de pente spectrale vers 1.1 μm dans le cas du sulfure de fer. En raison de la brisure de pente spectrale entre vers 1.2 μm dans les deux spectres, nous ne considérerons que les pentes spectrales à partir de 1.3 μm et jusqu'à 4.2 μm. La pente spectrale exprimée en $\%.100nm^{-1}$ est calculée de la même manière que pour les matériaux clairs (IV.2).
Comme il ne présentent aucune bande d'absorption entre 0.6 et 4.2 μm, l'analyse des effets spectraux de la taille des grains et de la porosité se portera uniquement sur le niveau de réflectance du continuum et de la pente spectrale.

V.2 Changements des caractéristiques spectrales

V.2.1 Effets spectraux liés à la diminution de la taille de grains dans la surface

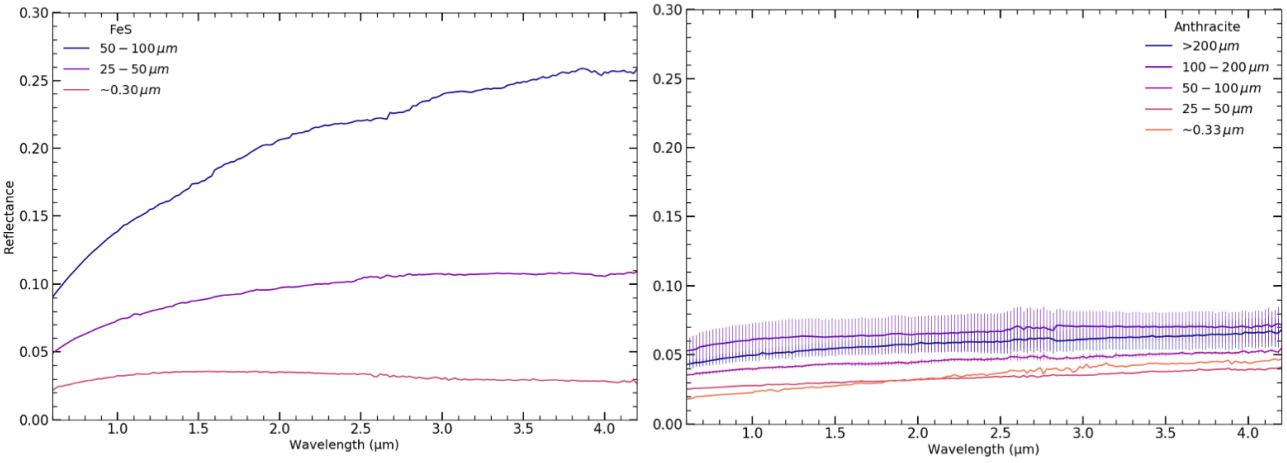

FIGURE V.1 – Spectres en réflectance des poudres de chaque composé absorbant : le sulfure de fer **(a)** et l'anthracite **(b)**. Le sulfure de fer montre une diminution de la réflectance quand la taille de grains diminue. Pour l'anthracite, les mesures montrent également une tendance vers un assombrissement. Il est important de noter que la réflectance de l'anthracite est dès les grains larges ($D \sim 100\,\mu m$) bien plus faible que celle du sulfure de fer. Les spectres présentés pour l'anthracite sont des moyennes de plusieurs spectres mesurés afin de s'affranchir des effets de réflections spéculaires sur les facettes des grains, en particuliers lorsque ceux-ci sont larges (typiquement $D > 50\,\mu m$). Les barres d'erreurs représentent l'écart-type calculé pour les différents spectres moyens. Au niveau de l'évolution de la pente spectrale, ils présentent en revanche des comportements différents ; le sulfure de fer bleuit (diminution de la pente) alors que l'anthracite rougit (augmentation de la pente). La forme du spectre de l'anthracite change également, perdant sa concavité entre 0.5 et 4.2 μm.

On remarque dans la **Figure V.1** que la réflectance diminue lorsque la taille de grains décroît, passant de 10 à 3.4 % pour le FeS. Dans le cas de l'anthracite (**Figure V.1(a)**, **Figure V.2(a)**), on note également une tendance à la baisse du niveau de réflectance du continuum avec la diminution de la taille des grains, passant de 7.3 à 3.6 %. Cette diminution de la réflectance avec la taille des grains a déjà été observée sur des sulfures de fer (troilite *[Britt et al., 1992]*, pyrrhotite *[Rousseau et al., 2018]*) et sur des météorites ferreuses (*[Cloutis et al., 2015]*). Dans ces expériences, nous mettons en évidence comportement spectral similaire aux échantillins riches en métaux avec un matériau non métallique (anthracite).

En raison de la forte réflexion spéculaire sur les facettes des grains d'anthracite, les spectres d'anthracites à gros grains présentés dans la **Figure V.1** sont des moyennes de spectres sur plusieurs mesures.

	Pente spectrale ($\%.100nm^{-1}$)		**Réflectance**
Sulfure de fer	entre 0.7 et 1.0 μm	entre 2.0 et 3.8 μm	à 2.2 μm
$50-100\,\mu m$	13.6	1.2	0.214
$25-50\,\mu m$	12.5	0.5	0.099
$\sim 0.30\,\mu m$	10.1	-1.0	0.034
$\sim 0.30\,\mu m$ (hyperporeux)	8.7	0.2	0.029
Anthracite	entre 0.7 et 1.0 μm	entre 2.0 et 3.8 μm	à 2.2 μm
$> 200\,\mu m$	3.6	0.6	0.06
$100-100\,\mu m$	2.8	0.4	0.07
$50-100\,\mu m$	2.6	0.8	0.05
$25-50\,\mu m$	2.4	1.3	0.03
$\sim 0.33\,\mu m$	4.9	2.2	0.03
$\sim 0.33\,\mu m$ (hyperporeux)	4.8	5.3	0.03

TABLE V.1 – Valeurs de pente spectrale, et de niveau de réflectance pour les différents échantillons absorbants sous forme de poudres et de résidus de sublimation.

Le phénomène de réflexion spéculaire de la surface est bien visible dans la **Figure V.2(b)**, où l'on peut discerner les facettes individuelles réfléchissant la lumière. Cependant il semble s'atténuer avec la diminution de la taille des grains, puisque l'on ne parvient plus à l'oeil nu à séparer les facettes grâce à des niveaux de réflectance différents.
Comme la variabilité de la mesure de la réflectance est élevée, nous avons réalisé pour les poudres d'anthracite plusieurs mesures des mêmes échantillons que l'on a fait tourné de 90^o. Ces mesures ont ensuite étés moyennées et l'écart-type de la réflectance associé à la moyenne de chaque spectre est présenté comme barre d'erreur. Comme on le voit sur la **Figure V.1**, l'écart-type de la réflectance est d'environ 1 % sur toute la gamme spectrale étudiée pour la poudre de grains $100-200\,\mu m$. Ainsi il est donc possible que cette poudre soit moins brillante que celle contenant des grains plus larges. Néanmoins comme il l'est montré sur la **Figure V.2(a)**, on constate une tendance générale à la diminution de la réflectance du continuum du spectre de l'anthracite avec celle de la taille des grains dans la surface, passant de 6% pour des grains $D > 200\,\mu m$ à 3% pour les grains sub-microscopiques. Sur cette figure, on remarque également que la variabilité des mesures diminue à sous $100\,\mu m$, indiquant que l'influence de la réflexion spéculaire sur la réflectance des spectres diminue.

On observe sur la **Figure V.1** que les grains larges d'anthracite ($D \sim 100\,\mu m$) sont déjà très sombres (réflectance d'environ 7 %), alors que celle du FeS se varie de 9% dans le visible

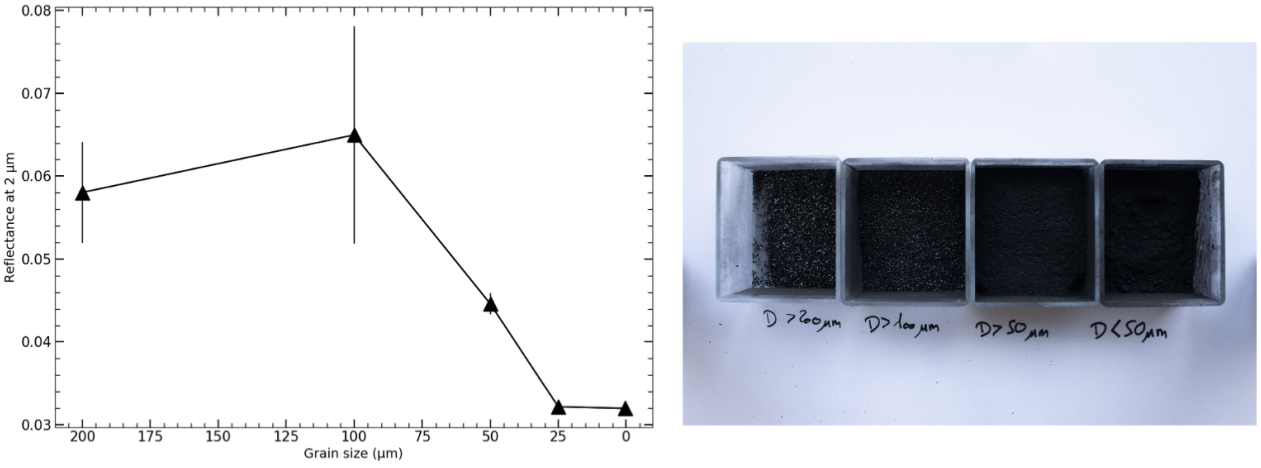

FIGURE V.2 – **(a)**Évolution du niveau de réflectance du continuum des spectres de l'anthracite avec la diminution de la taille de grains. En raison de la présence de facettes réfléchissantes sur les grains, l'orientation de ses derniers lors de la mesures influence grandement le niveau de réflectance. Selon l'orientation des grains, on peut observer une surface très réfléchissante, ou bien plus sombre. C'est pourquoi il a été décidé de présenter des moyennes de spectres pour l'anthracite. Les barres d'erreurs représentent ici l'écart-type de la réflectance calculé pour chaque spectre moyen. **(b)** On distingue ces réflexions sur cette photographie présentant les différents échantillons d'anthracite en fonction de la taille des grains dans la poudre.

à 26% à 4 μm. On constate également que pour les grains sub-microscopiques, les réflectances pour les deux matériaux opaques sont très proches, avec des valeurs autour de 3%.

On remarque aussi des changements de la pente spectrale pour les deux types d'opaques. Les deux matériaux voient leur pente diminuer dans le visible et le proche infrarouge.

Entre 2.3 et 4.2 μm, les deux matériaux présentent des évolutions différentes.
Comme on peut le constater sur la **Figure V.5(b)**, le sulfure de fer tend à perdre son caractère rouge, en montrant une pente négative de $-1\,\%.(100nm^{-1})$ dans le NIR pour les grains sub-micrométriques.
Au contraire, l'anthracite voit sa pente augmenter sur le même intervalle de mesure (**Figure V.5(b)**), passant de 0.6 pour les grains plus grands que 200 μm à $2.2\,\%.(100nm^{-1})$ dans le cas des grains sub-micrométriques.

On observe également un changement de la courbure spectrale dans les deux matériaux ; les spectres des grains plus grands que 50 μm montre des spectre concaves alors que pour les grains sub-micrométriques, ils se tendent vers des formes plus convexes.

La **Figure V.6** résume les changements de pente spectrale dans la partie Vis-NIR ($0.6 - 1.0\,\mu m$) et la partie NIR ($2.0 - 4.2\,\mu m$) lorsque la taille des grains dans la surface diminue. Dans le Vis-NIR on observe pour les deux matériaux une diminution de la pente jusqu'à ce que les grains soient de taille inférieure à 50 μm. Lorsque les grains deviennent sub-microscopiques, le bleuissement continue pour le sulfure de fer, tandis que le spectre de l'anthracite rougit.
Dans le NIR, les matériaux ont des évolutions différentes, avec la diminution de la taille des grains, le sulfure de fer voit sa pente diminuer et devenir franchement bleue ($-1.0\,\%.100nm^{-1}$)

alors qu'elle ne fait que rougir dans le cas de l'anthracite.

V.2.2 Effets spectraux liés à l'augmentation de la porosité de la surface

Comme dans le chapitre précédent, nous présentons les spectres de surfaces hyperporeuses composées de grains hyperfins pour les matériaux opaques, synthétisées avec le protocole de sublimation décrit en dans le Chapitre II.

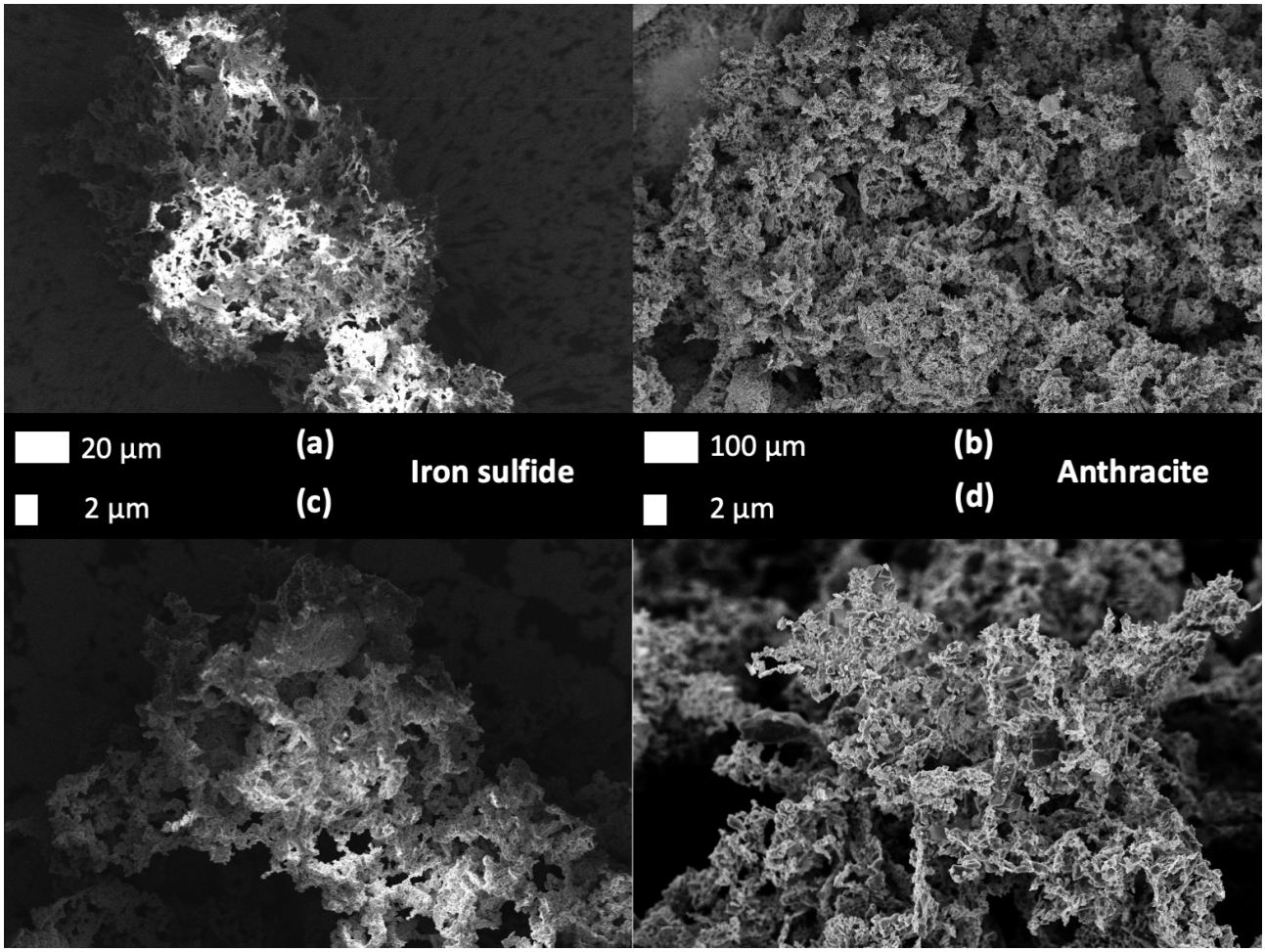

FIGURE V.3 – Image au MEB de résidus de sublimation hyperporeux synthétisés à partir des poudres hyperfines de sulfure de fer ((**a**),(**c**))) et d'anthracite ((**b**),(**d**))).

De même nous continuons l'analyse des caractéristiques spectrales (pente et réflectance dans les deux sous parties Vis-NIR et NIR) comme dans le chapitre précédent, en comparant les spectres mesurés sur les poudres de grains hyperfins sous forme de surface compacte et ceux obtenus sur des surfaces hyperporeuses issues des résidus de sublimations.

Les **Figure V.4(a)** et **Figure V.4(b)** présentent les spectres des matériaux opaques avec des tailles de grains moyennes inférieures aux microns, dans des surfaces compactes et hyperporeuses. On remarque que pour les deux matériaux, les résidus de sublimation affichent une réflectance plus faible d'environ 20% du continuum entre 0.6 et 2.6 μm en comparaison avec la surface compacte.
Pour les deux opaques, on discerne également un rougissement du spectre pour la surface

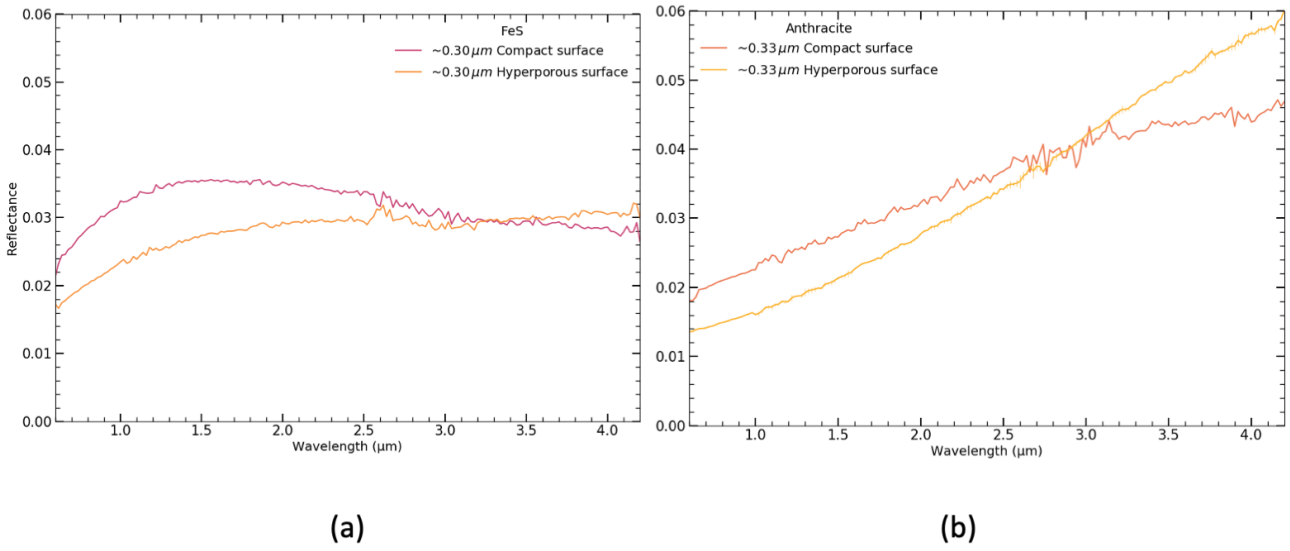

FIGURE V.4 – **(a)** Spectres en réflectance d'une surface compacte et d'une surface hyperporeuse de grains sub-microscopiques de sulfure de fer. La surface hyperporeuse présente un spectre plus rouge que la surface compacte. Sa réflectance est également plus faible dans les courtes longueurs d'ondes ($\lambda < 3.2\,\mu m$). **(b)** Spectres en réflectance d'une surface compacte et d'une surface hyperporeuse de grains sub-microscopiques d'anthracite. La surface hyperporeuse présente un spectre plus rouge que la surface compacte. Sa réflectance est légèrement plus faible dans la gamme des courtes longueurs d'ondes ($\lambda < 2.8\,\mu m$). La forme du spectre de la surface hyperporeuse se montre aussi nettement plus convexe que pour les spectres de l'anthracite présentés en **Figure V.1**.

hyperporeuse par rapport à la surface compacte. Ce rougissement est bien mis en évidence lorsque l'on s'intéresse au ratio des spectres (**Figure V.5**).
En étudiant plus précisément ces ratios spectraux avec la **Figure V.5(c)**, on constate que les deux matériaux présentent des évolutions de leurs spectres identiques avec l'augmentation de la porosité des surfaces. Jusqu'à $2.3\,\mu m$ les ratios des spectres des grains hyperfins dans des surfaces hyperporeuses et compactes affichent des valeurs quasiment indiscernables, indiquant une réflectance plus faible de 20% pour les surfaces hyperporeuses, ainsi qu'un rougissement. Cependant entre 2.3 et $4.2\,\mu m$ les ratios divergent. Celui associé à l'anthracite augmente plus rapidement avec la longueur d'onde que celui du sulfure de fer, signalant un rougissement associé pas seulement à la porosité, mais aussi à la longueur d'onde.

Comme il cela est visible sur la **Figure V.6**, on observe un bleuissement dans la partie Vis-NIR dans le cas du FeS lorsque l'on s'intéresse à la surface hyperporeuse. En revanche, dans le NIR, le spectre devient beaucoup plus rouge, passant de -1 à $0.2\,\%.100nm^{-1}$.

Dans le cas de l'anthracite, la pente augmente dans les deux parties du spectres avec la porosité. On peut observer une augmentation plus forte de la pente dans le NIR, passant de 2.2 à $5.3\,\%.100nm^{-1}$ alors que qu'elle reste stable dans les courtes longueurs d'ondes.

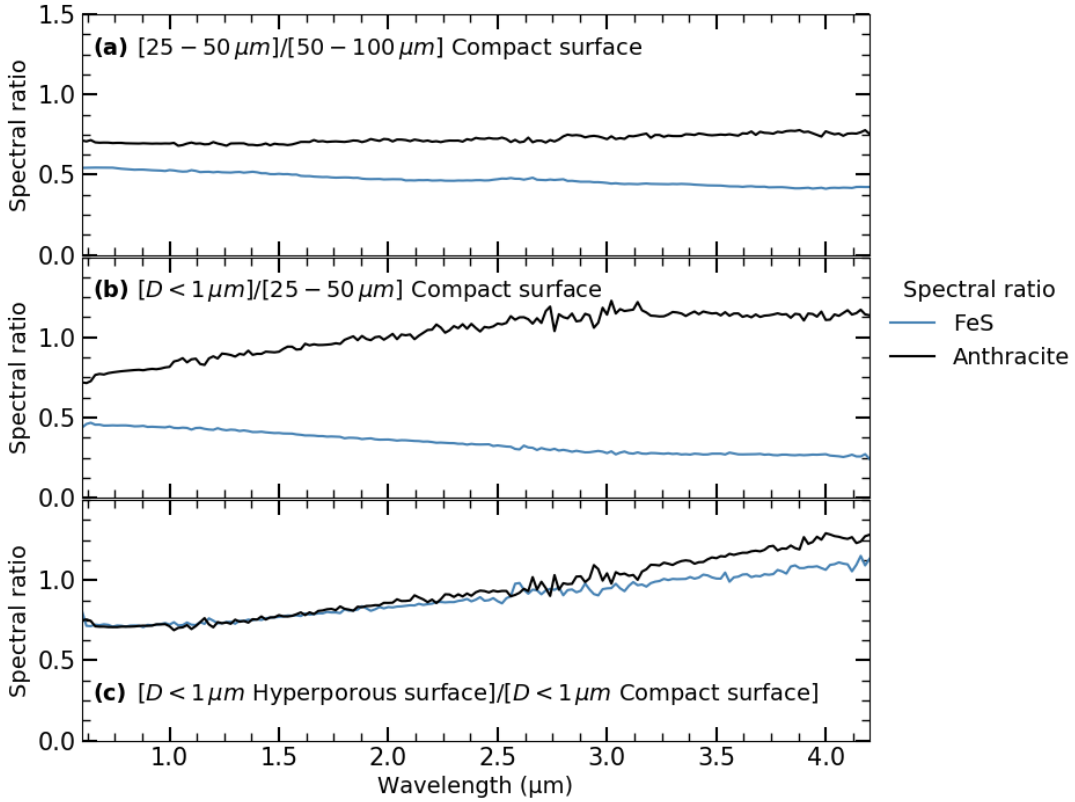

FIGURE V.5 – Ratios des spectres des différents échantillons avec des tailles de grains décroissantes **(a)**,**(b)** et une porosité qui augmente (**(c)**). On remarque des évolutions différentes des ratios avec la décroissance de la taille des grains (**(a)** et **(b)**), mais une évolution similaire jusqu'à 2.3 μm lorsque l'on augmente la porosité **(c)**. On peut noter que lorsque la taille des grains diminue, le FeS bleuit alors que l'anthracite rougit. tandis que lorsque la porosité dans les surfaces augmente les deux matériaux rougissent de la même manière.

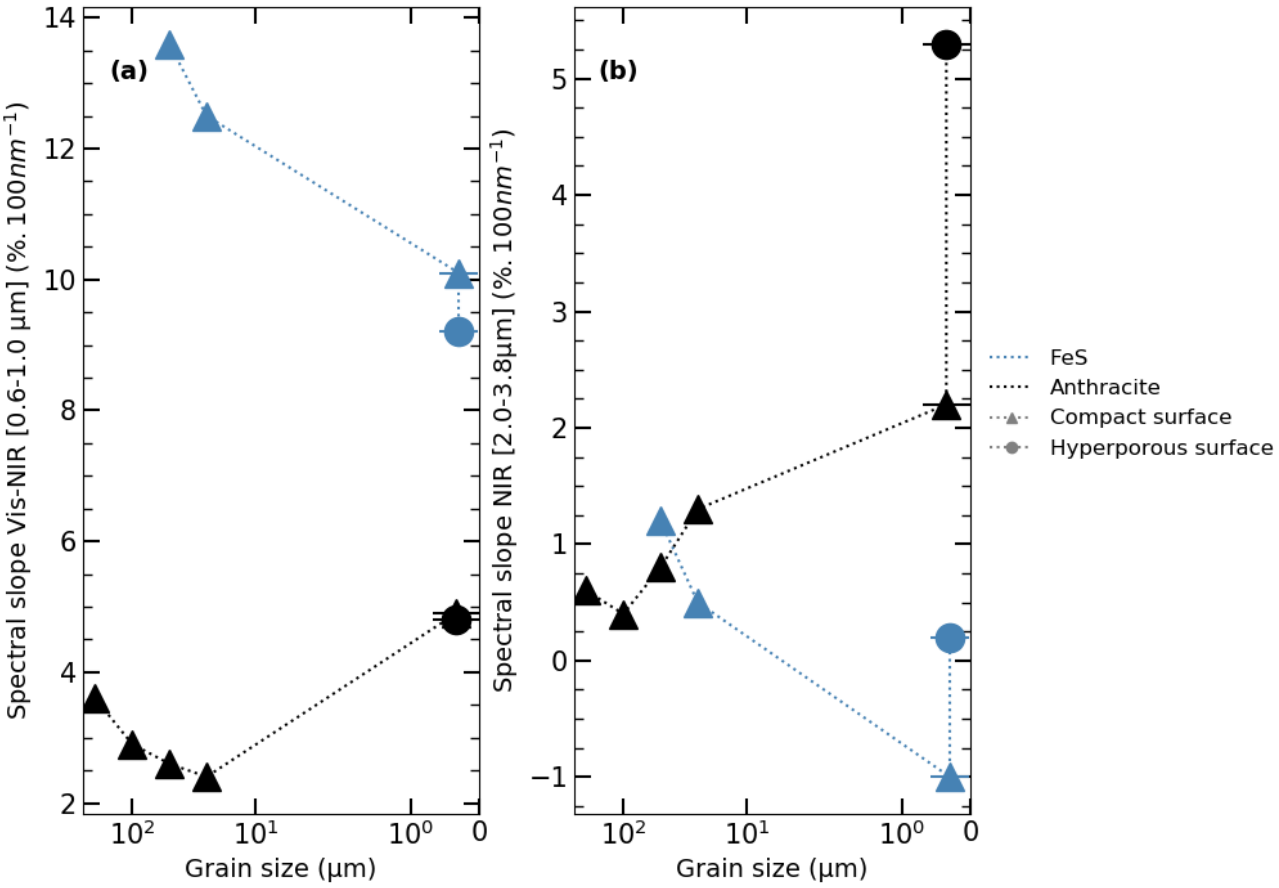

FIGURE V.6 – Variations des pentes spectrales avec la diminution de la taille des grains dans la poudre, et l'augmentation de la porosité, dans les deux domaines de longueurs d'ondes définis en début de chapitre. Les deux matériaux présentent des évolutions différentes de leur pente. Le FeS bleuit lorsque la taille de grains diminue dans les deux parties, jusqu'à afficher une pente négative dans partie NIR **(b)** pour les grains sub-microscopique alors que l'anthracite rougit. Avec l'augmentation de la porosité, on observe un léger bleuissement dans le Vis-NIR **(a)** pour le FeS et une pente stable pour l'anthracite, alors que dans les longueurs d'ondes plus larges, on assiste à un rougissement des spectres des deux matériaux.

V.3 Discussion

V.3.1 Effets spectraux de la taille des grains dans les surfaces

Comme pour les matériaux peu absorbants (voir Chapitre IV), la taille des grains dans les surfaces influence les caractéristiques des spectres.

On retrouve ainsi comme pour les matériaux clairs une évolution commune en terme d'assombrissement général du continuum des spectres avec la diminution de la taille de grains.
De la même manière que pour les matériaux clairs, la réflectance des surfaces est régie par une compétition entre les phénomènes de diffusion et d'absorption. Cependant, dans le cas des matériaux sombres, les réflexions secondaires des photons sont moins probables puisque les grains sont très absorbants ($k > 0.5$). Ainsi, la réflectance des surfaces est fortement dépendante des premières réflexions des photons par les grains (*[Adams and Filice, 1967]*). On peut observer une conséquence de cette dépendance de la première réflexion dans le cas de l'anthracite, et de la forte variabilité de la réflectance avec l'orientation des grains (**Figure V.2**).

Quand la taille des grains diminue mais reste supérieure à la longueur d'onde, comme pour les matériaux brillants, on augmente la densité volumique de facettes dans la surface, augmentant ainsi le nombre de directions possible pour les réflexions spéculaires et ainsi dilue la lumière dans l'espace en la diffusant de manière plus isotrope que pour les grains les plus larges, contribuant à augmenter l'extinction de la lumière par la diffusion dans l'espace et ainsi à baisser la réflectance. En outre, comme les grains sont très absorbants, la lumière diffusée vers l'intérieur de l'échantillon a une faible probabilité d'en ressortir, diminuant aussi la réflectance.

Dans le cas où les grains sont de taille inférieure au micromètre, nous devons utiliser la théorie de Mie pour comprendre l'interaction entre la lumière et un grain. Comme nous ne disposons pas des indices optiques pour le sulfure de fer, nous avons fait le choix d'utiliser les indices optiques du fer par *[Querry, 1985]*, qui montrent un fort coefficient d'absorption ($k > 1$) croissant sur la gamme spectrale étudiée pour un indice de réfraction relativement peu variant sur cette même gamme spectrale.
Pour l'anthracite nous utilisons les indices optiques calculés par *[Blokh and Burak, 1972]*.

Les calculs de l'albédo de simple diffusion (SSA) présentés dans la **Figure V.7** pour différentes tailles de grains montrent une forte dépendance de cette grandeur avec la taille des diffuseurs. Dans le cas du fer (**Figure V.7(a)**), pour les tailles de diffuseurs supérieures à $1\,\mu m$, le SSA est croissant sur la gamme spectrale (pente rouge) en passant de 0.73 à 0.92 sur la gamme spectrale étudiée, impliquant que les longueurs d'ondes les plus grandes de la gamme spectrale étudiées sont mieux diffusées que les plus courtes, développant un la pente rouge des spectres.

En revanche, il diminue fortement passant de 0.67 à 0.1 sur cette même gamme pour des diffuseurs de taille comparable à celle des grains dans nos poudres ($0.3\,\mu m$). Cela suggère que pour ces tailles de grains sub-micrométriques, les grains ne diffusent que peu les photons des grandes longueurs d'ondes et se comportent plutôt comme des absorbeurs.

Dans le cas de l'anthracite (**Figure V.7(a)**), le SSA des diffuseurs les plus larges décroît entre 0.5 et $4.2\,\mu m$, en passant de 0.6 à 0.5. De même, pour les diffuseurs de taille plus petite, le SSA est clairement décroissant, passant de 0.5 à moins de 0.02 sur la gamme de longueur d'onde étudiée. On devrait ainsi s'attendre à mesurer une pente négative (bleue) qui s'affirme avec la diminution de la taille des grains dans les échantillons. Mais au contraire, on constate (**Figure V.1**) dans les mesures que la pente augmente avec la diminution de la taille des grains d'anthracite dans la poudre.

On voit ainsi que les deux matériaux étudiés montrent des similitudes dans les variations de leur albédo de simple diffusion, les deux matériaux voient leurs SSA décroîtrent avec la taille des grains lorsque la longueur d'onde diminue. Dans le cas du sulfure de fer, on observe une évolution des spectres similaires à ce que l'on prédit avec la théorie de Mie, mais dans le cas de l'anthracite, on observe le contraire.

On remarque tout de même pour les deux matériaux une diminution du niveau de réflectance que l'on peut expliquer par la diminution de la valeur du SSA entre différentes taille de diffuseurs pour à des longueurs d'ondes identiques. En effet, avec un SSA plus faible, il vient logiquement qu'une quantité plus faible de lumière est diffusée vers le détecteur.

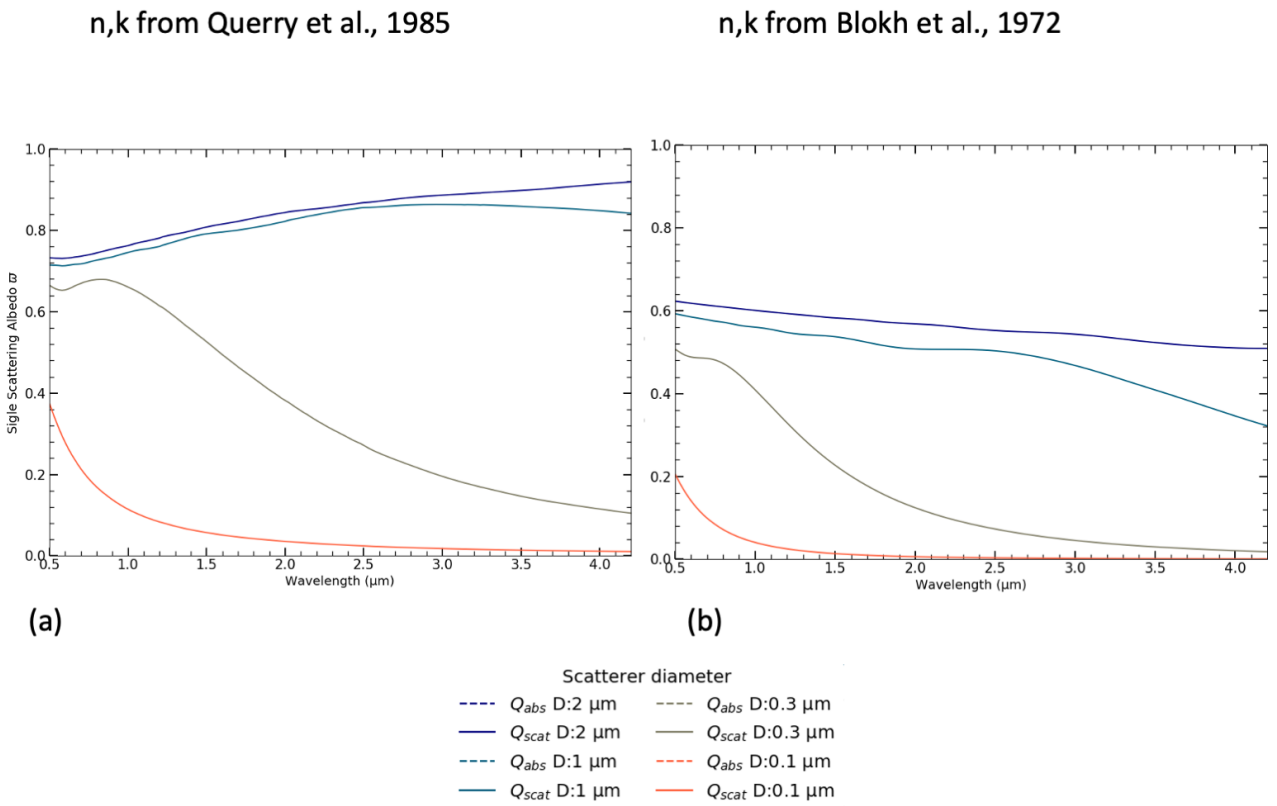

FIGURE V.7 – Variation de l'albédo de simple diffusion (SSA) avec la diminution de la taille des grains entre 0.5 et 4.2 μm pour le fer **(a)** et l'anthracite **(b)**. Le SSA diminue fortement pour les grandes longueurs d'ondes lorsque la taille des diffuseurs est bien inférieure à la longueur d'onde ($X < 1 \sim \frac{\lambda}{D} > \pi$).

On constate en effet que les efficacités de diffusion Q_{scat} et d'absorptions Q_{abs} décroissent fortement avec la taille des diffuseurs ; et que pour des diffuseurs de taille comparable à celle de nos grains ($D \sim 0.3\,\mu m$), Q_{scat} devient inférieur à Q_{ext} vers $1.5\,\mu m$. Ainsi, dans ces surfaces sombres, l'extinction du rayonnement $Q_{ext} = Q_{scat} + Q_{abs}$ dans les courtes longueurs d'ondes ($\lambda < 1.5\,\mu m$) est dominée par la diffusion, et dans les grands longueurs d'ondes, c'est l'absorption qui influence le plus l'extinction, diminuant ainsi la quantité de lumière réfléchit diffusés dans la direction d'observation pour ces longueurs d'ondes. Selon les variations du SSA, on devrait observer un fort bleuissement des spectres mesurés sur nos poudres avec la décroissance de la taille des grains, en particulier lorsque ceux-ci montrent une taille inférieure à $1\,\mu m$.

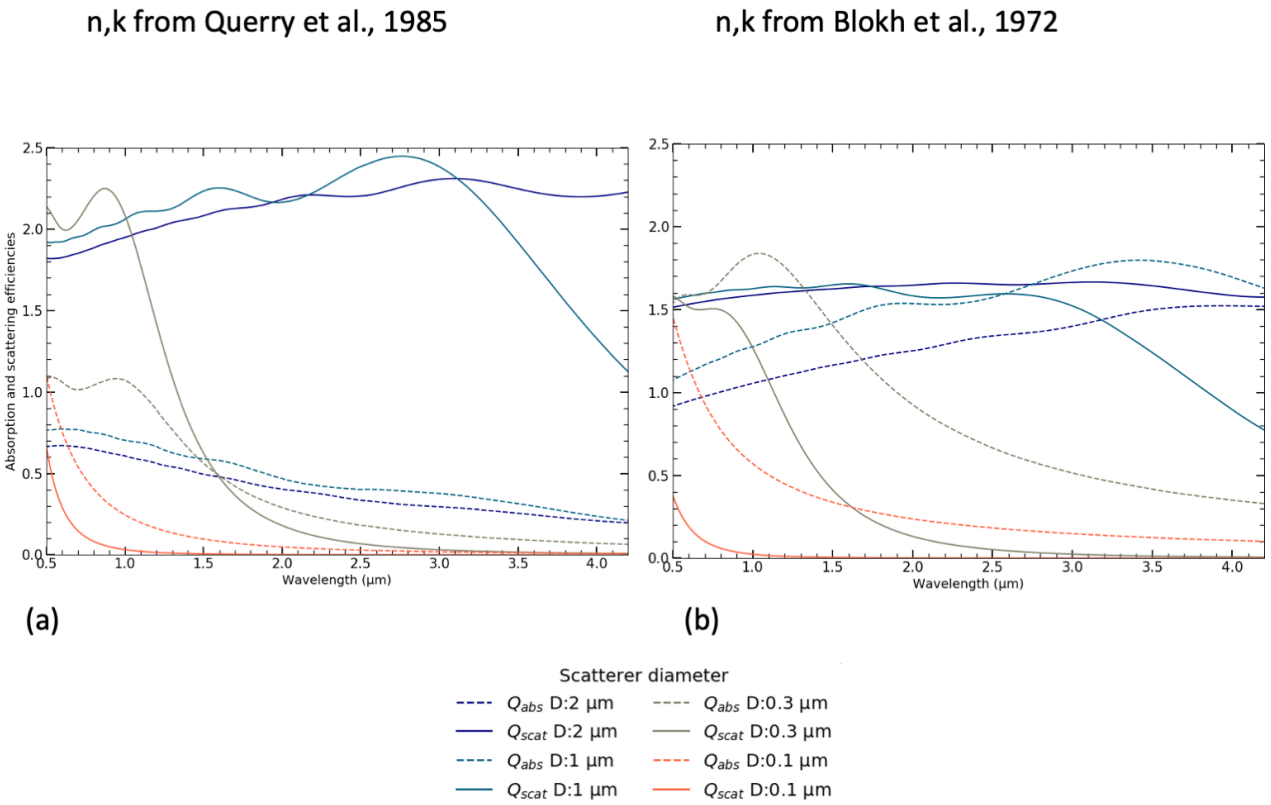

FIGURE V.8 – Variations des efficacités de diffusion Q_{scat} et d'absorption Q_{abs} selon la longueur d'onde et pour des diffuseurs de fer (n et k de *[Querry, 1985]*) et d'anhtracite (n et k de *[Blokh and Burak, 1972]*) de différentes tailles. Pour le fer et selon les valeurs de Q_{abs} et Q_{scat}, on peut distinguer deux gammes spectrales, l'une où l'extinction est dominée par la diffusion ($Q_{scat} > Q_{abs}$) et l'autre où c'est l'absorption qui est dominante ($Q_{scat} < Q_{abs}$). En revanche dans le cas de l'anthracite l'absorption domine en permanence pour des diffuseurs plus fins que $1\,\mu m$.

La **Figure V.9** présentent les résultats de la théorie de Mie pour des particules sphériques possédants les indices optiques décrits plus hauts. Les fonctions de phases sont normalisées de manière à ce que l'intensité totale diffusée soit égale à 1, afin de mieux observer les changements de la forme de la fonction de phase. Comme pour les matériaux clairs, on retrouve une fonction de phase diffusant la lumière principalement vers l'avant lorsque les grains sont plus grands que la longueur d'onde ($X = \frac{2\pi D}{\lambda} > 10$). Lorsque la taille de grains diminue, la fonction de phase s'élargit progressivement (diffusion sur les cotés) lorsque X est de l'ordre de $1.2 - 2$ et finit par devenir rétro-diffusante pour des grains dont la taille est plus petite que la longueur d'onde ($X < 1$). On retrouve ensuite une fonction de phase symétrique similaire à celle que l'on obtient pour des diffuseurs de Rayleigh (en forme de haricot).

Au niveau de la réflectance, les variations de la fonction de phase et de l'albédo de simple diffusion sont en compétition. Avec la diminution de la taille de grains, la baisse du SSA dans les grandes longueurs d'onde tend à assombrir et bleuir les spectres, alors que la fonction de phase tend à augmenter le nombre de photons rétro-diffusés pour les grandes longueurs d'ondes lorsque les grains sont plus petits que celles-ci, et donc induit un effet de rougissement.

Les **Figure V.11** et **Figure V.12** illustrent également ce propos de changement de direction de diffusion avec la diminution de la taille des grains dans la surface. Les figures représentent l'intensité totale diffusée dans les hémisphères de rétro-diffusion et de diffusion vers l'avant pour

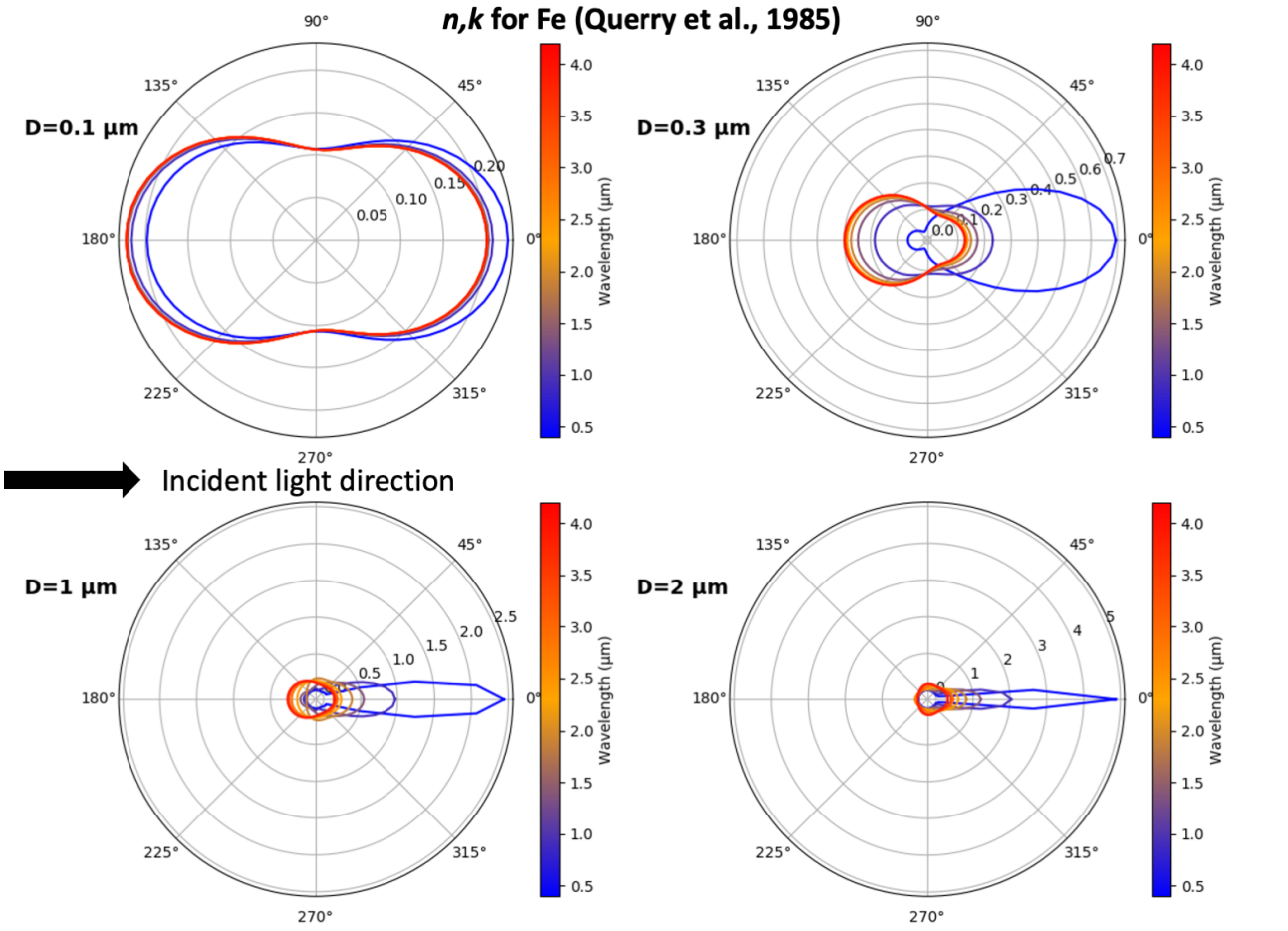

FIGURE V.9 – Évolution de la fonction de phase obtenue par la théorie de Mie pour des grains de fer de différentes tailles. Les grains les plus grands présentent une fonction diffusant vers l'avant alors que les grains les plus fins montrent une fonctions plus symétriques et proches de celles calculées pour les matériaux clairs. Pour les particules de taille comparable à celle dans nos poudres ($D \sim 0.3\,\mu m$), la fonction de phase est beaucoup plus portée vers la rétro-diffusion pour les longueurs d'ondes les plus grandes de la gamme spectrale étudiée. Les fonctions de phases présentées ici sont normalisées de sorte que l'intégrale de l'intensité totale diffusée soit égale à 1 pour chaque longueur d'onde, dans l'objectif de mettre en évidence les changements de forme de la fonction de phase, i.e. des directions de diffusion préférentielles.

le fer et l'anthracite. Pour une longueur d'onde fixée, la proportion de lumière rétro-diffusée augmente lorsque la taille de grains diminue, ce qui est particulièrement visible pour les tailles $D = 0.1\,\mu m$ et $D = 0.3\,\mu m$ pour une longueur d'onde de $0.4\,\mu m$.

Néanmoins, à taille de diffuseur fixe (**Figure V.11** et **Figure V.12**) la quantité totale du rayonnement diffusée diminue très rapidement avec la longueur d'onde ($\sim \lambda^{-4}$ dans l'approximation de Rayleigh). Ainsi, on devrait observer très peu de diffusion dans les grandes longueurs d'onde, et donc assister à un bleuissement des spectres.
On observe bel et bien un bleuissement du spectre dans les mesures effectuées sur le sulfure de fer (**Figure V.1**) lorsque les grains deviennent sub-micrométriques, la pente spectrale au-delà de $1.5\,\mu m$ présente une valeur négative (**Tableau V.1**), indiquant l'augmentation de l'influence de l'absorption sur la quantité de lumière rétro-diffusée pour les longueurs d'ondes les plus grandes.
En revanche dans le cas de l'anthracite, on observe un rougissement du spectre (**Figure V.1** ;

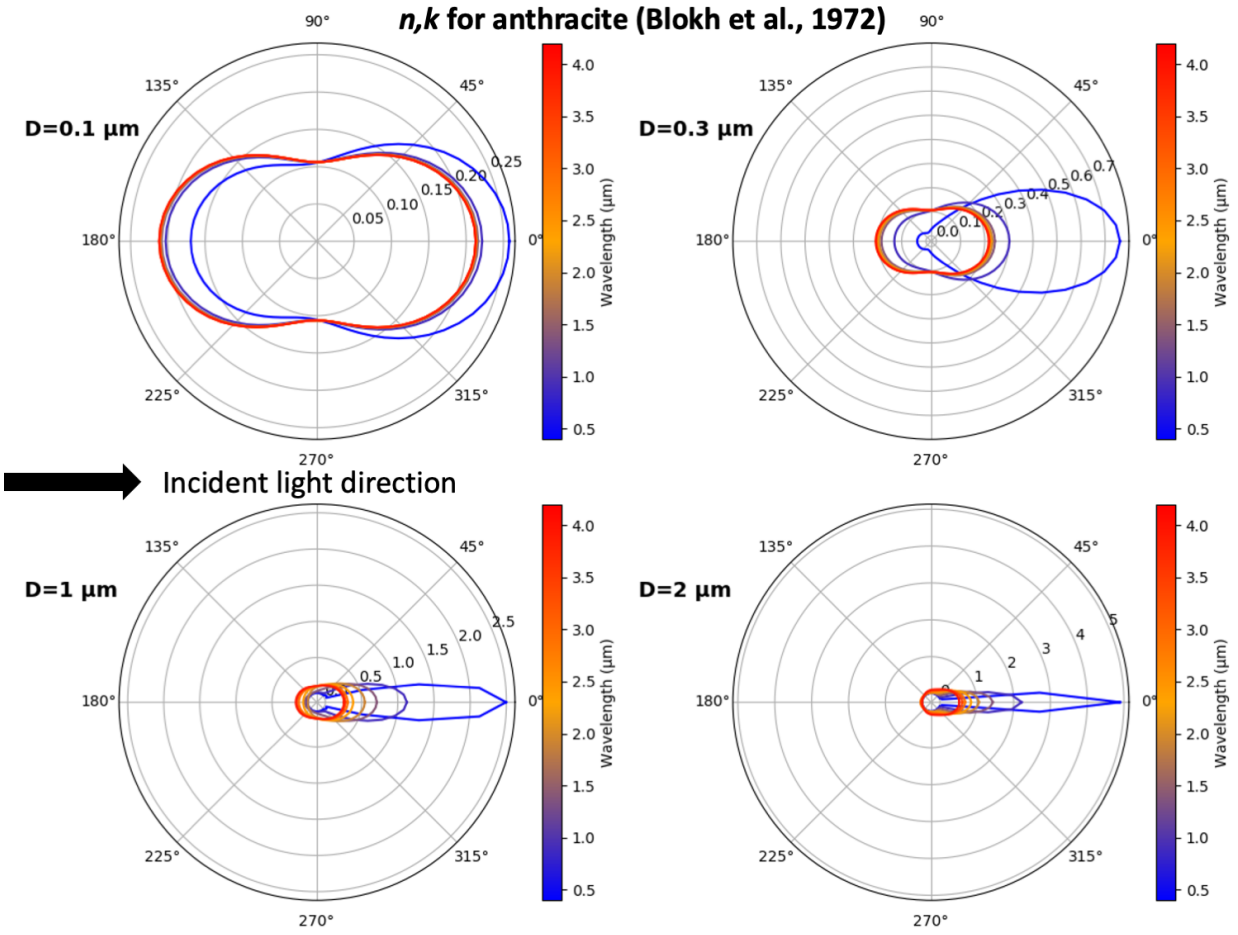

FIGURE V.10 – Évolution de la fonction de phase obtenue par la théorie de Mie pour des diffuseurs d'anthracite de différentes tailles. Comme pour le fer, plus les diffuseurs sont grands par rapport à la longueurs d'onde diffusée, plus la fonction de phase est orientée dans le sens de diffusion. Lorsque les grains deviennent de taille comparables voire plus petits que la longueur d'onde diffusée, on observe une fonction de phase plus symétrique. Il s'agit ici encore de la fonction de phase normalisée pour mettre en évidence les changements de la fonction de phase, sans se soucier de l'intensité totale diffusée du rayonnement incident.

Tableau V.1) avec la diminution de la taille des grains. On ne parvient pour le moment pas à expliquer cette variance des évolutions des spectres pour l'anthracite et le sulfure de fer.

Dans le cas des matériaux métalliques *[Britt and Pieters, 1988]* a observé que seule la lumière diffusée par une surface dans la direction spéculaire possède un spectre rouge caractéristique de la réflectance des métaux prédit le modèle de Drude (*[Drude, 1959]* ; *[Bohren and Huffman, 1983]*), tandis que la lumière diffusée dans les autres directions présente un spectre plus sombre, de faible pente (spectre plat) voire de pente négative (spectre bleu). Il y est également discuté des effets de rugosité de surfaces (tailles des facettes des grains par rapport à la longueur d'onde) : les surfaces rugueuses montrent les caractéristiques dominantes de celles des réflexions speculaires ; les surfaces lisses ne montrent pas les caractéristiques des métaux en dehors de la géométrie de la réflexion speculaire ; et pour les surfaces dont les facettes de grains sont de taille comparable à la longueur d'onde, les surfaces montrent des spectres de formes très dépendantes de la géométrie d'observation et de la longueur d'onde.
Notre poudre de sulfure de fer se situe plutôt dans cette dernière catégorie de rugosité. Le diamètre des grains (et donc la taille des facettes) est comparable à la longueur d'onde. Ainsi on peut observer pour la gamme des courtes longueurs d'onde une pente rouge caractéristique des

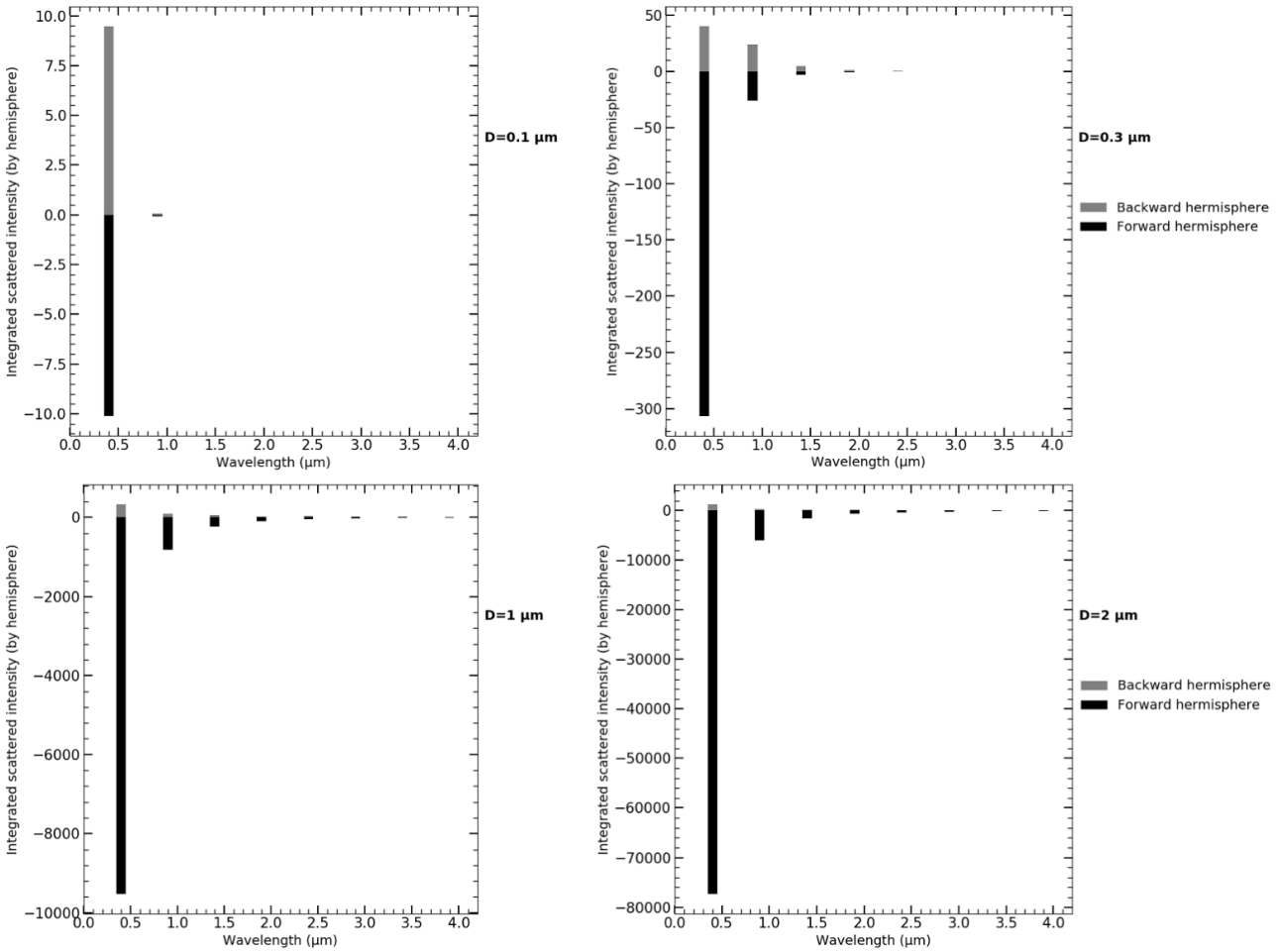

FIGURE V.11 – Évolution de l'intensité totale diffusée d'un rayonnement dans les directions avant et arrière (rétro-diffusion) avec la taille de diffuseurs et la longueur d'onde dans le cas du fer. L'intensité totale diffusée par la particule diminue rapidement avec la diminution du paramètre de taille.

métaux puisque la surface est vue comme rugueuse par les photons, alors que pour les longueurs d'onde plus grandes, la surface est vue comme lisse, et on mesure une pente bleue. Réaliser une BRDF sur cette poudre pourrait confirmer cette explication dans le cas où on observerait une forte pente rouge suivie d'une pente bleue dans la direction spéculaire.

V.3.2 Effets spectraux de la porosité dans les surfaces de grains sub-microscopiques dans le visible et le proche infrarouge

Lorsque la porosité augmente dans la surface, nous avons vu dans la partie précédente que l'on observe un rougissement des spectres sur toute la gamme spectrale pour les deux matériaux utilisés (voir **Figure V.4** et **Figure V.6(c)**).

Comme nous l'avons vu dans les Chapitres II et IV, les surfaces hyperporeuses présentent une importante rugosité à leur surface de part leur structure "cotoneuse". On peut voir dans la **Figure V.3** que les surfaces forment des filaments de quelques grains (**Figure V.3(c)** ; **(d)**) de moins d'1 μm d'épaisseur.

Comme pour les matériaux clairs, l'augmentation de la porosité diminue la taille et le nombre

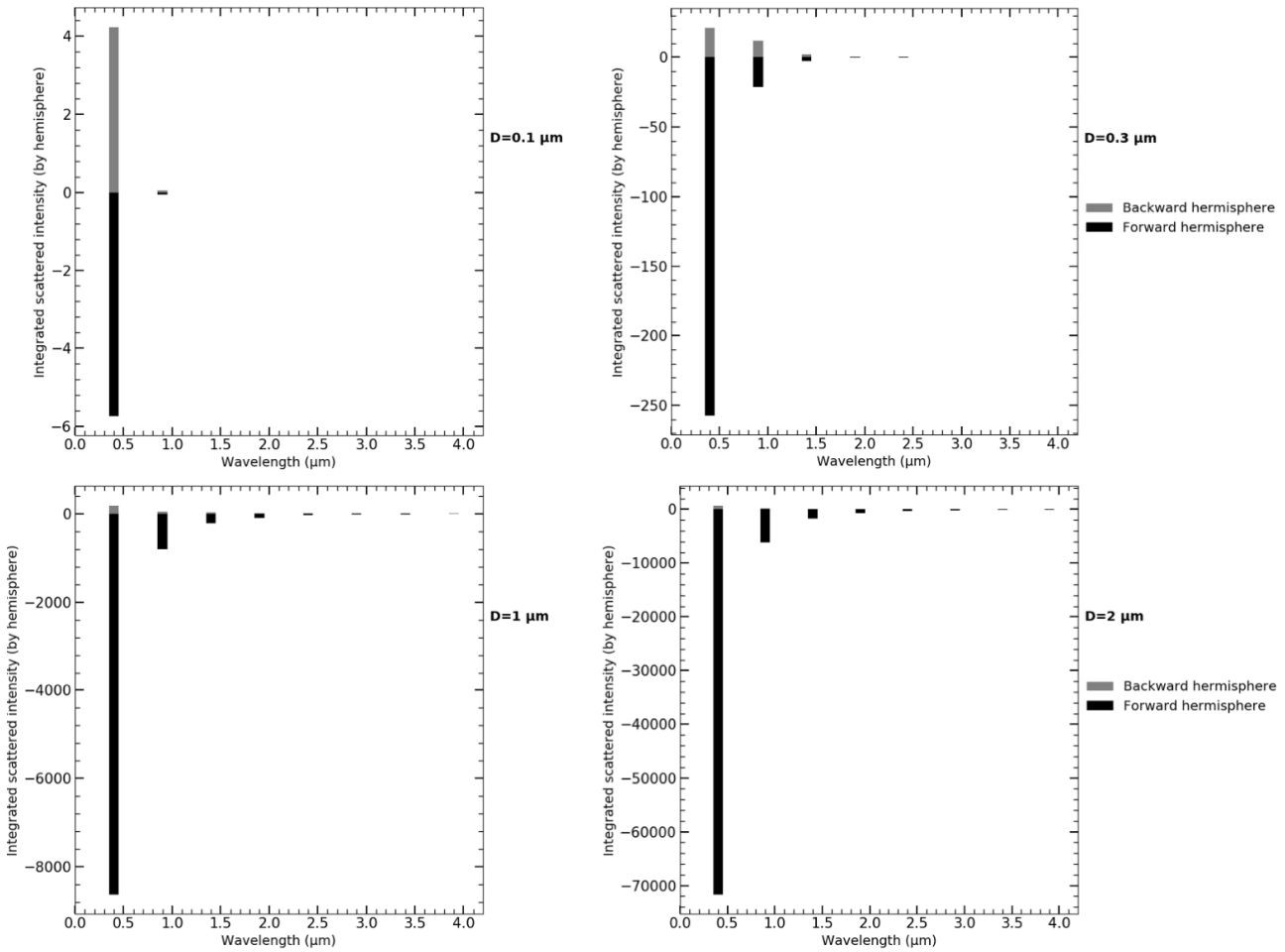

FIGURE V.12 – Évolution de l'intensité totale diffusée d'un rayonnement dans les directions avant et arrière (rétro-diffusion) avec la taille de diffuseurs et la longueur d'onde pour l'anthracite. L'intensité totale diffusée par la particule diminue rapidement avec la diminution du paramètre de taille.

de larges agglomérats de grains dans la surface (**Figure IV.11**), réduisant ainsi la taille des diffuseurs dans la poudre. Comme nous l'avons expliqué plus haut, la diminution de la taille des diffuseurs change la forme de la fonction de phase et le sens de variation du SSA, entraînant un bleuissement des spectres par une baisse de la diffusion pour les plus grandes longueurs d'onde. Ainsi en augmentant la porosité et donc en diminuant la taille des diffuseurs (qui se réduisent à de petits agglomérats de quelques grains où à des grains seuls) on devrait constater un bleuissement des spectres.

La **Figure V.4(a)** et **(b)** montrent au contraire que les surfaces hyperporeuses présentent des rougissements spectraux par rapport aux poudres hyperfines compactes dont elles sont issues. Pour les deux matériaux on observe un diminution de la réflectance dans les courtes longueurs d'onde, et peu de diminution voire une augmentation pour la partie NIR. Les pentes calculées montrent également ce rougissement (**Tableau V.1**). Ces rougissements sont d'ailleurs clairement mis en évidence par la **Figure V.6**, on y remarque d'ailleurs que les changements spectraux entre les surfaces compactes et hyperporeuses sont très similaires pour les deux matériaux dans la gamme des courtes longueurs d'onde ($\lambda < 1.5\,\mu m$). Comme ces changements de pentes sont presque identiques sur toute la gamme spectrale, pour deux matériaux possédant des indices optiques différents (*[Blokh and Burak, 1972]* pour l'anhtracite, *[Querry, 1985]* dans le cas du fer que nous supposons proche du FeS), il est évident que le même phénomène est à

l'origine de cette augmentation de la pente lorsque la porosité augmente.

On ne parvient cependant pas expliquer ces changements de pente spectrale actuellement. Un modèle de transfert radiatif prenant compte des interactions entre les différents grains pourrait expliquer pourquoi l'intensité réfléchie par la surface est plus importante pour les grandes longueurs d'onde que pour les courtes.

On peut cependant supposer que l'augmentation de la rugosité de surface à l'échelle microscopique et de la surface totale de diffusion avec la porosité peut contribuer à diminuer le nombre de photons de courte longueur d'onde rétro-diffusés vers le détecteur. En effet, ce sont les photons de plus courtes longueurs d'onde qui sont les plus avenants à interagir avec les grains dans la surface puisque la valeur de l'albédo de simple diffusion diminue drastiquement avec la longueur d'onde (voir **Figure V.7**), en raison de la diminution de l'efficacité de diffusion ($\sim \lambda^4$ dans le régime de Rayleigh quand $X \gg 1$).
Ainsi, les photons associés aux longueurs d'ondes les plus courtes pourraient être diffusés de façon plus importante sur les côtés de l'échantillon que ceux des grandes longueurs d'onde, en dehors de la zone où ils sont détecté par l'instrument. Ils pourraient également être diffusés plus en profondeur dans l'échantillon sans parvenir à s'échapper de la surface.
De même, les photons associés aux grandes longueurs d'onde sont moins sensibles à cette perte par la diffusion en volume parce qu'ils sont moins sensibles aux effets de rugosité à l'échelle du grains ou des petits groupements de grains dans les filaments ($D_{diffuseur} < 4\,\mu m$).

Dans cette perspective un modèle de tranfert radiatif de type "lancer de rayons" serait potentiellement capable de suivre les photons de chaque longueur d'onde et ainsi de déterminer la validité de cette hypothèse de piège à photons.

V.3.3 Implications pour les observations de Petits Corps

Des minéraux opaques hyperfins présents sur les Petits Corps ?

Comme discuté précédemment, les spectres des matériaux opaques mesurés montrent des rougissements spectraux lorsque la porosité des surfaces augmente. Nous avons cherché à vérifier que les pentes spectrales obtenues sont similaires à celles que l'on peut observer sur les Petits Corps.
Des spectres similaires à ceux des observations de Petits Corps confirmeraient que leur surface présentent des grains hyperfins de matériaux opaques.

La **Figure V.13** présente les différentes mesures normalisées à $1\,\mu m$ sur les poudres hyperfines des matériaux absorbants dans des surfaces compactes et hyperporeuses et des observations de Petits Corps du Système Solaire en **(a)**. Elle présente également les pentes spectrales calculées entre 1.26 et $2.14\,\mu m$ en **(b)** afin de comparer les pentes des échantillons fabriqués en laboratoire à celle que l'on peut obtenir à partir des observations de Petits Corps, afin de juger de la validité des matériaux sombres en tant qu'agents obscurcissants et de tester l'hypothèse de la présence de grains hyperfins de minéraux opaques à leur surface.
Nous avons utilisé les spectres de trois comètes *67P/Churyumov-Gerasikmenko* ([*Capaccioni et al., 2015*]), *126P/Siding Spring* ([*Campins et al., 2006*]) et *C2001 OG* ([*Abell et al., 2005*]), qui possèdent des surfaces poreuses, de deux astéroïdes de types D- troyens de Jupiter *(624) Hektor* et *(911) Agamemmnon* ([*Emery and Brown, 2003*]), et d'un type D- de la Ceinture Principale (*(361) Bononia* ; [*Takir and Emery, 2012*]), d'un astéroïde de type P- (*(107) Camilla* ; [*DeMeo et al., 2009*]) et d'un type X- (*(87) Sylvia* ; [*DeMeo et al., 2009*]), ainsi que de trois astéroïdes de type B-, *(101995) Bennu* ([*Hamilton et al., 2019*]), *(2) Pallas*

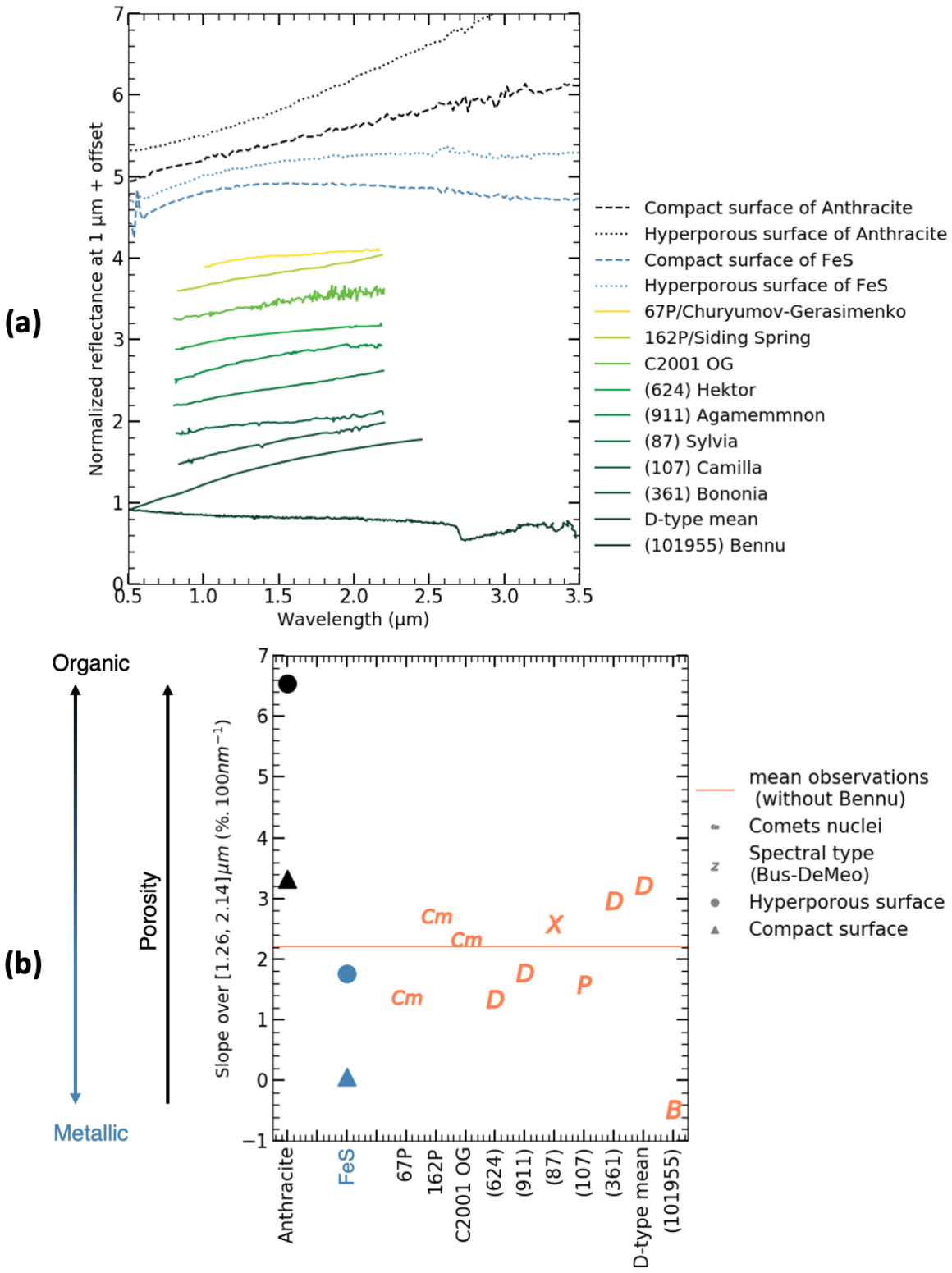

FIGURE V.13 – **(a)** Comparaison des spectres en réflectance mesurés sur les échantillons compacts et hyperporeux des poudres hyperfines des matériaux opaques et observations des Petits Corps tous normalisés à $1\,\mu m$. **(b)** Pentes spectrales mesurées sur chacun des spectres présentés en **(a)**. Les spectres des astéroïdes troyens de Jupiter (*(624 Hektor)*; *(911) Agamemmnon*), de *(87) Sylvia*, *(107) Camilla* et *(361) Bononia* ainsi que des comètes *162P* et *C2001* ont été digitalisés depuis *[Vernazza and Beck, 2016]*. Celui de 67P/C-G a été prélevé dans *[Capaccioni et al., 2015]* et celui de *(101955) Bennu* depuis *[Hamilton et al., 2019]*. Le spectre moyen des types-D provient de *[DeMeo et al., 2009]*. La ligne orange représente la moyenne des spectres affichant une pente rouge pour comparaison avec les échantillons de laboratoire.

et *(3200) Phaeton* ([Takir et al., 2020]). Nous avons également ajouté un spectre moyen des types D- ([DeMeo et al., 2009]).
Ces corps, sauf *(101955) Bennu*, sont en effet suceptibles d'avoir appartenu à un même réservoir dans le disque protoplanétaire et d'avoir connu des évolutions similaires ([Emery et al., 2010] ; [Vernazza and Beck, 2016]). Ainsi on s'attend à trouver des compositions proches pour ces différents objets de même que des surfaces semblables.
Notons que tous les objets que nous avons placés sur la **Figure V.13** à l'exeption notable de *(101955) Bennu* sont compris dans la gamme de pentes spectrales que nous avons obtenue grâce à nos analogues.

Sur la forme générale des spectres, on constate dans la **Figure V.13** que les spectres de tous les corps présentés sont légerement concaves, *(101955) Bennu* faisant exception. Cette caractéristique de spectre concave se retrouve sur les spectres du sulfure de fer (poudres hyperfines compactes et hyperporeuse), mais pas sur l'anthracite, qui elle arbore des spectres plutôt convexes avec des grains hyperfins, que la surface soit poreuse ou non. Cela suggère que les composés semblables aux sulfures de fer qui se trouve à la surface de ces objets constituent la principale contribution aux spectres de ces objets. Il également est possible que la courbure des spectres des Petits Corps puisse être liée aux abondances relatives entre les minéraux carbonés et métalliques.

On observe que la moyenne des pentes calculées pour les Petits Corps (en excluant les types B-) est assez proche de celle que l'on calcule pour le sulfure de fer dans un résidu hyperporeux et l'anthracite dans une surface compacte. Ainsi, cette comparaison suugère la présence de grains hyperfins de minéraux opaques sur certains Petits Corps.
On serait tenter d'essayer d'établir un lien entre la porosité des surfaces et les minéraux opaques utilisés avec les différentes pentes spectrales observées sur les Petits Corps. En effet, on constate que les types P- et les comètes possèdent des pentes plus proches de celle obtenue sur le résidu de sublimation hyperporeux du sulfure de fer que de la surface compacte d'anthracite. Pourtant les types D- montrent des pentes correspondants à la fois au résidu de sublimation de sulfure de fer hyperporeux (pour les spectres d'*(624) Hektor* et *(911) Agamemmnon*) et à la surface compacte d'anthracite (pour *(361) Bononia* et le spectre moyen des types D-).
On ne peut donc pas solidement conclure avec seulement l'étude de la pente spectrale sur la texture des surfaces des petits corps.
Néanmoins, à partir de nos analogues, nous avons montré que pour ces deux surfaces sombres, l'augmentation de la porosité dans les surfaces induit une augmentation de la pente spectrale. Aussi, malgré le faible nombre d'échantillons dont nous disposons, nous constatons que l'anthracite possède une pente rouge plus forte que celle du sulfure de fer.
De cette manière, il est possible pour deux surfaces ayant des compositions similaires, de déterminer laquelle présente une porosité plus élevée en fonction de sa pente spectrale, ou une composition plus riche en composés carbonés ou en minéraux opaques. C'est pourquoi on peut supposer que les deux troyens de Jupiter présentent des surfaces plus compactes que les types D- de la Ceinture Principale d'astéroïdes, ou bien que qu'ils sont moins riches en matériaux absorbants carbonés.

Les types B- forment un groupe à part dans cette figure. Ils présentent en effet des pentes spectrales négatives dans le Vis-NIR.
La mission OSIRIS-REX a montré que la surface de *(101955) Bennu* présentait vraissemblablement un macro-régolithe composé d'objets de taille centimétrique à décamétrique ([Lauretta et al., 2019]). Le spectre moyen de sa surface ([Hamilton et al., 2019]) montre une pente clairement négative (pente bleue). Ainsi il se situe dans la **Figure V.13** du côté des

surfaces compactes ce qui correspond avec les observations de la surface comportant d'imposants rochers (*[Lauretta et al., 2019]*).
Nous développerons et testerons dans le chapitre suivant des hypothèses au sujet de la pente spectrale bleue des types B- dans le visible.

Porosité de surface, altération spatiale et rougissement des pentes spectrales

Les Petits Corps du Système Solaire dépourvus d'atmosphère sont soumis sur des longues périodes à un phénomène d'altération de leur surface en raison de l'exposition au vent solaire et au bombardement micro-météoritique appelé *altération spatiale*. Le phénomène a d'abord été introduit pour comprendre les différences spectrales sur la surface lunaire, entre les zones les plus jeunes/non exposées aux rayonnements solaires de la Lune (matériaux excavés dans les cratères d'impact, échantillons rapportés les missions Apollo) et le reste de sa surface (*[Chapman, 2004]*).
Le phénomène d'altération spatiale a par la suite été transposé aux Petits Corps pour interpréter les différences spectrales entre les observations de leurs surfaces et des mesures échantillons provenant de couches plus profondes (météorites). Le retour d'échantillon de la surface de l'astéroïde Itokawa par la sonde Hayabusa a permis de confirmer la présence des effets de l'altération spatiale sur les types-S (*[Bonal et al., 2015]*).
Parmis les différences spectrales observées on retrouve :

- un assombrissement
- un changement de pente spectrale (*[Moroz et al., 2004a]* ; *[Moroz et al., 2004b]* ; *[Lazzarin et al., 2006]* ; *[Bonal et al., 2015]*)
- des bandes d'absorptions plus faibles (*[Chapman, 1995]*)

Il a également été constaté que les astéroïdes montrent des changements de pentes spectrales différents en fonction de leur groupe. Les astéroïdes plus clairs (type-S) présentent un rougissement, tandis que les types-C et X possédant un albédo plus faible ont plutôt tendance à bleuir (*[Veverka et al., 1999]* ; *[Lantz et al., 2013]*).

Il a été montré que l'irradiation au vent solaire peut synthétiser des nano-sphères de fer ($npFe^o$) sur les grains dans les surfaces (*[Keller and McKay, 1993]* ; *[Keller and McKay, 1997]* ; *[Hapke, 1973]* ; *[Hapke et al., 1975]*), qui sont très absorbantes dans le visible et réfléchissantes dans l'infrarouge (*[Pieters et al., 2000]* ; *[Britt et al., 2002]*) et qui sont donc potentiellement responsable du rougissement spectrale.

Les simulations d'altération spatiale réalisées par C.Lantz pendant sa thèse (*[Lantz, 2015]*) sur des météorites avec l'installation du projet INGMAR (*[Brunetto et al., 2014]*), montre que les météorites altérées présentent des pentes spectrales différentes de celles des météorites non altérées, et il y est indiqué que les causes des changements de pentes affiliés à l'altération spatiale observés sur les astéroïdes ne sont pas clairement identifiées.

Ces changements de caractéristiques spectrales (profondeurs relatives de bande, pente spectrale, réflectance) sont proches de ceux que l'on observe dans nos expérimentations (Chapitres IV et V).

Cependant, la direction du changement de pente pour les astéroïdes sombres (types C) et dans les simulations de l'altération spatiale sur les chondrites est différente de ce que nous avons obtenus avec nos échantillons, puisque la pente de leur spectre ne semble pas montrer de rougissement mais plutôt un bleuissement. Nous avons calculé les ratios de pente spectrale à partir des résultats des expérimentations de simulations de l'altération spatiale sur les chondrites

carbonées réalisées par *[Lantz et al., 2013]*. Ces ratios de pentes spectrales sont de 0.64 ± 0.67 (entre 1.1 et 1.45 μm) et de 1.3 ± 2.2 (entre 1.1 et 1.45 μm). Ces résultats à partir des simulations de *[Lantz et al., 2013]* restent très proches de ce que l'on observe en augmentant la porosité dans les échantillons (**Figure V.5(c)**), avec des valeurs de ratios contenues entre 0.7 et 1.2 $\%.100nm^{-1}$.

Ainsi il n'est pas invraisemblable de supposer que le bombardement micro-météoritique, puisse créer des grains de taille sub-micrométrique (*[Buhl et al., 2014]*), et compacte les surfaces des astéroïdes de faible albédo, par exemple en détruisant les microstructures appelées *Fairy Castle* par *[Hapke, 1993]* présentes dans les poudres non tassées, ce qui pourrait conduire à un bleuissement des spectres, comme ce que l'on peut observer sur les astéroïdes de types C.

Chapitre VI

Spectroscopie des mélanges de grains hyperfins de plusieurs matériaux clairs et/ou absorbants dans le visible et le proche infrarouge

Comme nous l'avons précisé dans la partie introductive I et dans le Chapitre II, les Petits Corps du Système Solaire ne sont pas composés d'un seul matériau, mais d'une multitude de phases mélangées ensemble (silicates clairs, matériaux organiques, minéraux opaques métalliques). Les grains récupérés par COSIMA/Rosetta (*[Bardyn et al., 2017]*) montrent par exemple la présence d'une phase de minéraux et d'une phase d'organiques. En outre, les grains de la comète Wild2, ramenés sur Terre par la sonde Stardust contiennent plusieurs silicates (olivine, pyroxènes ; *[Zolensky et al., 2006]*), et les *UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites* (UCAMMs) présentent plusieurs phases : organiques, silicates (olivine, pyroxènes) et de minéraux opaques (sulfure de fer) (*[Dobrica et al., 2012]*). *[Quirico et al., 2009]*, *[Quirico et al., 2016]*, *[Rousseau et al., 2018]* proposent également la présence d'une phase de minéraux opaques sur les Petits Corps et les mesures que nous avons réalisées dans le Chapitre V semblent confirmer la présence de grains hyperfins de minéraux opaques.

Dans les chapitres précédents (IV et V) nous avons uniquement étudié les effets de la taille de grains sub-microscopiques et de la porosité sur des matériaux isolés, voire de certains mélanges naturels (roche riche en smectite comprenant également quartz, et talc, pyroxène associé à une proportion non négligeable de talc **Tableau II.1**), mais nous n'avons pas prêté attention à l'influence des proportions des matériaux mélangés.

Dans cette nouvelle partie, nous étudierons les effets spectroscopiques de mélanges de deux matériaux sous forme de poudres de grains hyperfins, d'indices optiques différents, dans des proportions variables.

Le chapitre s'articule autour de deux parties :
— les mélanges de silicates et de minéraux opaques
— les mélanges de deux silicates

La première partie aura pour objectif de mieux comprendre la propagation de la lumière dans des surfaces d'analogues qui présentent des matériaux aux comportements optiques différents (matériaux clairs et matériaux absorbants), pour en déduire des informations quant aux propriétés des surfaces de Petits Corps. La seconde a pour but d'étudier les propriétés spectrales de mélanges de deux silicates souvent associés : l'olivine et le pyroxène.

Tous les mélanges que nous présentons dans cette partie ont été préparés avec un mortier selon la méthode décrite dans le Chapitre II et furent imagés au microscope électronique pour vérifier l'homogénéité des mélanges.

VI.1 Mélanges silicates-opaques

Pour explorer les effets de la concentration des matériaux dans les mélanges sur les propriétés des spectres (contraste de bande, pente spectrale, niveau de réflectance), nous avons mesuré des spectres dans le visible et le proche infrarouge (Vis-NIR) sur des mélanges de silicates et de matériaux opaques.
Comme nous avons déjà bien étudié l'olivine, qu'il s'agit d'un minéral dont la présence est attestée sur les Petits Corps (*[Crovisier et al., 1997]* ; *[Zolensky et al., 2006]* ; *[Dobrica et al., 2012]*), et que nous en possédions de larges quantités ($> 10\,g$) sous forme de poudres hyperfines, nous avons réalisés des mélanges avec cette olivine.
Les minéraux opaques utilisés (sulfure de fer, et anthracite) sont les poudres de grains hyperfins que nous avons étudiées dans le Chapitre V.
Comme nous l'avons précisé auparavant, ils ont l'avantage de présenter des spectres dépourvus de bandes d'absorption, et d'arborer des pentes spectrales proches de celles observées sur les Petits Corps.

Puisque ce sont les volumes occupés par un matériau qui influencent l'interaction de la lumière dans une surface, nous présentons les concentrations des minéraux dans les échantillons selon le volume relatif qu'ils occupent dans ceux-ci afin d'utiliser des grandeurs qui sont parlantes dans le cadre de la propagation de la lumière dans les surfaces.
Les **Figure VI.1(a)** et **Figure VI.2(a)** ci-dessous présentent les différents spectres mesurés sur les mélanges.

On remarque tout d'abord que les spectres s'assombrissent très vite lorsque l'on ajoute une faible quantité de matériaux opaques. Comme le montrent les **Figure VI.1(a)** et **Figure VI.2(a)**, dès la présence de $1\,vol\%$ de matériaux opaques dans l'échantillon, la réflectance chute de 85 % à $0.6\,\mu m$ pour l'olivine pure à 75 % pour le mélange olivine-FeS et 35 % pour le mélange olivine-anthracite. Les variations de réflectance sont présentées plus en détails sur la **Figure VI.4(b)**. Pour les deux mélanges, la réflectance chute de façon similaire (quoique plus rapidement pour l'anthracite), mais la diminution de la réflectance montre une tendance similaire pour les deux opaques utilisés dans les mélanges :

- une rapide décroissance pour les faibles concentrations en opaques (jusqu'à $10\,vol\%$ d'opaque)
- une baisse plus lente à partir de $10\,vol\%$ d'opaque dans les mélanges

Les études de l'altération spatiale de *[Hapke, 2001]* avaient déjà montré qu'une très faible quantité de matériaux absorbants mélangés à des matériaux fait dramatiquement chuter leur réflectance.

On observe également sur les spectres mesurés que leur forme générale change avec la concentration en opaque. On constate en effet que la bande d'absorption à $1\,\mu m$ due au ions Fe^{2+} dans l'olivine disparaît rapidement.
À partir de $5\,vol\%$ de sulfure de fer dans le mélange la bande devient méconnaissable, et à partir de $10\,vol\%$ de FeS, il n'est plus possible de discerner l'influence de la bande dans le spectre. Le phénomène est encore plus prononcé dans le mélange olivine-anthracite puisque $1\,vol\%$ d'opaque

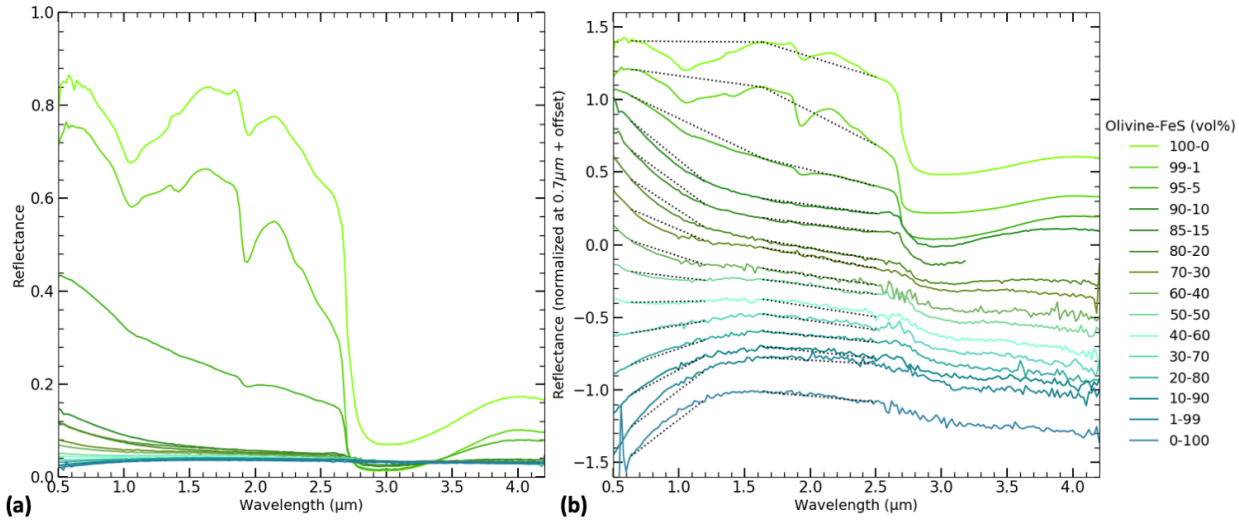

FIGURE VI.1 – **(a)** Spectres en réflectance des mélanges olivine-FeS à différentes concentrations volumiques relatives des deux composés. On constate que la réflectance diminue rapidement pour de faibles valeurs de la concentration en sulfure de fer dans le mélange. Avec l'augmentation du volume relatif d'opaque dans l'échantillon, la bande d'absorption à 1 μm de l'olivine s'estompe et la pente spectrale bleuit fortement. **(b)** Spectres en réflectance normalisés à 0.7 μm des mélanges olivine-FeS. La figure permet de suivre plus précisément l'évolution de la pente spectrale dans le visible et dans le proche-infrarouge. On observe ainsi que les spectres deviennent convexes entre 0.5 et 2.5 μm à partir de 5 $vol\%$ d'opaque. À partir de 50 $vol\%$ de FeS, le spectre change de nouveau de forme et de vient concave, et se rapproche petit à petit de la forme du spectre du sulfure de fer, en affichant une pente rouge dans le visible. Les lignes noires en pointillés représentent les pentes spectrales calculées (**Tableau VI.1**). Dans le visible, l'intervalle de calcul de la pente dépend de la visibilité de la bande d'absorption à 1 μm de l'olivine. Dans le cas où elle est présente, la pente est calculée sur un intervalle plus large (autour des ailes de la bande), pour éviter d'être influencée par la bande.

suffit à masquer toute trace de la bande à 1 μm de l'olivine.

Comme il est impossible de suivre l'évolution de la profondeur de la bande d'absorption des ions Fe^{2+} de l'olivine pour toutes concentrations, nous avons choisit de nous concentrer sur les variations des pentes spectrales relatives. La méthode de calcul utilisée pour calculer les pentes spectrales est la même que celle utilisée dans le Chapitre IV (IV.2 ; *[Fornasier et al., 2015]*). Dans le visible (jusqu'à 1.5 μm), on observe un très fort bleuissement avec la baisse de la concentration volumique relative en olivine pour les deux mélanges, alors que la partie proche infrarouge (de 2 à 4.2 μm) ne connaît pas de changement trop marqué.

Comme la réflectance des spectres diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration en opaques dans les mélanges, il devient délicat d'observer avec clairement les changements de pente spectrale. Ainsi pour observer plus précisément les variations de la pente associées aux concentrations volumiques relatives des différents matériaux, nous présentons les spectres normalisés dès à 0.7 μm des deux mélanges (**Figure VI.1(b)** et **Figure VI.2(b)**).

En raison de la présence de la bande d'absorption à 1 μm de l'olivine dans les mélanges très concentrés en olivine, nous avons dû adapter les longueurs d'ondes pour lesquelles nous calculons les pentes spectrales dans le visible. Ainsi lorsque l'on discerne l'influence de la bande d'absorption à 1 μm dans les spectres des mélanges, nous calculons cette pente autour des ailes

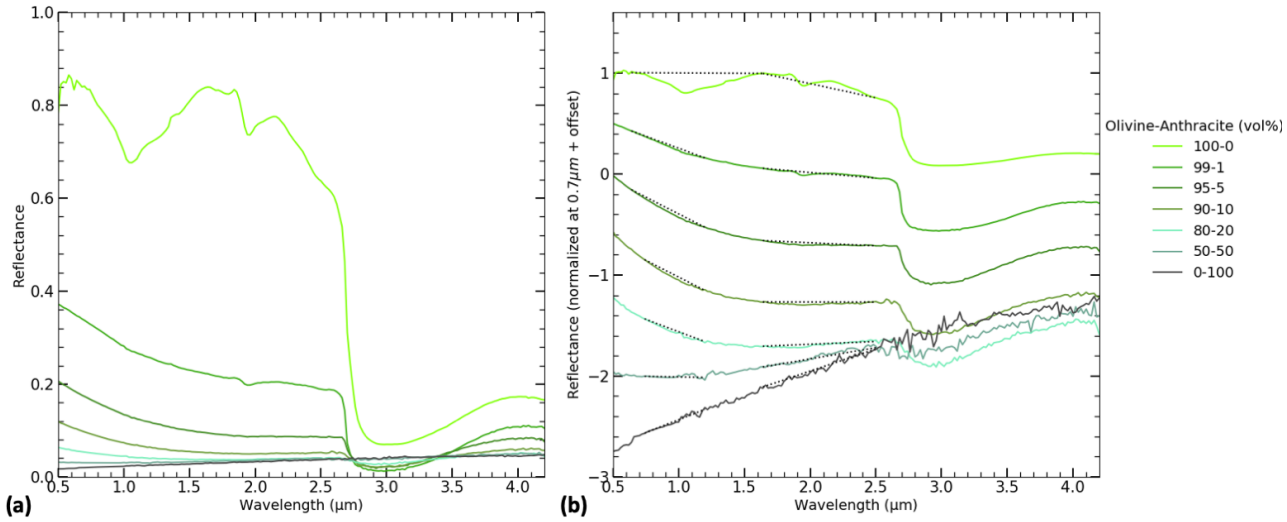

FIGURE VI.2 – **(a)** Spectres en réflectance des mélanges olivine-anthracite à différentes concentrations volumiques relatives des composés utilisés. La réflectance diminue très rapidement, diminuant de moitiée pour 1 $vol\%$ d'anthracite dans le mélange. Comme pour les mélanges olivine-FeS on observe une disparition de la bande d'absorption à 1 μm, et l'apparition d'un spectre "bleu" (pente négative). **(b)** Spectres en réflectance normalisés à 0.7 μm des mélanges olivine-anthracite. La figure permet de suivre plus précisément l'évolution de la pente spectrale dans le visible et dans le proche-infrarouge. On observe le changement de forme des spectres qui deviennent franchement convexes entre 0.5 et 2.6 μm. Les lignes noires en pointillés représentent les pentes spectrales calculées (**Tableau VI.1**).

la bande à des positions qui appartiennent au continuum des spectres, en prenant un point à 0.64 μm et l'autre à 1.64 μm.
Lorsque la bande est invisible, nous calculons la pente afin qu'elle colle le mieux au spectre mesuré, donc sur l'intervalle $[0.64, 1.2]$ μm.

Ainsi pour les spectres des mélanges olivine-FeS $100-0\,vol\%$, $99-1\,vol\%$ et $95-5\,vol\%$, la pente spectrale dans le visible est calculée sur l'intervalle $[0.64, 1.64]$ μm (**Figure VI.1(b)**) et pour les autres concentrations du mélange olivine-FeS, la pente est calculée entre 0.64 et 1.2 μm. Pour les mélanges olivine-anthracite, comme l'on ne discerne pas la bande à 1 μm ni son influence dans les spectres dès 1 $vol\%$ d'anthracite, les pentes dans le visible sont calculées sur l'intervalle $[0.64, 1.2]$ μm.

Dans les plus grandes longueurs d'ondes nous calculons la pente spectrale entre 1.64 et 2.5 μm (**Figure VI.1(b)**). Même si l'on peut observer une bande spectrale à 1.9 μm associée à l'eau dans l'olivine, celle-ci reste assez étroite pour ne pas gêner le calcul de pente . Nous nous arrêtons néanmoins à 2.5 μm puisqu'à partir de 2.8 μm nous pouvons observer une très profonde bande d'absorption due à l'eau adsorbée par les échantillons et à l'eau contenue dans l'olivine.

La **Figure VI.3** met en évidence que les deux types de mélanges connaissent des changements très similaires lorsque l'on augmente la proportion d'opaque dans l'échantillon. Bien que l'anthracite paraisse plus efficace pour assombrir le mélange (**Figure VI.4(b)**), on observe le même type de bleuissement dans le visible pour les deux types de mélanges. Sur la **Figure VI.4(a)** on se rend compte que les valeurs de pentes sont en effet très similaires dans le visible à partir de 10 $vol\%$ d'opaque. L'anthracite bleuit plus efficacement le mélange (1 $vol\%$ d'anthracite suffit à rendre le spectre bleu dans le visible), mais on retrouve un même minimum, avec une

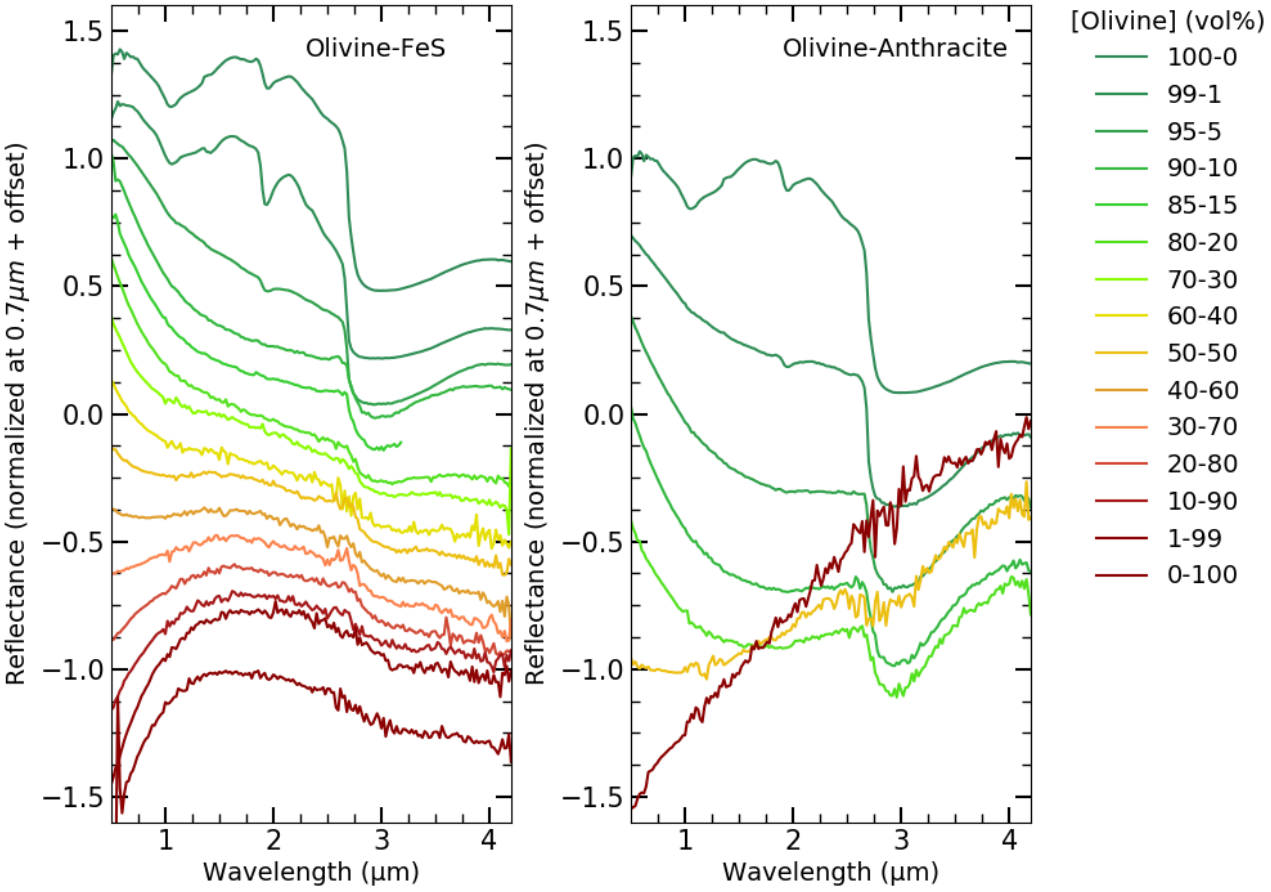

FIGURE VI.3 – Spectres normalisés à 0.7 μm des mélanges olivine-sulfure de fer et olivine-anthracite. La figure met en évidence les évolutions similaires que connaissent les deux types de mélanges avec l'augmentation de la concentration en matériaux opaques. Dans les deux cas on observe une rapide disparition de la bande d'absorption à 1 μm de l'olivine et l'apparition d'une pente fortement bleue dans le visible.

pente très proche de celle du mélange olivine-FeS pour une concentration d'opaque dans le mélange de 10 $vol\%$.
Les deux types de mélanges ont ensuite une évolution très similaire de leur pente spectrale puisqu'elle augmente avec la concentration en opaque, affichant un caractère rouge (pente positive) lorsque l'on dépasse 50 $vol\%$ d'opaque dans l'échantillon.

Dans le proche infrarouge on remarque en revanche des comportements différents (**Figure VI.4(a)**).
Les spectres des mélanges olivine-FeS bleuissent par rapport au spectre de l'olivine seule, puis la pente spectrale augmente jusqu'à devenir proche de celle du sulfure de fer pour des mélanges contenant peu d'olivine sans toutefois changer de signe (les spectres restent toujours bleus). Au contraire, les mélanges olivine-anthracite rougissent toujours plus au fur et à mesure que la concentration en anthracite augmente, se rapprochant de la valeur de pente spectrale de l'anthracite pure.

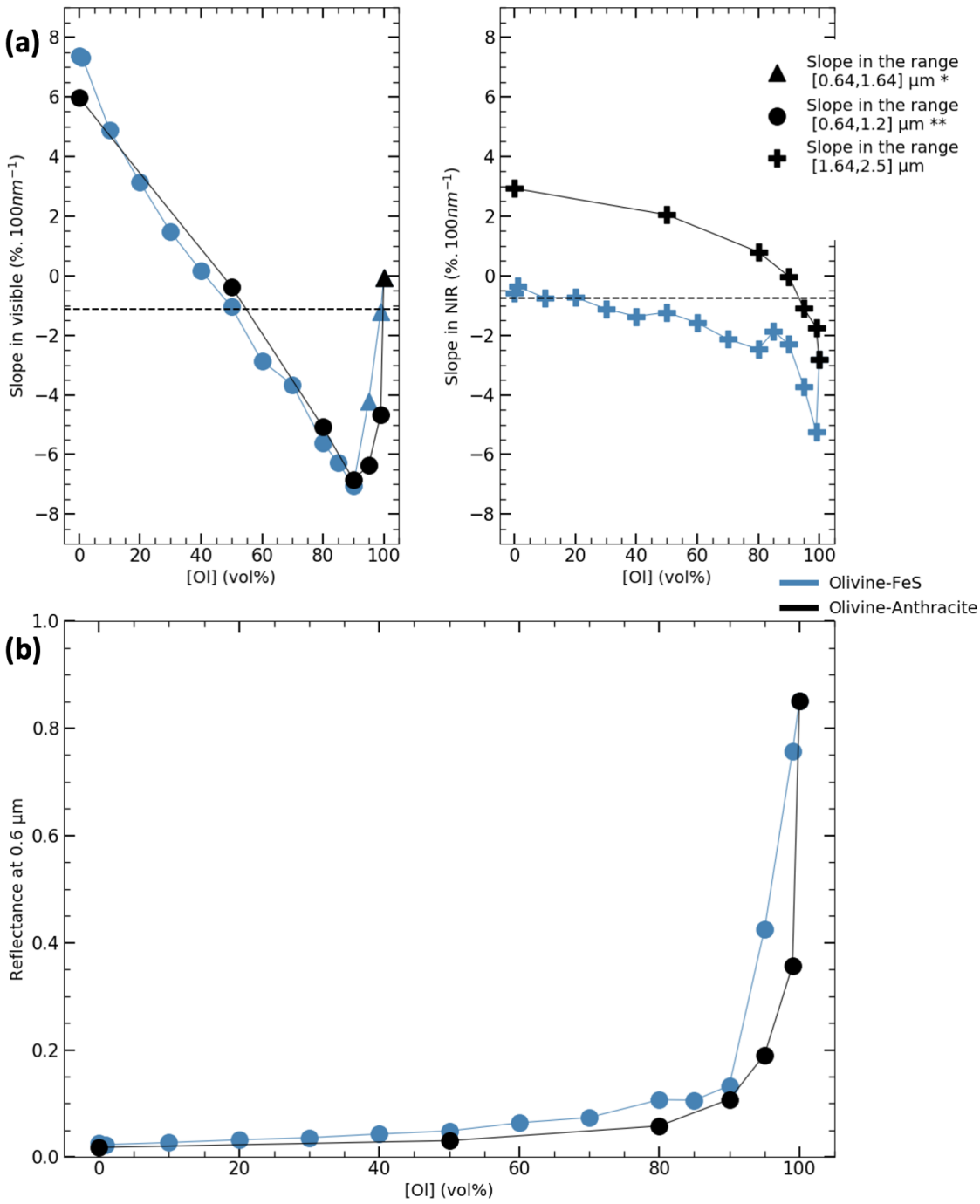

FIGURE VI.4 – **(a)** Évolution des pentes spectrales avec l'augmentation de la concentration en opaque dans les mélanges olivine-FeS et olivine-anthracite dans le visible et le proche infrarouge.** Calcul de la pente spectrale en prenant des points sur le continuum autour de la bande d'absorption ($[0.64, 1.64]\,\mu m$) à $1\,\mu m$ pour s'affranchir de l'influence de la bande dans l'estimation de la pente.
Pour les deux mélanges avec des opaques (sulfure de fer et anthracite), les pentes spectrales dans le visible semblent passer par un minimum, présentant une forme très bleue pour $10\,vol\%$ d'opaque dans le mélange, avant de remonter rapidement.
*** Calcul de la pente sur l'intervalle $[0.64, 1.2]\,\mu m$ lorsque la bande d'absorption de l'olivine n'est plus discernable. **(b)** Évaluation de la réflectance à $0.6\,\mu m$ pour les différents types de mélanges réalisés. On remarque des baisses de la réflectance similaires avec une forte décroissance pour les mélanges concentrés en olivine puis une baisse plus lente à partir de $10\,vol\%$ de FeS et d'anthracite dans le mélange.

VI.2 Mélanges de deux silicates

Nous avons également réalisé des mélanges de l'olivine avec un autre silicate moins brillant dans le visible que l'olivine pour avoir une idée des changements des caractéristiques des spectres. L'olivine est souvent trouvée en compagnie de pyroxène dans les météorites. Nous avons donc choisi d'incorporer la poudre riche en pyroxène décrite dans le Chapitre II et dont nous connaissons les variations des caractéristiques spectrales avec la taille de grains et la porosité (Chapitre IV) dans un mélange.

La **Figure VI.5** présente l'évolution du spectre du mélange olivine-pyroxène lorsque la concentration volumique relative en pyroxène augmente.
Le pyroxène étant moins brillant que l'olivine, on retrouve comme pour les matériaux opaques une rapide diminution de la réflectance à $0.6\,\mu m$ pour de faibles concentrations de pyroxène, bien que celle-ci soit bien moins marquée.

On remarque également un changement de la profondeur de bande d'absorption à $1\,\mu m$ de l'olivine qui rétrécit et connaît un glissement vers la forme de la bande d'absorption à $0.9\,\mu m$ du pyroxène.

Contrairement aux mélanges avec les matériaux opaques, on observe toujours la présence d'une bande d'absorption quelque soit les concentrations dans le mélange.
En outre, on ne constate pas d'apparition de forte pente bleue dans le visible comme c'est le cas pour les mélanges olivine-FeS et olivine-anthracite.

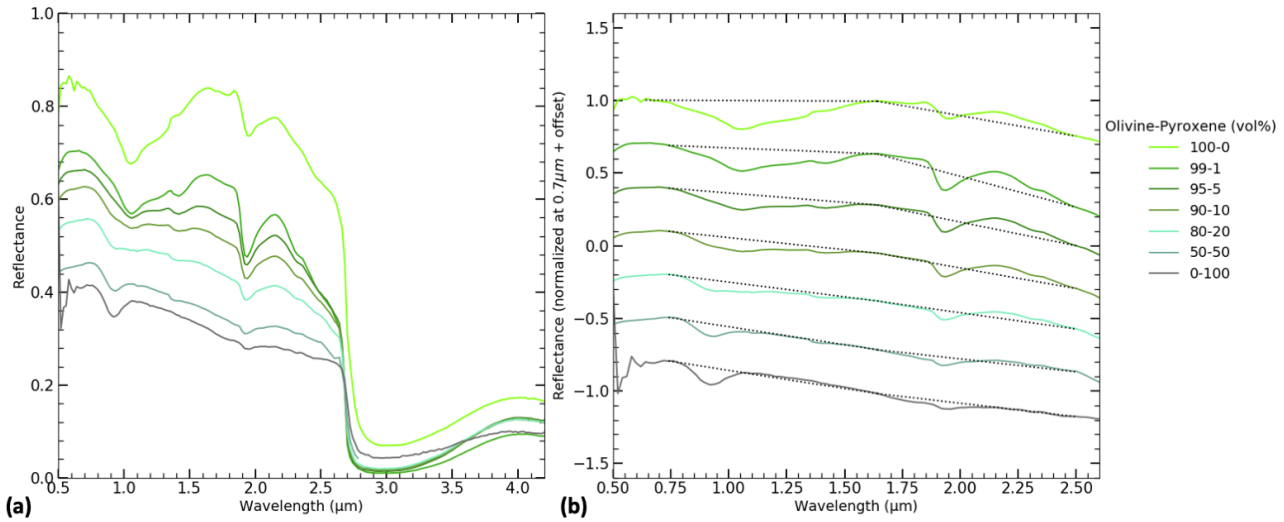

FIGURE VI.5 – **(a)** Spectres en réflectance des mélanges olivine-pyroxène à différentes concentrations volumiques relatives des deux composés. Les deux matériaux présentent une bande d'absorption dans le Vis-NIR. Celle de l'olivine se situe à $1\,\mu m$ et celle du pyroxène à $0.9\,\mu m$. Les mesures montrent un glissement progressif de la forme du spectre de l'olivine vers celui du pyroxène lorsque la concentraiton en pyroxène augmente. Ce changement se remarque bien en regardant l'évolution de la bande d'absorption à $1\,\mu m$ de l'olivine. **(b)** Spectres en réflectance normalisés à $0.7\,\mu m$ des mélanges olivine-pyroxène. La figure permet de suivre plus précisément l'évolution de la pente spectrale dans le visible et dans le proche-infrarouge. Les lignes noires en pointillés représentent les pentes spectrales calculées (**Tableau VI.1**). Contrairement aux mélanges avec les opaques on n'observe pas de disparition complète des bandes d'absorption, ni l'apparition d'une pente bleue très marquée dans le visible. Les spectres restent bleus et continuent à bleuir avec l'augmentation de la proportion de pyroxène dans le mélange.

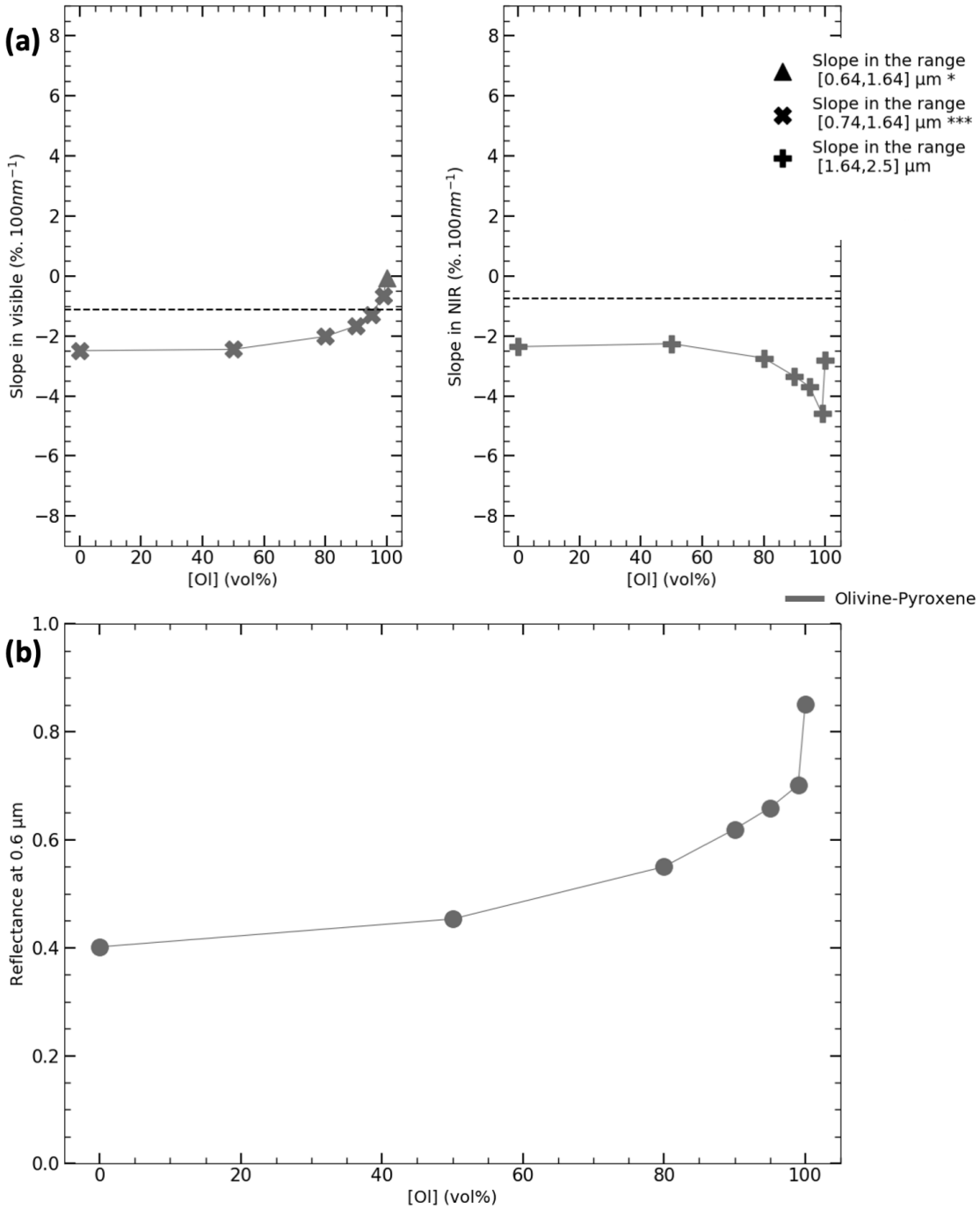

FIGURE VI.6 – **(a)** Évolution des pentes spectrales avec l'augmentation de la concentration en pyroxène dans les mélanges olivine-pyroxène dans le visible et le proche infrarouge.
** Calcul de la pente spectrale en prenant des points sur le continuum autour de la bande d'absorption ($[0.64, 1.64]\,\mu m$) à $1\,\mu m$ de l'olivine pour s'affranchir de l'influence de la bande dans l'estimation de la pente.
**** En raison de la bande d'absorption à $0.9\,\mu m$ du pyroxène et de la forte absorption pour des longueurs d'onde plus courtes, le point de calcul inférieur de la pente spectrale est pris à $0.74\,\mu m$.
(b) Évaluation de la réflectance à $0.6\,\mu m$ pour les différentes concentrations en olivine. On remarque que la réflectance diminue fortement pour de petites concentrations en pyroxène puis beaucoup plus lentement pour rejoindre la réflectance du pyroxène seul.

Proportions volumiques ($vol\%$)	**Pente spectrale** $[0.64; 1.2]\,\mu m$ | $[1.64; 2.5]\,\mu m$ ($\%.100nm^{-1}$)			**Réflectance** ($\%$)		
	Olivine - FeS	Olivine - Anthracite	Olivine - Pyroxène	Olivine - FeS	Olivine - Anthracite	Olivine - Pyroxène
100 − 0	-0.1* | -2.8	-0.1* | -2.8	-0.1* | -2.8	85.1	85.1	85.1
99 − 1	-1.2* | -5.3	-4.7 | -1.7	-0.7**| -4.59	75.6	35.7	70.12
95 − 5	-4.2* | -3.7	-6.4 | -1.1	-1.3**| -3.7	42.4	19.0	65.9
90 − 10	-7.0 | -2.3	-6.8 | -0.0	-1.7**| -3.3	13.3	10.8	61.9
85 − 15	-6.3 | -1.9	- | -	- | -	10.6	-	-
80 − 20	-5.6 | -2.5	-5.1 | 0.8	-2.0**| -2.7	10.6	5.8	55.0
70 − 30	-3.7 | -2.3	- | -	- | -	7.4	-	-
60 − 40	-2.9 | -1.6	- | -	- | -	6.3	-	-
50 − 50	-1.0 | -1.2	-0.4 | 2.0	-2.5**| -2.3	4.8	3.0	45.3
40 − 60	0.2 | -1.4	- | -	- | -	4.3	-	-
30 − 70	1.4 | -1.1	- | -	- | -	3.6	-	-
20 − 80	3.1 | -0.7	- | -	- | -	3.2	-	-
10 − 90	4.9 | -0.7	- | -	- | -	2.7	-	-
5 − 95	7.3 | -0.4	- | -	- | -	2.3	-	-
0 − 100	7.4 | -0.6	6.0 | 2.9	-2.5**| -2.4	2.5	1.8	40.1

TABLE VI.1 – Valeurs de pente spectrale, et de niveau de réflectance pour les mélanges d'olivine de pyroxène et de minéraux opaques pour différentes concentrations d'olivine.

* En raison de la présence de la bande d'absorption à $1\,\mu m$ de l'olivine, l'intervalle de calcul à été changé pour $[0.64; 1.64]\,\mu m$

** En raison de la bande d'absorption à $0.9\,\mu m$ du pyroxène et de la forte absorption pour des longueurs d'onde plus courtes, le point de calul inférieur de la pente est pris à $0.74\,\mu m$.

VI.3 Discussion et implications

VI.3.1 Évolution de la réflectance et de la pente spectrale

Comme il a été observé (**Figure VI.4** ; **Figure VI.6**) et décrit plus haut, les mélanges présentent des évolutions similaires de leurs spectres avec la diminution du volume relatif occupé par l'olivine dans les échantillons. Pour les trois types de mélanges réalisés (olivine-FeS, olivine-anthracite et olivine-pyroxène) on constate une baisse de la réflectance qui ralentit avec la diminution de la concentration en olivine (**Figure VI.4(b)** ; **Figure VI.6(b)**).

[Hapke, 2001] a montré qu'une très faible quantité de matériaux absorbants (des nano-sphères de fer) dans une surface de gros grains clairs change drastiquement le niveau de la réflectance, la profondeur des bandes d'absorption et la forme des spectres. Dans le cadre du régolithe lunaire, la formation sur de larges grains de silicates, des nano-sphères de fer par l'altération spatiale (par le bombardement micrométéoritique et l'irradiation du vent solaire de haute énergie *[Taylor et al., 2000]* ; *[Taylor et al., 2001]*) augmente l'absorption de la lumière dans la surface et diminue la réflectance tout en faisant disparaître les traces des bandes d'absorption (*[Hapke, 2001]*).
Bien que l'on regarde des mélanges de grains sub-micrométriques d'opaques et de matériaux clairs contrairement aux travaux de *[Hapke, 2001]*, on constate également une baisse rapide de la réflectance avec l'augmentation de la fraction du volume d'opaques dans le mélange.

En revanche, lorsque l'on s'intéresse à l'évolution de la pente spectrale dans le visible **Figure VI.4**, on assiste à des évolutions bien différentes entre les mélanges olivine-opaques et olivine-pyroxène. Là où la pente diminue toujours pour le mélanges olivine-pyroxène pour arriver à la valeur de celle du pyroxène seule, on passe par un minimum de pente (pente bleue la plus forte) pour les mélanges olivine-opaques contenant $10\,vol\%$ d'opaques dans l'échantillon, avant d'augmenter et de prendre les valeurs de pente des opaques purs.

Comme les deux types de mélanges olivine-opaques montrent des évolutions extrêmement proches avec des pentes quasiment identiques (**Figure VI.4(a)**), on peut supposer que la composition des différents minéraux opaques n'influe pas sur l'évolution des spectres, et que ceux-ci trouvent leur source dans les propriétés de diffusion de la lumière par les grains.
Des observations similaires ont déjà été réalisées par *[Clark et al., 2008]* pour expliquer l'observation d'un *blue peak* sur les satellites croniens (*[Clark et al., 2005]* ; *[Clark et al., 2008]*). Comme dans nos mesures, les expérimentations de *[Clark et al., 2008]* montrent l'apparition d'un pic vers $0.5\,\mu m$ avec l'augmentation de la concentration en contaminant (des particules de **carbon black** de $0.2\,\mu m$ de diamètre mélangées à des particules de glace d'eau dans l'étude de *[Clark et al., 2008]*) puis sa diminution progressive après un certain seuil. Ces travaux avaient notamment montré que ce pic n'était pas relié à une caractéristique du spectre du "contaminant" (*[Clark et al., 2008]*), mais qu'il trouvait son origine dans le passage dans un régime de diffusion Rayleigh.

On a pu observer dans la partie précédente que la pente bleue est présente dans les spectres uniquement lorsque l'on mélange des matériaux d'indices différents, et qu'il existe une valeur du volume occupé par le matériau le plus sombre pour laquelle la pente est la plus forte (pour $10\,vol\%$ de matériau absorbant dispersé dans l'olivine).
Lorsque l'on ajoute de l'olivine dans l'échantillon sombre, on va séparer les différents grains sub-micrométriques d'opaques de mêmes indices optiques (comme on peut l'apercevoir dans la **Figure VI.7**) et ceux-ci peuvent afficher un comportement de diffusion de la lumière semblable à celui des diffuseurs de Rayleigh. Les grains, isolés, vont donc diffuser davantage les longueurs

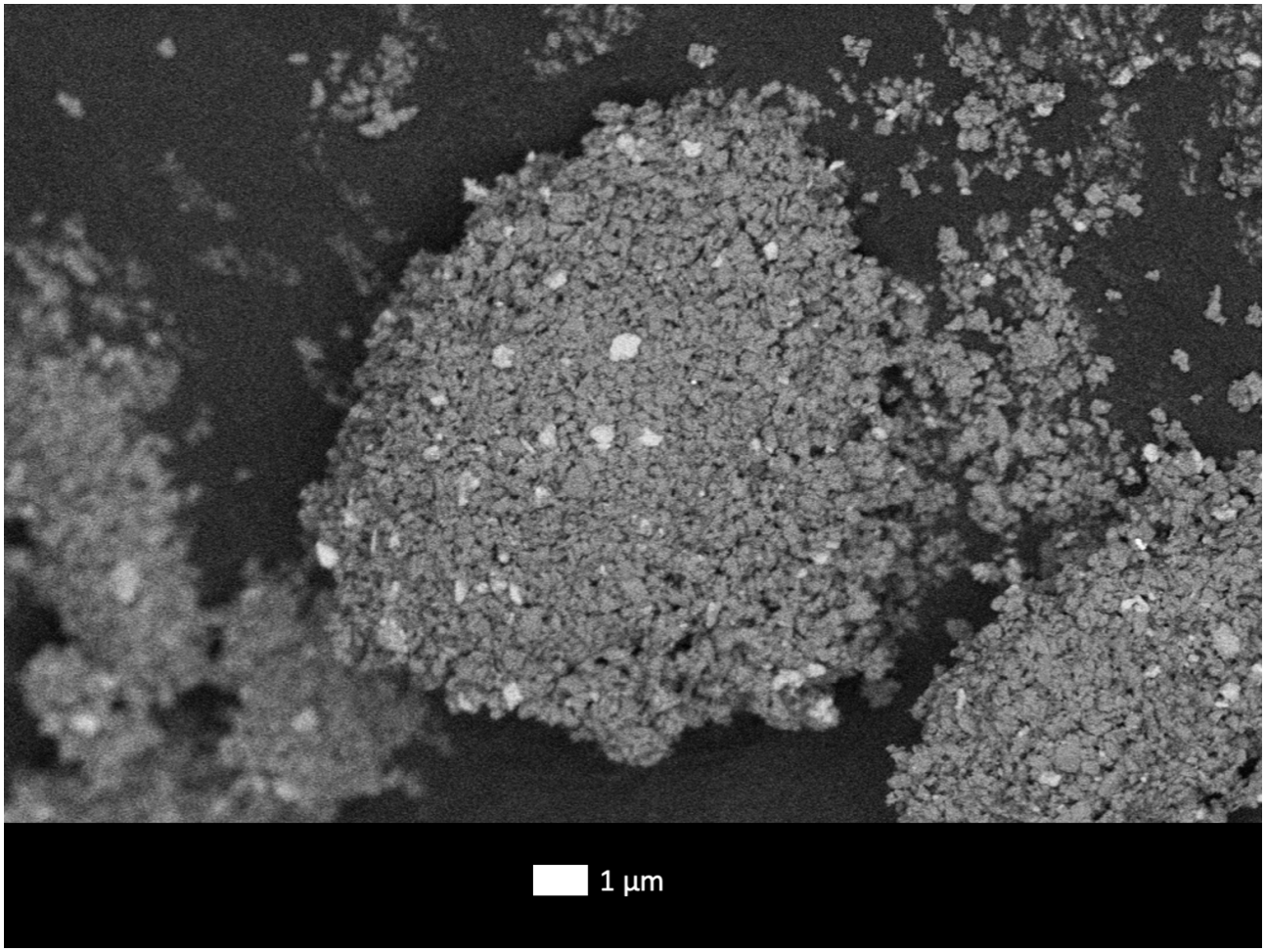

FIGURE VI.7 – Images MEB du mélange olivine-FeS $90-10\,vol\%$ en mode électrons rétro-diffusés. Les grains de minéraux plus ou moins lourds sont mis en évidence, permettant de discerner la séparation des grains de différents indices optiques. Les grains de sulfure étant les plus lourds, ce sont ceux qui rétro-diffusent le mieux les électrons et que nous discernons en clair sur cette image. Avec des grains sub-micrométriques séparés de plusieurs micromètres voire de plusieurs dizaines de micromètre, les grains d'opaques (FeS) se comportent comme comme des diffuseurs de Rayleigh et bleuissent fortement le spectre. Comme ils sont également absorbants, ils diminue la réflectance.

d'onde les plus courtes, induisant le fort bleuissement que l'on observe. Cette séparation des grains est observable sur la **Figure VI.7**. Cette image MEB du mélange olivine-FeS $90-10\,vol\%$ (contenant $10\,vol\%$ de sulfure de fer) prise en mode d'observation des électrons rétro-diffusés met en évidence les grains comportants des minéraux composés d'atomes plus ou moins lourds. Les grains de sulfure de fer (en gris clair sur l'image) sont espacés de plusieurs micromètres voire dizaine de micromètres, ils peuvent ainsi diffuser la lumière comme des diffuseurs de Rayleigh bien isolés.

Comme la pente décroît rapidement après $10\,vol\%$ d'opaques dans les mélanges, on peut faire l'hypothèse que cette séparation optique des grains se fait au mieux pour cette valeur de concentration en opaque, et qu'ils sont en assez grand nombre pour que leur contribution soient plus importante que celle de l'olivine. En effet, lorsque la proportion d'opaque continue à augmenter, les grains absorbants ont plus de chances de se toucher et de former des agrégats larges ($> 1\,\mu m$) plus absorbants que diffusants.

Dans les mélanges où l'olivine sépare les grains d'opaques, elle fait office de milieu transparent (du fait de sa faible absorption) et permet à la lumière diffusée par les grains d'opaques de se

propager dans la surface jusqu'à son absorption ou bien une diffusion vers le détecteur.

Les travaux théoriques de *[Brown, 2014]* donnent également des indications quant à l'origine du bleuissement dans les mélanges. Ils montrent en effet qu'il existe une région dans l'espace paramètre de taille X-coefficient d'absorption k dans laquelle l'albédo de simple diffusion décroît rapidement avec le paramètre de taille X. La **Figure VI.8** adaptée des travaux de *[Brown, 2014]* reprend la dérivée $\frac{d\varpi}{dX}$ de l'albédo de simple diffusion dans le cadre du régime de Rayleigh (voir Chapitre I).

$$\frac{d\varpi}{dX} = \frac{X^2(27kn((n-1)^2+k^2)((n+1)^2+k^2)}{(X^3((n^2+k^2)^2-2(n^2-k^2)+1)+9kn)^2} \tag{VI.1}$$

Cette figure a pour objectif de déterminer la zone de l'espace X-k la plus susceptible d'être à l'origine du bleuissement des spectres.
Nous avons évalué cette formule sur l'espace X-k qui nous intéresse pour des valeurs de l'indice de réfraction n proche de celles de l'olivine, du FeS (toujours assimilé aux indices optiques du fer de *[Querry, 1985]* dans notre figure) et de l'anthracite, et nous avons placé les points correspondants à l'olivine (point vert sur la **Figure VI.8(a)**) au fer (point bleu sur la **Figure VI.8(b)**) et à l'anthracite (point rouge sur la **Figure VI.8(c)**) sur les graphes. Les points ont pour abscisse le paramètre de taille calculé pour les tailles moyennes des grains dans la poudre (**Tableau II.2**) et à une longueur d'onde de $0.7\,\mu m$, en plein milieu de la zone où l'on retrouve la forte pente bleue dans nos spectres de mélanges olivine-opaques.
Dans cette figure, on constate que le point associé au fer se trouve proche de la zone où le bleuissement est plus intense (**Figure VI.8(b)**) alors que l'olivine en est plus éloignée. En considérant les barres d'erreur, qui représentent l'écart type du paramètre de taille, l'olivine se trouve toujours en dehors de la zone de bleuissement, mais le fer et l'anthracite se trouvent très proche de cette zone voire à l'intérieur si l'on considère la distribution de taille de grains dans les poudres.
On peut ainsi conforter l'hypothèse que la pente bleue que l'on observe dans les spectres des mélanges olivine-FeS et olivine-anthracite provient de la diffusion dans le régime de Rayleigh par les grains d'opaques bien dispersés et "isolés" optiquement parlant, par des grains d'olivine dont les indices optiques sont très différents.

De la même manière et pour vérifier le rôle que tient l'olivine dans la surface, nous avons évalué les coefficients de diffusion Q_s et d'absorption Q_a donnés par la théorie de Mie dans l'espace X-k.
La **Figure VI.9** présente les valeurs du ratio $\frac{Q_s}{Q_a}$ dans cet espace des paramètres X-k. On peut ainsi circonscrire les régions où la diffusion domine, et déterminer les propriétés de diffusion et d'absorption des grains présents dans les mélanges.

À partir de cette **Figure VI.9**, on est en mesure de montrer que l'olivine agit dans le mélange comme un milieu totalement transparent et diffusif dans les courtes longueurs d'onde et que l'essentiel de l'absorption se fait par les grains de FeS et d'anthracite dispersés dans la poudre.

Dans les mélanges, nous expliquons donc l'apparition de la forte pente bleue dans le visible par la diffusion de la lumière dans un régime de Rayleigh par les grains d'opaques, tous bien isolés, qui diffusent bien plus efficacement les plus courtes longueurs d'onde du visible $(0.4-0.5\,\mu m)$ que les plus grandes $(0.9-1.2)$ induisant ainsi un fort bleuissement des spectres.

La disparition complète de la bande d'absorption des ions Fe^{2+} de l'olivine s'explique par la faible valeur des coefficients d'absorption de l'olivine. Comme nous l'avons vu dans la **Figure VI.9**, l'olivine se révèle être peu absorbante (la diffusion domine). Ainsi pour obtenir une contri-

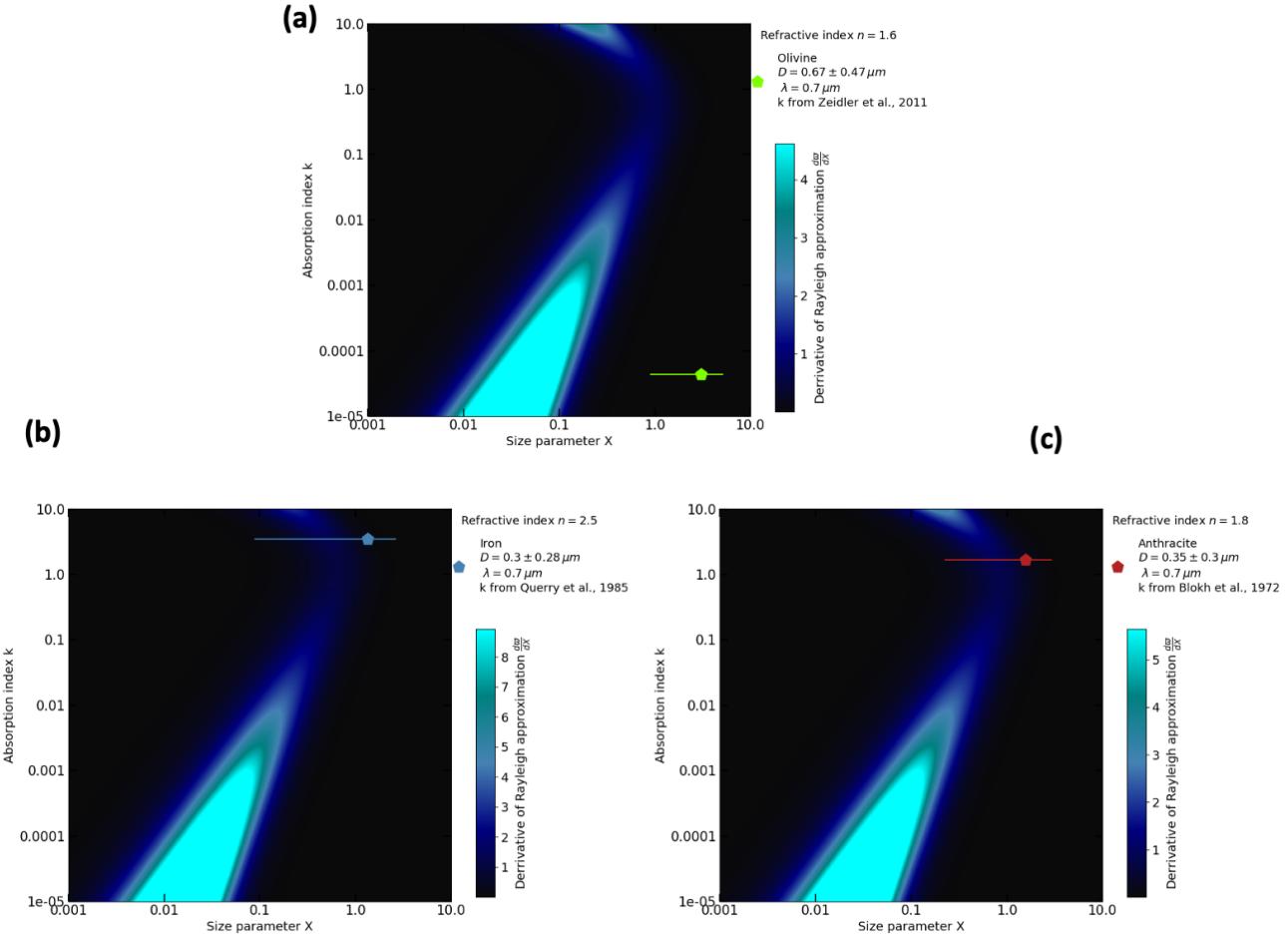

FIGURE VI.8 – Évaluation des régions de bleuissement dans l'espace paramètre de taille-coefficient d'absorptions selon l'équation VI.1 des travaux de *[Brown, 2014]*, pour des indices de réfractions proches de ceux de l'olivine **(a)**, du fer **(b)** et de l'anhtracite **(c)**. La figure montre que le bleuissement se fait dans une région circonscrite de cette espace X-k. Les points vert **(a)**, bleu **(b)** et rouge **(c)** correspondent à l'emplacement dans cet espace de nos grains respectivement d'olivine, de sulfure de fer et d'anthracite pour une longueur d'onde de $0.7\,\mu m$, là où l'on observe le bleuissement dans les spectres (**Figure VI.3**). On constate que les grains de sulfure de fer et d'anthracite se trouvent dans la zone de bleuissement contrairement à ceux d'olivine, nous permettant de confirmer qu'ils sont à l'origine du fort bleuissement spectral rencontré.

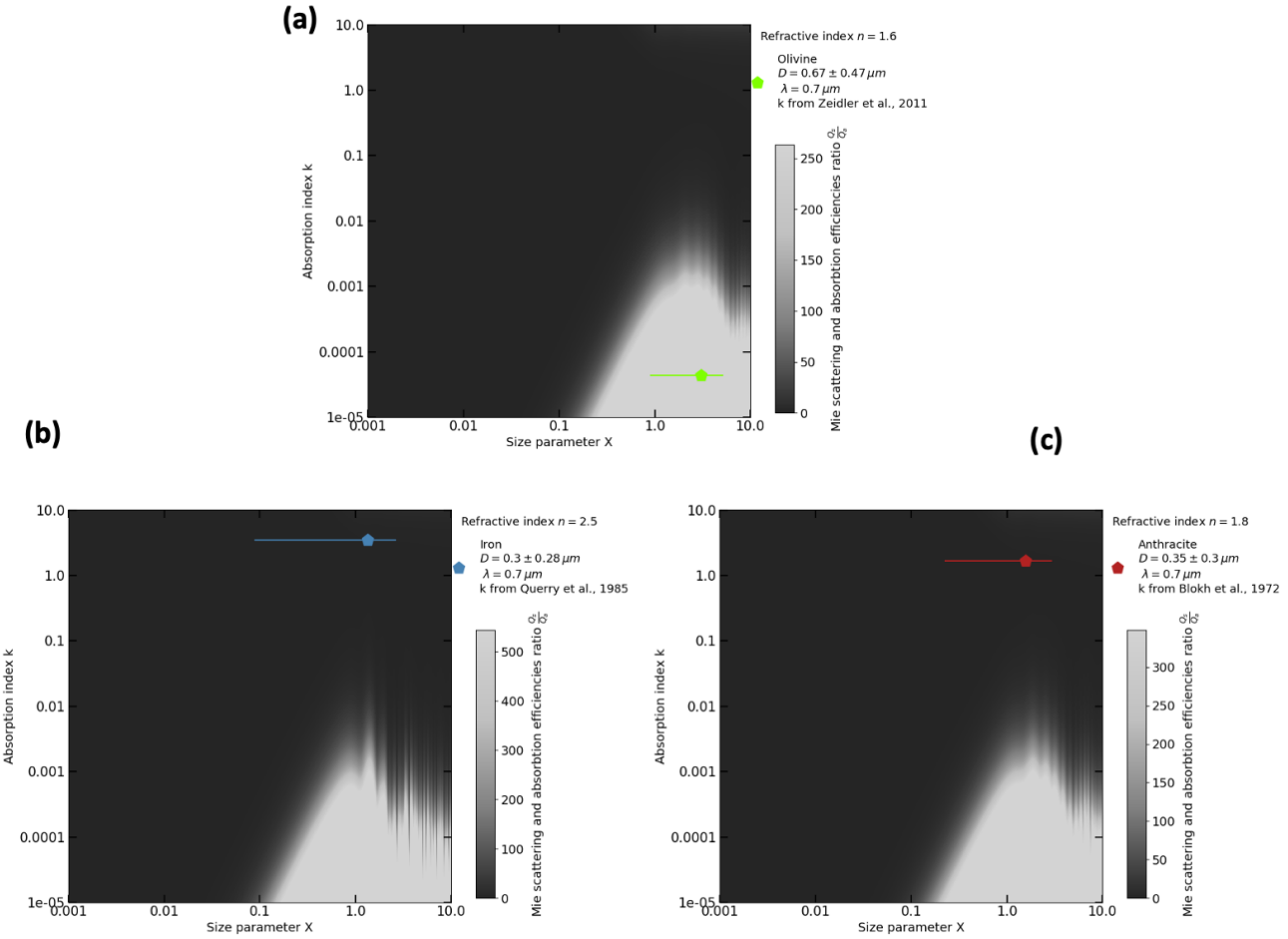

FIGURE VI.9 – Ratio des efficacités de diffusion et d'absorption $\frac{Q_s}{Q_a}$ dans l'espace X-k pour différentes valeurs de l'indice de réfraction n (différents matériaux). On constate que l'olivine se trouve dans une région très diffusante **(a)**, alors que le fer (représentant le FeS) **(b)** et l'anthracite **(c)** se situent dans une région fortement absorbante. Cela conforte l'approximation de considérer l'olivine comme un milieu transparent et uniquement diffusant qui va transmettre la lumière diffusée par les grains d'opaques.

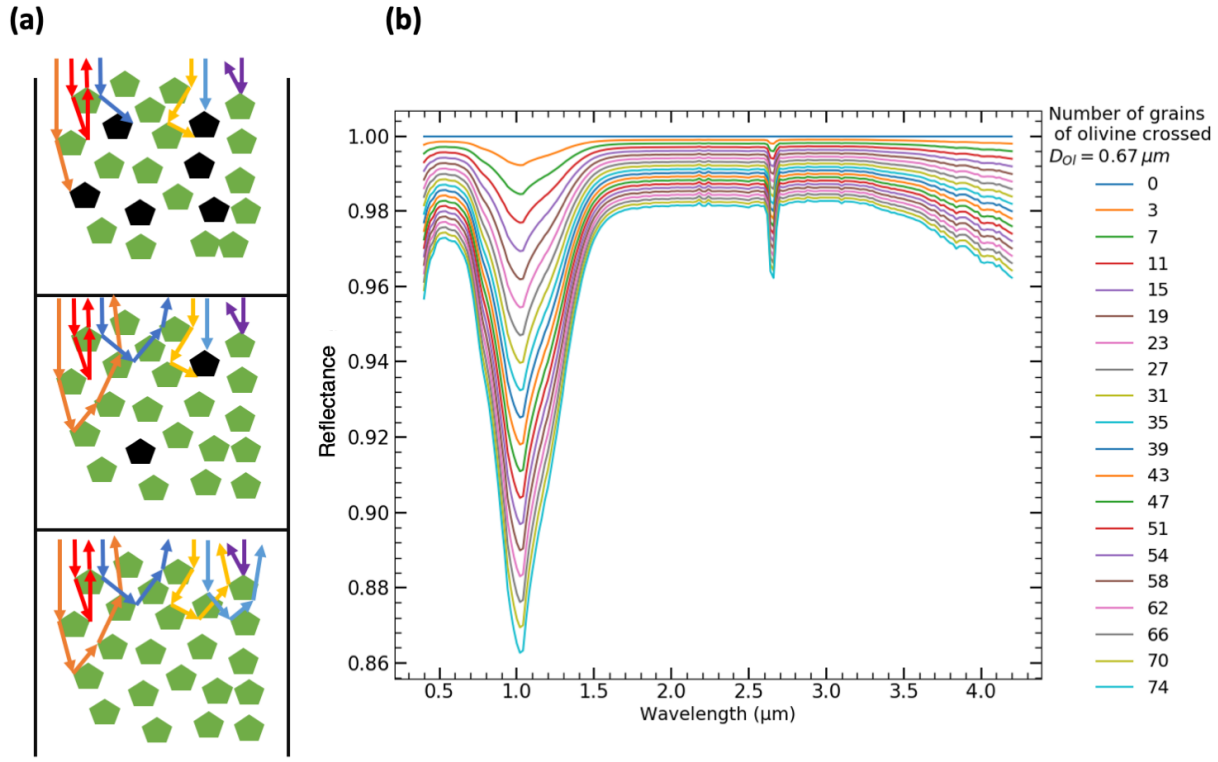

FIGURE VI.10 – Illustration de l'influence de la longueur du chemin optique des photons dans l'échantillon sur la profondeur de la bande d'absorption à $1\,\mu m$ de l'olivine. La figure **(a)** représente l'évolution du nombre de rencontre avec des grains d'olivine des photons dans un échantillon avec une concentration croissante d'opaque. La figure **(b)** utilise la loi de Beer-Lambert pour modéliser très simplement la relation entre profondeur de bande d'absorption et nombre de grains d'olivine rencontrés par les photons. Le calcul ne tient cependant pas compte de la présence de grains opaques dans l'échantillon pour la diffusion, il ne fait qu'illustrer la dépendance de la profondeur de la bande d'absorption et du nombre de grains d'olivine rencontrés.

bution de l'absorption de l'olivine, il faut que les photons traversent une grande distance afin qu'une partie d'entre eux soient effectivement absorbés. Ainsi dans les mélanges très concentrés en olivine (100, 99 $vol\%$) les photons ne rencontrent quasiment que des grains d'olivine, et ne connaissent que très peu d'absorption par les grains d'opaques. Ainsi la lumière parvenant à s'échapper de la surface a pu traverser une grande distance dans l'olivine et garde donc la trace de son interaction avec elle (i.e. la bande d'absorption).
En revanche dès que l'on introduit assez d'opaques (à partir de 95 $vol\%$ d'olivine), le trajet de la lumière dans l'olivine se trouve fortement réduit (parce que les grains d'opaques vont diffuser ou absorber les photons) et la lumière s'échappant de la surface n'aura pas traversé une longueur suffisante d'olivine pour qu'elle garde la tracer de l'absorption de la bande à $1\,\mu m$.
La **Figure VI.10** illustre ainsi l'influence de la longueur du trajet optique sur la profondeur des bandes d'absorption. Bien que le modèle utilisé (loi de Beer-Lambert $R(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\frac{4\pi k_\lambda}{\lambda} l}$ où l est la longueur du trajet optique) soit simpliste pour décrire la réflectance d'une surface, il ne prend pas en compte la présence de grains opaque mais seulement de la longueur du trajet

optique dans l'échantillon, il permet de comprendre comment la baisse du nombre de rencontres entre photons et grains (en fonction de la longueur du trajet optique dans l'échantillon) diminue la profondeur de la bande d'absorption à 1 μm.

VI.3.2 Implications pour les observations

La pente bleue des astéroïdes de types B est elle due à un régime de diffusion Rayleigh dans les surfaces ?

Les observations des astéroïdes de type B- rapportent que les spectres dans le Vis-NIR de ceux-ci affichent une pente bleue entre 0.4 et 2 μm, avec une forme convexe, rappelant celle que l'on observe lors d'une diffusion de type Rayleigh par des particules hyperfines.

(101995) Bennu est un astéroïde géocroiseur appartenant aux types B (*[Clark et al., 2011]*), qui est la cible de la mission de retour d'échantillon OSIRIS-REx.
Les observations depuis le sol ont permis de constater qu'il présente un spectre bleu (*[Clark et al., 2011]*), ce qui a été confirmé par OSIRIS-REx (*[Hamilton et al., 2019]*). Le spectre de Bennu ne montre pas de bande d'absorption dans la région visible-proche infrarouge entre 0.4 et 2.4 μm, mais il présente une profonde bande d'absorption attribuée à la présence de phyllo-silicates à 2.7 μm (*[Hamilton et al., 2019]*).
La pente bleue de son spectre a été attribuée à la présence de magnétite à sa surface (*[Lauretta et al., 2019]*), au phénomène d'altération spatiale (*[Lantz et al., 2018]* ; *[Thompson et al., 2019]*) et à la similarité du spectre avec ceux des chondrites CI et CM (*[Clark et al., 2011]*) et donc à la présence d'une matrice de grains fins de magnétite et d'IOM (*[Cloutis et al., 2013]*).

(2) Pallas est un astéroïde de type B- de la Ceinture Pincipale. Il s'agit du troisième plus gros objet de la Ceinture Principale après *(1) Céres* et *(4) Vesta*. Il possède un spectre bleu dans le Vis-NIR (*[DeMeo et al., 2009]*), et comme Bennu, son spectre présente une bande d'absorption à 2.7 μm.

(3200) Phaeton est un astéroïde géocroiseur classé parmis les types B-. Il a été observé que sa surface présente une activité puisqu'il a développé des queues de poussières (*[Jewitt et al., 2013]* ; *[Hui and Li, 2016]*) peu après son passage au plus près du Soleil. On suppose que cette activité peut être le relicat d'un processus de sublimation de glace à l'instar des comètes (*[Yu et al., 2019]*) ou qu'il s'agit de phénomène de stress thermique (*[Jewitt et al., 2013]*). Son spectre présente une pente bleue dans les courtes longueurs d'onde (*[Kareta et al., 2018]*) au même titre que Bennu et Pallas, mais contrairement à eux ne possède pas de bande d'absorption à 3 μm indiquant que sa surface ne contient a priori pas de minéraux hydratés (*[Takir et al., 2018]* ; *[Takir et al., 2020]*).

En raison de la caractéristique bleue des spectres de ces objets, nous chercherons ici à déterminer si cette pente peut être expliquée par la présence de grains hyperfins d'opaques, dispersés dans un milieu moins absorbant qui diffuse la lumière.
Dans cette optique nous comparons les pentes spectrales de nos mélanges avec celles calculées sur le spectre de *(101995) Bennu* mesuré par OVIRS/OSIRIS-REx (*[Hamilton et al., 2019]*), celui de *(2) Pallas* (*[Rivkin and DeMeo, 2019]*) et de *(3200) Phaeton* (*[Kareta et al., 2018]*) dans le visible et le proche infrarouge.
Les spectres des types B- sont présentés en vis-à-vis avec les spectres des mélanges olivine-FeS et olivine-anthracite (**Figure VI.11(a)**). Les spectres mesurés sur ces astres affichent en effet une forme convexe entre 0.7 et 2 μm associée à une pente bleue.

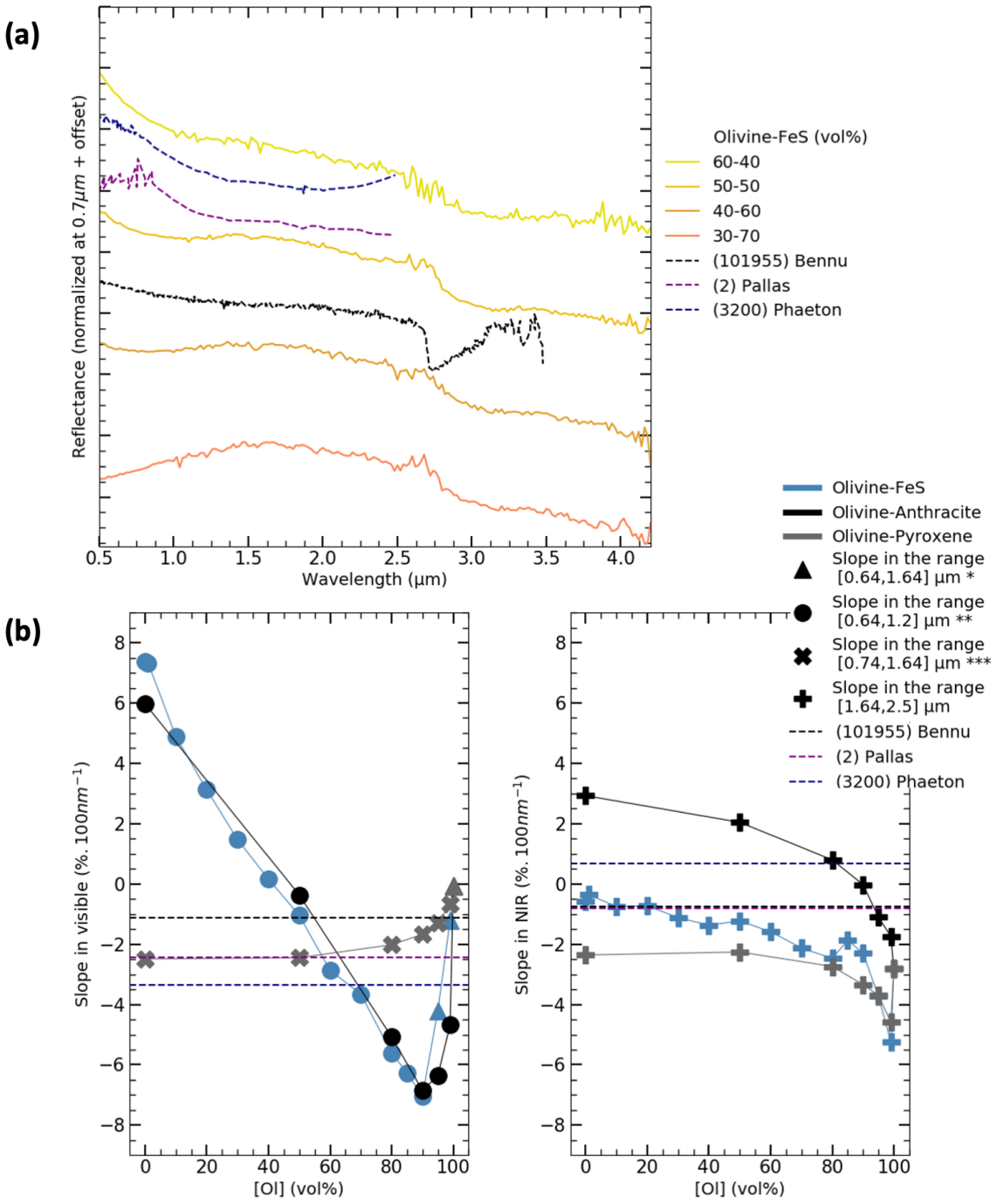

FIGURE VI.11 – **(b)** Comparaison entre les spectres des astéroïdes de type B- *(101995) Bennu* ([Hamilton et al., 2019]), *(2) Pallas* ([Rivkin and DeMeo, 2019]) et de *(3200) Phaeton* ([Kareta et al., 2018]) et les mélanges olivine-FeS les plus similaires aux spectres des types B-, tous normalisés à $0.7\,\mu m$. Le spectre de Bennu est plus proche du mélange $40-60\,vol\%$ alors que ceux de Phaeton et Pallas ressemblent plus à celui du mélange $50-50\,vol\%$. La partie **(b)** de la figure reprend les pentes spectrales calculées pour les mélanges olivine-FeS, olivine-anthracite et olivine-pyroxène. La pente des types B- est calculée sur la même gamme spectrale que le mélange olivine-FeS afin d'obtenir une comparaison directe. Les pentes dérivées des spectres des types B- (-1.1 dans le visible et -0.7 dans le proche infrarouge) ne coïncident pas avec celle mesurées pour les mélanges où les grains d'opaques sont les mieux dispersés dans l'olivine.

Cependant, on constate que la forme des spectres est très différente de celle des mélanges olivine-opaques. Ceux-ci présentent une courbure bien plus prononcée pour les mélanges riches en olivine.
On note néanmoins que les spectres du mélange olivine-FeS 50-50 $vol\%$ et 40-60 $vol\%$ possèdent une forme assez proche à celui du spectre des types B-. En outre, sur la **Figure VI.11(b)** on peut constater que les mélanges olivine-opaques possédant les pentes spectrales les plus proches de celle calculées sur les spectres de Bennu, Pallas et Phaeton sont respectivement celles des mélanges 50-50 $vol\%$, 60-40 $vol\%$, et 70-30 $vol\%$.
Ces valeurs de mélanges sont néanmoins bien trop riches en minéraux opaques puisque les chondrites CM, spectralement similaires à Bennu (*[Clark et al., 2011]*), montrent une teneur en sulfures de fer inférieure à 4 $vol\%$ (*[Howard et al., 2011]*), et en minéraux clairs (olivines, pyroxènes et phyllosicilates) supérieure à 87 $vol\%$ (*[Howard et al., 2011]*). Il est donc curieux d'observer une pente spectrale aussi faible dans les observations de Bennu, alors que les mélanges à de telles proportions de minéraux opaques dispersés dans un milieu clair et transparent donnent une pente bleue plus marquée.
On peut en déduire que les matériaux présents dans les chondrites CM que nous avons désignés comme clairs plus haut (phyllosilicates, pyroxènes et olivine) ne partagent pas les mêmes caractéristiques de diffusion que notre olivine, à savoir qu'ils n'agissent pas comme un milieu strictement diffusif.
Cela peut être dû par exemple à une absorption plus élevée, le pyroxène étant plus sombre que l'olivine (voir Chapitre IV). Ainsi, les grains de la matrice entourant ceux d'opaques ne seraient plus situés dans la zone de "bon diffuseur" présentée dans la **Figure VI.9(b)**, et absorberaient davantage la lumière diffusée par les grains de sulfure, réduisant le caractère bleu de la pente spectrale caractéristique de la diffusion Rayleigh. De la même manière, des grains brillants plus fins se comporteraient aussi comme des absorbeurs, et contribueraient aussi à rougir la pente spectrale.

Nous avons également comparé l'albédo géométrique des observations de ces trois astéroïdes de type B- à nos mélanges (**Figure VI.13**). Pour ce faire, nous avons calculé un albédo équivalent en utilisant la méthode développée par *[Beck et al., 2021]* pour chaque mesure de nos mélanges. L'albédo équivalent est déterminé en utilisant la relation *(1)* de *[Beck et al., 2021]*. Elle consite en une extrapolation de la fonction de phase pour un angle de phase $g = 0^o$ à partir de la réflectance mesurée pour $g = 10$, 20 et 30^o. Avec la relation *(1)* de *[Beck et al., 2021]*, on dérive la quantité de flux solaire réfléchit par la surface à un angle de phase nul. Les albédos équivalents pour tous les mélanges olivine-sulfure de fer sont visibles dans la **Figure VI.13**.
Cependant, cette méthode ne tient pas compte des effets photométriques d'opposition comme le *Shadow Hiding Opposition Effect* (SHOE) ou du *Coherent Backscattering Opposition Effet* (CBOE) décrits dans *[Hapke, 1993]*. Ainsi, on doit connaître le comportement aux faibles angles de phases de nos mélanges pour estimer l'albédo équivalent. Dans cette optique nous avons dû extrapoler à l'aide d'un polynôme de degré 2 la réflectance à partir d'une fonction de réflectance bidirectionnelle (BRDF) à un angle de phase de 0^o (**Figure VI.12**) mesurée sur le mélange olivine-FeS $90-10\,vol\%$. À partir de cette extrapolation nous avons calculé la valeur d'albédo à $0.55\,\mu m$ (réflectance à $g = 0^o$) de notre mélange, visible sur la **Figure VI.13**.
Afin de dériver l'albédo équivalent des autres mélanges, pour lesquels nous n'avons pas de mesure de BRDF, nous avons effectué un calcul qui consiste à multiplier la réflectance à $g = 30^o$ dans la relation *(1)* de *[Beck et al., 2021]* par le ratio $r = \frac{R^{g=0^o}_{eq,\,90,10}}{A^{g=30^o}_{eq,\,90,10}}$ entre l'albédo équivalent calculé à $g = 30^o$ et à $g = 0^o$ pour le mélange $90-10\,vol\%$. Ce ratio donne ainsi la différence entre la valeur d'albédo A_{eq} calculée à un angle de phase de $g = 30^o$ et la valeur que nous extrapolons et prenons comme référence à un angle de phase nul. En appliquant ce ratio à la relation *(1)* de

[Beck et al., 2021] pour les autres mélanges i, j (où i est la concentration en olivine et j celle d'opaque dans les mélanges) on obtient :

$$A^{corr}_{eq,\,i,j} = \frac{\int_{0.4}^{4.2} r\, R^{g=30^o}_{i,j}\, BBody(T = 5500\,K)}{\int_{0.4}^{4.2} BBody(T = 5500\,K)} \tag{VI.2}$$

Cette correction repose sur l'hypothèse que tous nos mélanges arborent un comportement similaire de leur réflectance avec la diminution de l'angle de phase, présentant des effets d'opposition peu marqués.

Les albédos équivalents corrigés des effets d'opposition sont présentés dans la **Figure VI.13**. Nous ne pouvons néanmoins pas réaliser le même exercice avec les mélanges olivine-anthracite et olivine pyroxène puisque nous ne disposons d'aucune BRDF sur ces mélanges.

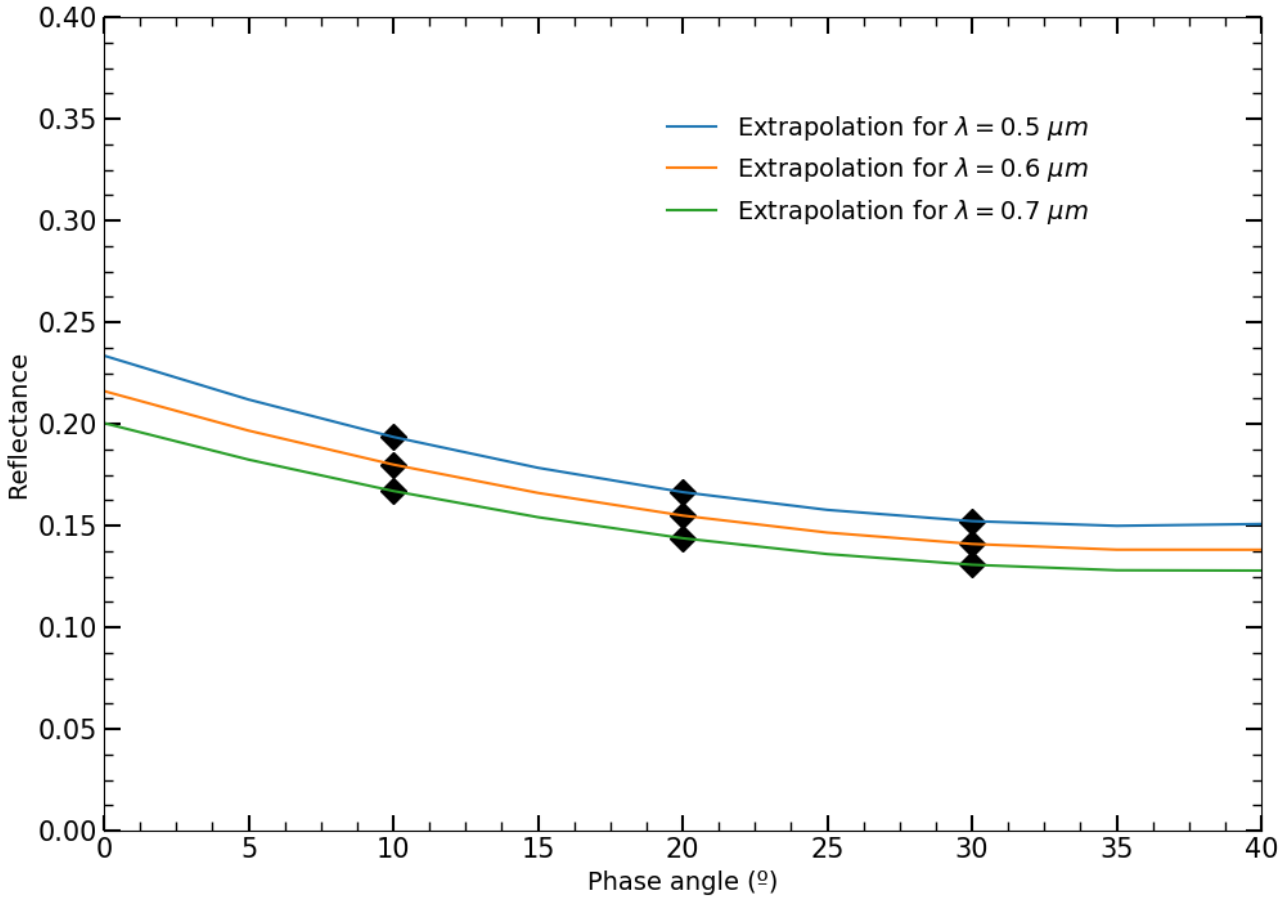

FIGURE VI.12 – Extrapolation de la valeur de réflectance à angle de phase nul du mélange olivine-FeS $90-10\,vol\%$ à partir de trois mesures de réflectance à 10, 20 et 30^o d'angle de phase d'une BRDF, dans le but de dériver l'albédo de ce mélange.

Nous avons ensuite placé sur la **Figure VI.13** les valeurs d'albédo de Pallas (*[Tedesco et al., 2002b]*), de Bennu (*[DellaGiustina et al., 2019]*), et Phaeton (*[Kareta et al., 2018]*).
En comparant les albédos des types B- à ceux obtenus sur les mélanges olivine-FeS, on observe des différences avec les résultats obtenus avec les pentes spectrales.
On peut remarquer que Pallas, plus brillant que les autres types B-, montre un albédo similaire au mélange olivine-FeS $90-10\,vol\%$, alors que sa pente spectrale est plus proche de celles des mélanges $60-40\,vol\%$.

De même, le mélange qui ressemble le plus à Bennu avec l'étude de la pente spectrale ne coincide pas du tout avec ce que l'on peut déduire de la comparaison des albédos. Bennu se montre en effet beaucoup plus sombre que tous nos mélanges olivine-FeS.
Dans le cas de Phaeton, on n'observe pas de différence aussi marquée entre les résultats des deux méthodes, sa pente spectrale est similaire à celle du mélange $60-40\,vol\%$ et son albédo est proche de celui du mélange $50-50\,vol\%$.
On peut néanmoins exposer quelques doutes quant à la fiabilité de cette comparaison, en particulier puisque l'on suppose que les effets d'augmentation de la réflectance aux petits angles de phases (effets d'opposition) sont similaires quelque soient les proportions en olivine et sulfure de fer dans les mélanges.

On peut tout de même en déduire que les matériaux à la surface de Bennu sont plus absorbants que ceux que nous avons utilisés dans nos mélanges puisque son albédo est plus faible. Cette hypothèse est également en accord avec la faible valeur de pente spectrale rencontrée sur Bennu dans le cas où celui-ci, et par extension les types B-, auraient en effet une composition proche de celle des chondrites CMs.

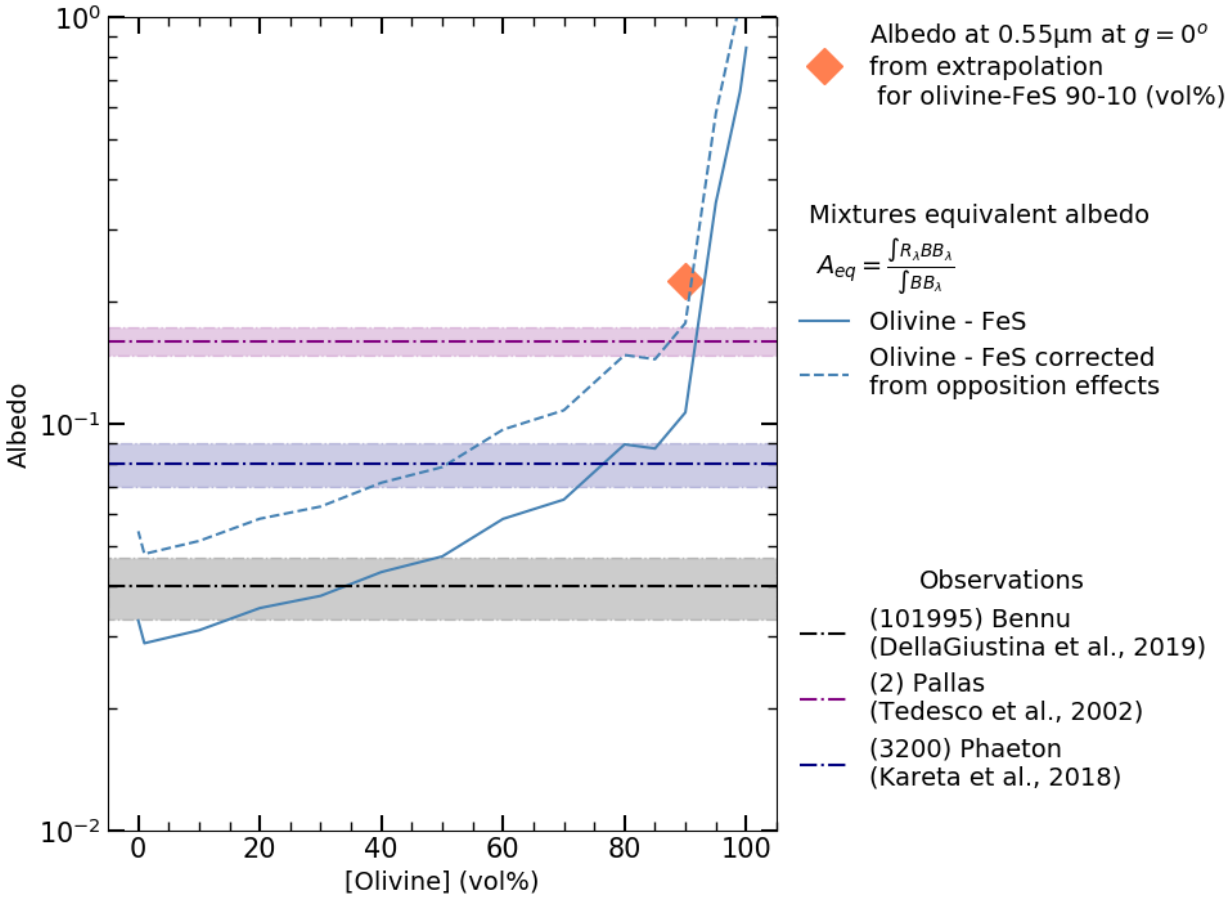

FIGURE VI.13 – Albédos géométriques de Bennu (*[DellaGiustina et al., 2019]*), Pallas (*[Tedesco et al., 2002b]*) et Phaeton (*[Kareta et al., 2018]*), comparés aux albédos équivalent calculés pour les mélanges olivine-sulfure de fer.

Les zones bleues de (1) Cérès sont-elles corelées à la présence de grains hyperfins de minéraux opaques dans une matrice brillante ?

Comme pour les astéroïdes de types B-, nous avons cherché à comparer les spectres de la surface de la planète naine *(1) Cérès* avec les spectres de nos mélanges olivine-opaques.
Bien que Cérès possède un spectre moyen de sa surface plat et sans bande d'absorption entre 0.5 et 2.7 μm (*[DeMeo et al., 2009]*), la sonde Dawn en orbite autour de la planète naine a découvert que certaines structures géologiques à sa surface révèlent un spectre avec une pente négative (*[Stephan et al., 2017]* ; *[Krohn et al., 2018]*).
Ces zones bleues sont situées dans le très proche voisinage de cratères d'impact (Oxo, Haulani) et correspondent à des zones de retombées d'éjectas lobés.
Il a été proposé comme explication pour l'origine de ces pentes bleues une diffusion Rayleigh due à la séparation des grains dans une surface extrêmement poreuse (*[Schröder et al., 2021]*), ce qui indiquerait la présence d'une activité de surface, telle que du cryovolcanisme (*[Ruesch et al., 2016]* ; *[Krohn et al., 2016]*), conduisant à la formation de structures poreuses grâce aux retombées de poussières, semblables aux structures que l'on peut observer sur les comètes.
Nous avons décidé d'inclure dans notre étude les spectres obtenus dans ces régions afin de comparer leur pente et la forme des spectres de ces zones bleues à ce que l'on mesure sur nos mélanges et de déterminer si la pente spectrale bleue des éjectas lobés des cratères de Cérès pourraient être des mélanges de minéraux opaques dispersés dans un milieu moins absorbant.
La **Figure VI.14***(a)* présente le spectre des zones les plus bleues de la surface de Cérès (observées sur les cratères Oxo et Haulani) aux cotés des spectres des mélanges olivine-sulfure de fer dont les pentes spectrales sont les plus semblables **Figure VI.14***(b)*.

On constate que le mélange possédant la pente la plus proche de celle calculée sur le spectre de Cérès est celle du mélange $50-50\,vol\%$. Comme pour les astéroïdes de types B-, cette pente spectrale pourrait être expliquée par la présence de grains hyperfins sombres, qui donnent à Cérès son très faible albédo (0.08 *[De Sanctis et al., 2015]*), homogénement dispersés dans une matrice plus claire de (phyllo-)silicates se comportant comme un milieu transparent, permettant aux grains hyperfins d'opaques de diffuser la lumière à la manière de diffuseurs de Rayleigh.
On peut avancer l'hypothèse que dans les éjectas des cratères Haulani et Oxo, la matière composant la croûte de Cérès ait pu être mélangée, dispersant des grains de matériaux sombres de la surface de Cérès dans des matériaux plus brillants et beaucoup moins absorbants mis à jour lors de l'impact.

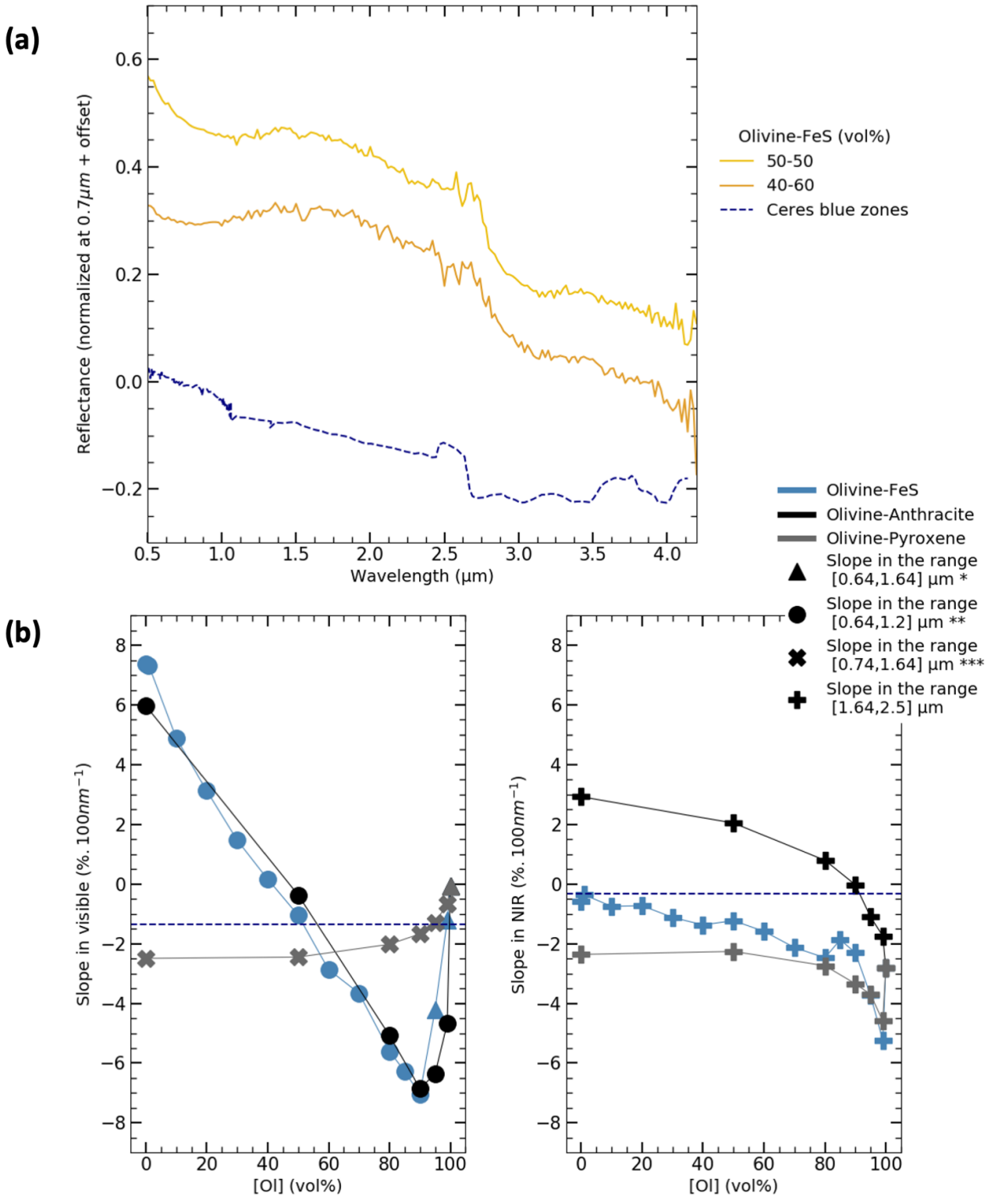

FIGURE VI.14 – *(a)* Spectre obtenu sur les zones les plus bleues de Cérès (cratères Oxo, Haulani) digitalisé depuis *[Stephan et al., 2017]* comparé aux mélanges olivine-FeS. *(b)* Pentes spectrales dans le visible et dans le proche infrarouge calculées pour les mélanges olivine-FeS et pour le spectre des zones les plus bleues de Cérès. Cela pourrait être un indice quant à la présence de grains hyperfins d'opaques dispersés dans un milieu transparents de (phyllo-)silicates à la surface de Cérès, à la manière de ce que l'on a proposé pour les astéroïdes de type B- précédemment.

Chapitre VII

Spectroscopie de grains hyperfins avec ou sans mélanges de plusieurs matériaux, dans l'infrarouge moyen : mesures en réflectance et en émission

Avec la distance au Soleil, la quantité totale de lumière réfléchie par les Petits Corps décroît fortement (loi des carrés inverses, **Figure I.12**). Il devient ainsi dificile d'obtenir des spectres en réflectance des objets éloignés, tant la quantité de lumière du Soleil qu'il réfléchissent est faible. Pour les étudier, on peut observer la lumière qu'il émettent dans le moyen infrarouge (MIR) via le rayonnement thermique (voir Chapitre I et **Figure I.12**).
Dans les longueurs d'ondes associées au moyen infrarouge ($2.5 - 25\,\mu m$), les absorbtions et émissions de rayonnement sont reliées aux modes fondamentaux des vibrations et des rotations moléculaires.

Les observations de Petits Corps montrent que les astéroïdes de types D- et P- présentent des similarités dans leurs spectres en réflectance dans le Vis-NIR avec les comètes (*[Vernazza and Beck, 2016]* ; *[Raponi et al., 2020]*). Ils partagent un même type de spectre rougeâtre dépourvu de bandes d'absorption.
Dans le moyen infrarouge, on observe également des ressemblances entre les types-D et -P (*[Wooden et al., 2004]* ; *[Emery et al., 2006]* ; *[Vernazza and Beck, 2016]*), une importante signature spectrale d'émissivité reliée à la présence des silicates est observable aux alentours de $10\,\mu m$ dans les observations (voir **Figure VII.1**).

Il est intéressant de noter que dans le cas des astéroïdes, les observations rendent compte de l'émissivité de la surface, alors que pour les comètes, ce sont les comae qui furent observées. On distingue ainsi des signatures très semblables sur deux types d'objets : une surface que l'on définira comme "tangible" et un nuage.

Les explications quant à l'observation de ce pic d'émissivité (voir chapitre I ; *[Emery et al., 2006]* ; *[Vernazza et al., 2012]* ; *[Vernazza and Beck, 2016]*) évoquent la présence de grains hyperfins, une porosité importante des surfaces ou bien une matrice transparente dans le MIR (*[Emery et al., 2006]* ; *[Vernazza et al., 2012]*). Ces propriétés indiqueraient que les surfaces de ces différents groupes de Petits Corps ont connu des évolutions similaires, ou bien même qu'il existe un lien de parenté entre ces différents groupes.
Le chapitre s'articule autour de deux parties principales :

— les mesures de réflectance,
— les mesures d'émissivité,

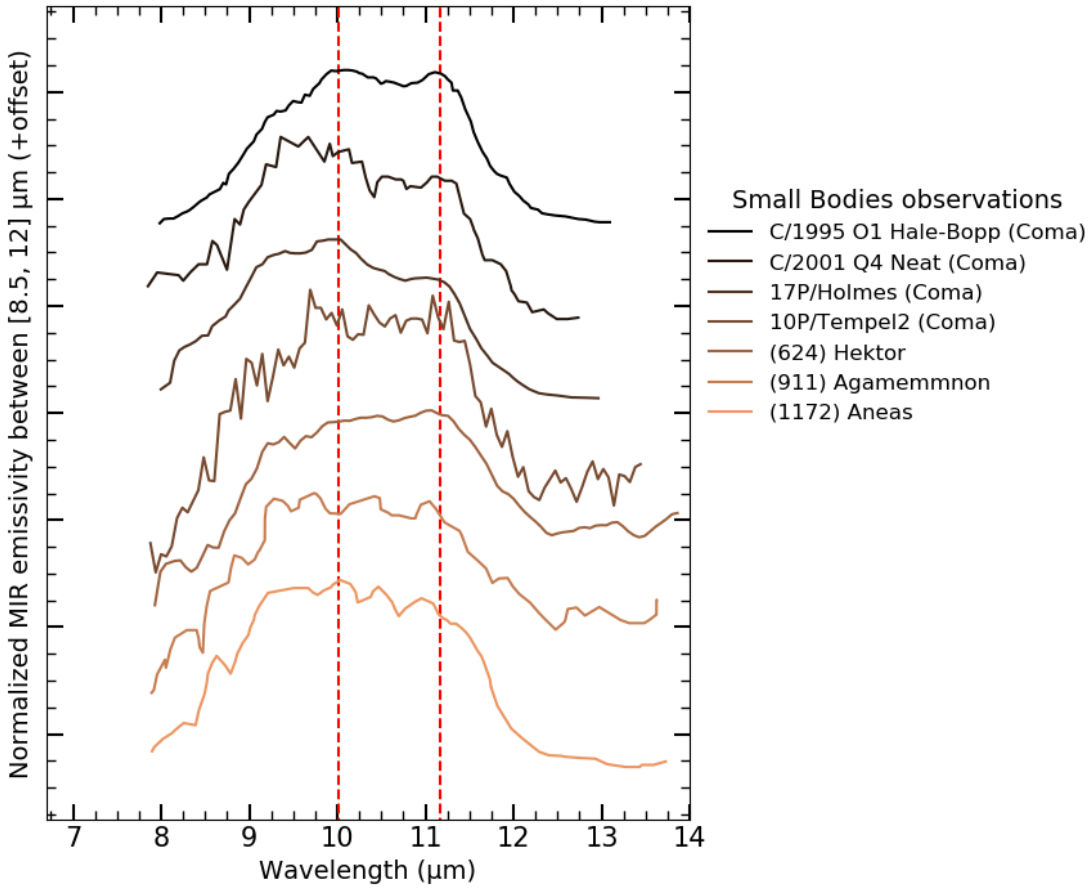

FIGURE VII.1 – Spectres normalisés entre 8.5 et 12 μm dans le moyen infrarouge en émissivité de plusieurs Petits Corps (troyens de Jupiter, comètes) montrant des similarités dans leur forme et leurs caractérisitiques. On observe pour chacun des objets un double pic similaire (ligne rouge en pointillé sur chaque composante) que l'on suppose dû à la présence des silicates à leur surface, particulièrement à leur mode fondamental de vibration des liaisons $Si - O$ (*[Emery et al., 2006]* ; *[Vernazza et al., 2012]*). Les spectres ont été digitalisés depuis *[Wooden et al., 2004]* ; *[Crovisier et al., 1997]* ; *[Emery et al., 2006]* et *[Vernazza and Beck, 2016]*.
Notons que les observations sont faites sur un nuage dans le cas des comètes (coma), et sur une surface "tangible" dans le cas des astéroïdes.

toutes deux realisées dans le moyen infrarouge.

L'obtention de ces mesures est décrite dans le chapitre III.

Le chapitre a pour objectif de confirmer les effets spectraux systématiques liés aux grains hyperfins (plus petits que la longueur d'onde) observés par *[Mustard and Hays, 1996]* dans le moyen infrarouge, ainsi que d'étudier les effets de mélanges de matériaux sous forme de poudres hyperfines d'indices optiques différents afin de déterminer l'origine des signatures des silicates que l'on distingue dans les observations en émissivité des Petits Corps.

VII.1 Spectres en réflectance des matériaux dans le moyen infrarouge et influence de la taille des grains

Afin d'explorer les spécificités spectrales des mélanges de matériaux, il convient de déterminer ceux liés à la taille des grains dans la surface.
C'est pourquoi nous avons mesuré les spectres en réflectance de chaque matériau isolément, sous forme de poudres de différentes tailles de grains.

Dans la continuité du travail que l'on a réalisé au sujet de l'influence de la taille des grains sur les mesures spectroscopiques, nous avons cherché à explorer ce qui se passait pour des longueurs d'onde plus grandes, dans le moyen infrarouge (MIR).

La question de l'interaction de la lumière avec des grains plus petits que la longueur d'onde à laquelle ils sont étudiés dans les longueurs d'onde assosciées au MIR a déjà été traitée dans le cadre de plusieurs travaux (*[Conel, 1969]* ; *[Salisbury and Eastes, 1985]* ; *[Mustard and Hays, 1996]*). Cependant, ces travaux n'ont pas permis d'explorer ce qui se passait lorsque les grains se trouvaient sous l'échelle du micromètre.
Les travaux de *[Salisbury and Eastes, 1985]* et *[Mustard and Hays, 1996]* ont montré que la réflectance des surfaces dans le MIR chutait avec la diminution de la taille des grains dans les surfaces. De plus, il a été montré que le contraste des bandes d'absorption déclinait également avec la taille des grains (*[Lyon, 1963]* ; *[Conel, 1969]*).
En outre, bien qu'il ait été question d'étudier les effets de la porosité des surfaces dans ces travaux, seules des surfaces préparées grâce à un dépôt des poudres via un passage au travers d'un tamis (*sprinkled*) ou de surfaces plus compactes arasées ont été réalisées.
Ainsi nous élargissons le domaine d'exploration des effets des grains hyperfins dans les surfaces poreuses à l'aide de nos résidus de sublimation (II).

La **Figure VII.2** représente les spectres dans le MIR pour différentes tailles de grains, en partant de la centaine de microns jusqu'aux grains sub-micrométriques.
Nous nous sommes intéressés uniquement au niveau de réflectance et à la profondeur des bandes d'absorption, la pente étant beaucoup plus délicate à calculer dans le MIR en raison de la présence de nombreuses bandes d'absorption pour l'olivine. En outre, cela permet de confirmer les travaux réalisés précédemment par *[Salisbury and Eastes, 1985]* et *[Mustard and Hays, 1996]*.
Nous avons également changé de méthode de calcul pour la profondeur de bande puisque nous calculons la profondeur de bande intégrée. Ce choix s'explique par la très faible profondeur des bandes d'absorption dans le MIR pour l'olivine (voir **Figure VII.2**).
Les spectres à différentes tailles de grains montrent que la réflectance du continuum (à 3.8, 6.4, et 10.7 μm) des spectres des surfaces compactes augmente dans un premier temps quand la taille des grains diminue, jusqu'à ce que l'échantillon présentent des grains mesurant entre 25 et 50 μm. Sur la **Figure VII.3***(a)* réflectance chute ensuite fortement lorsque la taille des grains passe sous le seuil du micromètre.
Au niveau du contraste des bandes d'absorption (**Figure VII.3***(b)*), on observe comme pour la réflectance, une augmentation des valeurs de la profondeur des bandes d'absorption, puis une forte diminution lorsque la taille des grains passe sous le micromètre.

On observe donc des effets similaires à ce qu'on pouvait observer dans le Vis-NIR au niveau de la réflectance des spectres, une légère augmentation de la réflectance suivie d'une importante diminution de celle-ci, associée à une forte diminution du contraste des bandes d'absorption.

On constate également que les grains d'olivine sub-micrométriques sont très sombres dans le

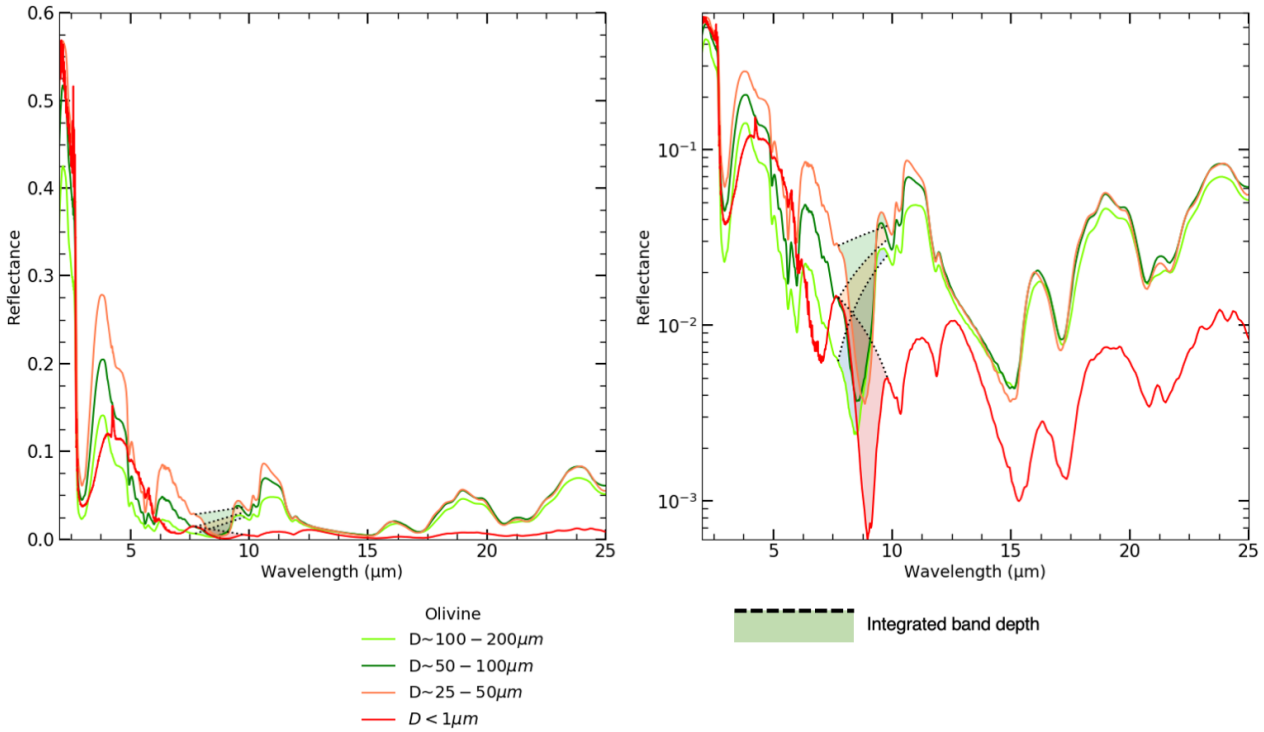

FIGURE VII.2 – Spectres dans le moyen infrarouge des poudres d'olivine constitués de différentes tailles de grains. On remarque qu'avec la diminution de la taille des grains avec un maximum de réflectance pour les grains $25 - 50\,\mu m$, la réflectance du continuum augmente avant de décroitre dramatiquement lorsque les grains deviennent sub-micrométriques.

MIR, et que l'olivine ne possède que des bandes d'absorption peu marquées. Les seules signatures que l'on observe sont celles des effets de changement rapide de la partie réelle de l'indice de réfraction à $9\,\mu m$ (*Christiansen feature*) et de petites bandes de Resthralen (pics de réflectance) à 9.8 et $11.2\,\mu m$ dues aux modes fondamentaux des vibrations des liaisons $Si - O$ des silicates.

On pourra noter, et ce sera particulièrement important dans la suite de ce chapitre, que l'on n'observe pas de double bande (double pic si l'on applique la loi de Kirchhoff et que l'on considère l'émissivité $e = 1 - r$) repérée dans les observations de Petits Corps (voir **Figure VII.1**), comme c'est le cas pour les troyens de Jupiter (*(624) Hektor*, *[Emery et al., 2006]* ; *(911) Agammemnon* ; *[Vernazza et al., 2012]*) ou bien dans les comètes (*C/1995 Hale-Bopp*, *[Crovisier et al., 1997]* ; *C/2001 Q4 Neat*, *[Wooden et al., 2004]*), que l'on suppose associées aux modes fondamentaux des vibrations de la liaison $Si - O$ des silicates dans notre olivine hyperfine.

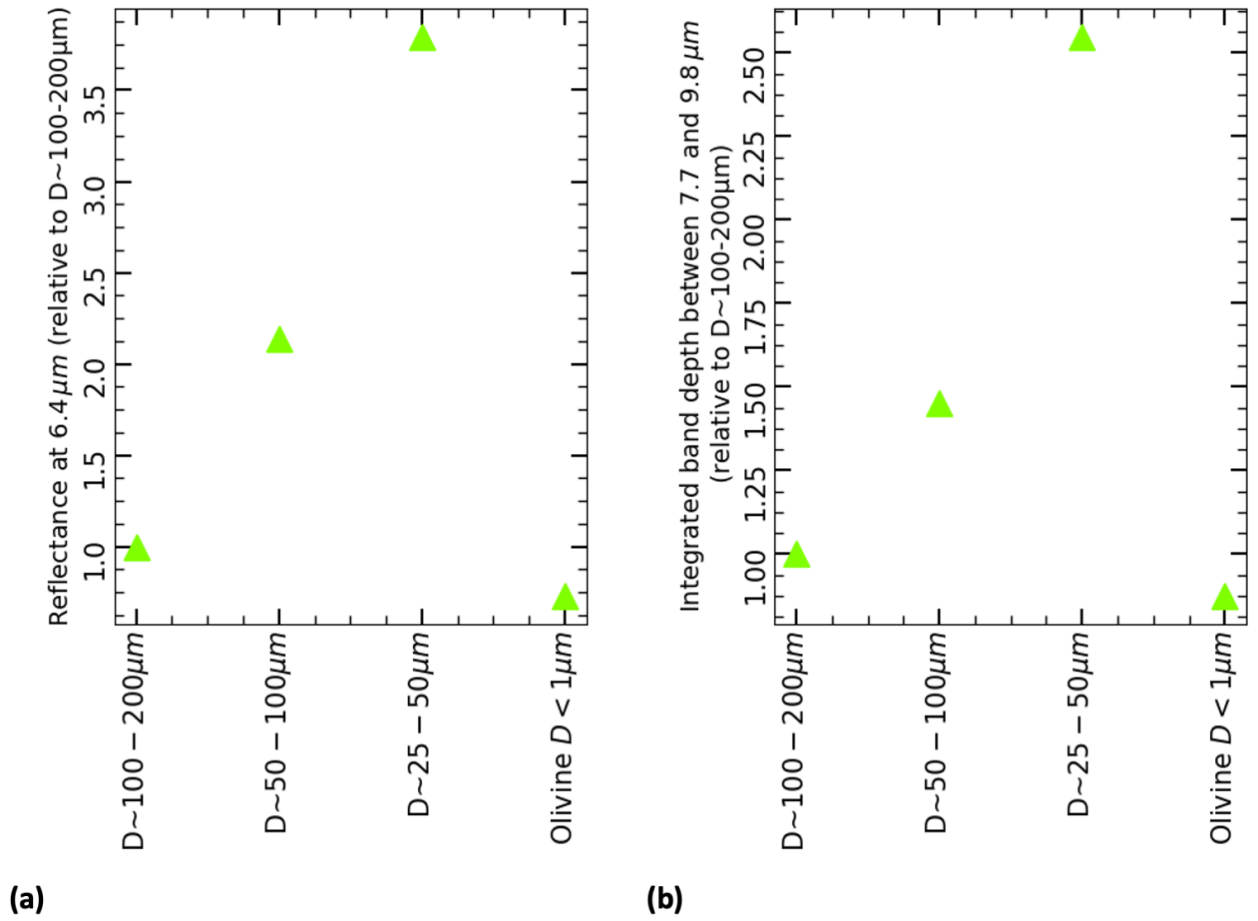

FIGURE VII.3 – *(a)* Évolution de la réflectance du continuum ($\lambda = 6.4\,\mu m$) pour chaque poudre dans le MIR relativement à celle de la poudre contenant les grains les plus larges. *(b)* Évolution de la profondeur de bande intégrée entre 7.7 et 9.8 μm en fonction de la taille des grains dans la poudre. La valeur de la profondeur de bande est toujours comptée relativement à celle calculée sur le spectre de la poudre à plus gros grains.

VII.2 Spectres d'émissivité dans le moyen infrarouge, mélanges de matériaux d'indices optiques différents et signatures associées aux silicates

En raison de leur taille et de leur distance au Soleil, les observations des Petits Corps dans le moyen infrarouge se font préférentiellement en émissivité. Afin de mesurer cette grandeur sur nos échantillons, nous sommes allés au DLR à Berlin, pour réaliser des mesures d'émissivité au laboratoire Planetary Spectroscopy Laboratory (PSL ; *[Maturilli et al., 2019]*, voir Chapitre III).

VII.2.1 Le pic d'émissivité des silicates dans les observations

Comme le montrent les observations en émissivité des Petits Corps (voir la **Figure VII.1**), nous observons sur plusieurs d'entre eux la présence d'un double pic entre 8 et 13 μm dans leur spectre (*[Emery et al., 2006]*). C'est cette signature que l'on cherche à mettre en évidence dans les mesures sur nos échantillons.
On a précédemment remarqué dans les spectres en réflectance que l'on ne distingue pas de

signautres similaires dans notre poudre d'olivine hyperfine.
Les travaux menés par *[Emery et al., 2006]* et *[Vernazza et al., 2012]* concernant la visibilité d'un double pic des silicates lorsqu'ils sont mélangés à du KBr (transparent dans le MIR) indiquent que la porosité doit jouer un rôle dans l'apparition de cette signature.
Nous testons donc cette hypothèse à l'aide des mesures d'émissivité sur les résidus de sublimation hyperporeux dans cette partie.

VII.2.2 Mesures d'émissivité sur des surfaces compactes, hyperporeuses de grains hyperfins et de mélanges de grains hyperfins

Les échantillons mesurés à Berlin consistaient en des surfaces compactes d'olivine à différentes tailles de grains, de la poudre de smectite hyperfine dans une surface compacte et hyperporeuse, de la silice hyperfine aussi dans des surfaces compactes et hyperporeuses, ainsi que d'un mélange de poudres hyperfines de 63 $vol\%$ d'olivine et de 37 $vol\%$ de smectite. Nous avons également étudié un mélange d'olivine hyperfine dispersée dans du KBr avec plusieurs proportions volumiques d'olivine.

Émissivité des surfaces de différentes tailles de grains

Les premières mesures réalisées au DLR (**Figure VII.4**) furent réalisées sur des surfaces compactes de grains d'olivine de taille décroissante.

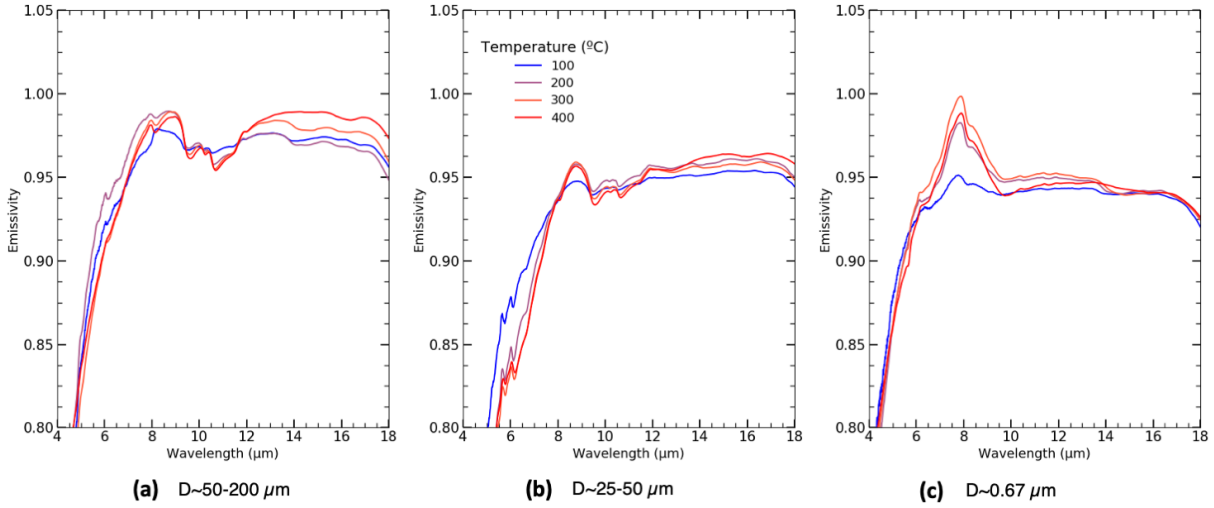

FIGURE VII.4 – Évolution de l'émissivité pour des tailles de grains d'olivine décroissantes dans les surfaces compactes. Les mesures ont été réalisées à différentes températures. On ne constate que peu de changement entre les niveaux d'émissivité pour des grains de grande taille (*(a)*) et des grains sub-microscopiques (*(c)*). En revanche on remarque un important pic qui apparaît à 7.7 μm lorsque la température augmente. Celui ci provient de l'augmentation du gradient de température entre la surface et les couches plus profondes de l'échantillon. Le chauffage se faisant par le fond du porte-échantillon, il existe un gradient de température entre les couches profondes et superficielles des échantillons.

Nous n'observons entre les différentes tailles de grains que très peu de changement du niveau d'émissivité. En revanche, comme nous avons réalisé les mesures d'émissivité pour plusieurs

températures (entre 100 et 400^oC), on assiste à l'apparition d'un pic d'émissivité à $7.7\,\mu m$. On note également que ce pic se situe dans une zone d'interbande, là où l'absorption par les grains est plus faible (**Figure VII.5**).
Il s'agit en fait d'un artefact provenant de la mesure. Ce pic résulte d'un gradient de température lorsque l'on chauffe l'échantillon, en raison d'une mauvaise thermalisation de l'échantillon. En effet, le chauffage des échantillons se fait par le fond, et dans une moindre mesure par les côtés du porte-échantillon (*[Maturilli et al., 2019]*). Cela entraîne que les couches les plus superficielles des échantillons sont à une température plus basse que les couches les plus profondes.
Avec une température plus élevée, le flux de lumière émis par les surfaces les plus profondes est plus important que celle des couches supérieures selon la loi de Stefan-Boltzman $\Phi = \sigma T^4$, où Φ est le flux émis par une surface, T la température et σ la constante de Stefan-Boltzman.
Dans les longueurs d'onde où l'absorption par les grains est plus faible, comme une interbande par exemple, cela résulte en une augmentation du flux observé, puisque la lumière est moins réabsorbée par les couches supérieures. De plus, comme la transparence est plus grande dans les interbandes, la lumière observée provient de couches plus profondes, là où la température est plus élevée, et donc où le flux émis est plus important. Au contraire en dehors de cette zone, le flux émis par les couches plus profondes est absorbé et l'émissivité est constante avec la température.

Émissivité des surfaces hyperporeuses de grains hyperfins

Les résidus de sublimation hyperporeux que nous avons fabriqués ont été utilisés afin de tester les hypothèses développées par *[Emery et al., 2006]* et *[Vernazza et al., 2012]* sur l'effet de la porosité des surfaces pour expliquer le double pic des silicates, visible dans les observations des Petits Corps.
Néanmoins, lors de nos mesures à l'installation PSL au DLR, nous ne disposions pas de la totalité des résidus de sublimation hyperporeux que nous avons présentés dans les chapitres précédents.
Ainsi nous n'avons pu mesurer l'émissivité que de trois résidus de sublimation que nous avions fabriqués précédemment. Il s'agit de ceux synthétisés à partir de poudres hyperfines de silice, de smectite, et d'un mélange des poudres hyperfines d'olivine et de smectite dans des proportions volumiques respectivement de 63 et 37 $vol\%$. En outre, nous n'avons eu l'occasion de mesurer les poudres avec lesquelles ont été synthétisés les résidus hyperporeux dans une surface compacte, que dans le cas du mélange olivine-smectite, ainsi nous ne pouvons pas obtenir une bonne description des effets de la porosité sur l'émissivité dans le MIR.

L'étude des spectres des résidus de sublimation hyperporeux de silice et de smectite ne révele la présence d'aucun double pic associé aux silicates entre 8 et $13\,\mu m$. En revanche, on remarque que dans le spectre du résidu hyperporeux du mélange olivine-smectite, il est possible de discerner une sorte de plateau entre 7.5 et $13\,\mu m$. En comparant avec le spectre de la surface compacte de ce mélange, on s'aperçoit de la présence d'un double pic très marqué dans la zone $8 - 13\,\mu m$, probablement dû à l'olivine dans la smectite. Cela indique que les mélanges peuvent arborer cette signature des silicates, dans le cas où l'on disperse des minéraux dans un milieu d'indice optique différent. Cela rejoint également les résultats obtenus par *[Vernazza et al., 2012]* avec des mélanges olivine-KBr.

État de surface des résidus de sublimation

À l'époque de nos mesures à Berlin en 2019, nous ne disposions alors pas de moyen de récupérer la totalité du résidu de sublimation dans une boîte de Petri. Il nous était alors imposé de

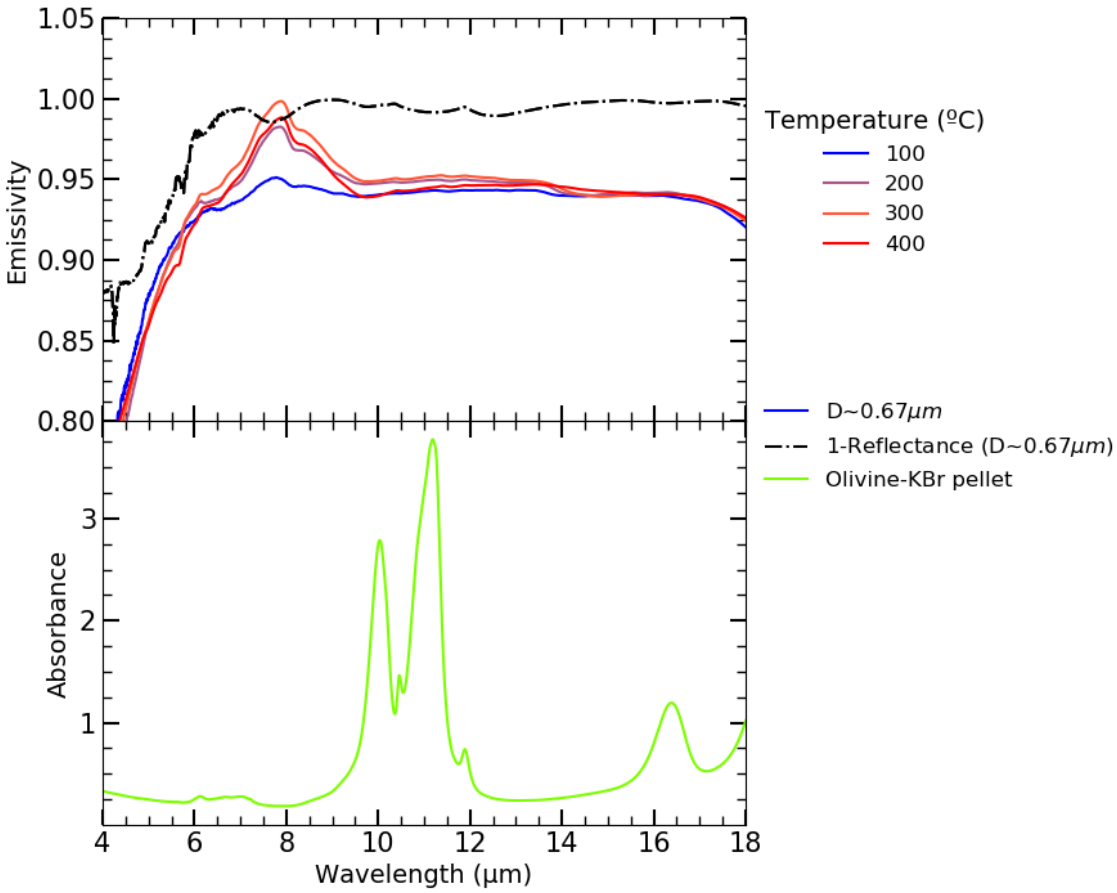

FIGURE VII.5 – Le pic apparaissant avec l'augmentation de la température dans l'échantillon est un artefact de la mesure dû à l'apparition d'un gradient thermique dans l'échantillon en raison d'une mauvaise thermalisation. Les couches les plus profondes, les plus chaudes, émettent plus de flux que les couches supérieures. Ainsi dans les zones du spectre où l'échantillon absorbe moins, le flux observé est plus important en raison de la relative "transparence" de l'échantillon. Notons que le pic apparaissant avec l'augmentation de la température n'est pas correlé avec les longueurs d'onde où l'absorbance de l'olivine est maximale (emissivité maximale), mais il se situe dans une zone de faible absorption.

récupérer, à l'aide d'une spatule, des morceaux de surface hyperporeuse pour les stocker dans de petits pilluliers en verre, modifiant ainsi la fragile structure microscopique de nos résidus de sublimation hyperporeux.
En outre, comme les résidus furent produits à l'IPAG (Grenoble) et les mesures d'émissivité réalisées au DLR (Berlin), les échantillons ont été transportés successivement par bus, par avion et par train. Ils ont ainsi été soumis à de fortes vibrations qui ont particulièrement altéré leur état de surface. Il est possible de constater cette modification de l'aspect des résidus sur la **Figure VII.7**. On ne distingue plus vraiment les aspérités ni l'aspect cotonneux des résidus hyperporeux de la fin de la sublimation.

Couverture du porte-échantillon par les résidus de sublimation hyperporeux
L'instrument de mesure de l'émissivité installé au PSL, permet d'obtenir des images des échantillons pendant le chauffage entre deux mesures de spectres, sans avoir à détuire le vide dans la cuve. Nous avons constaté que lors du chauffage, les bouts de résidus de sublimation hyperporeux se déplaçaient dans le porte-échantillon, et se regoupaient au milieu. Cette migration est visible

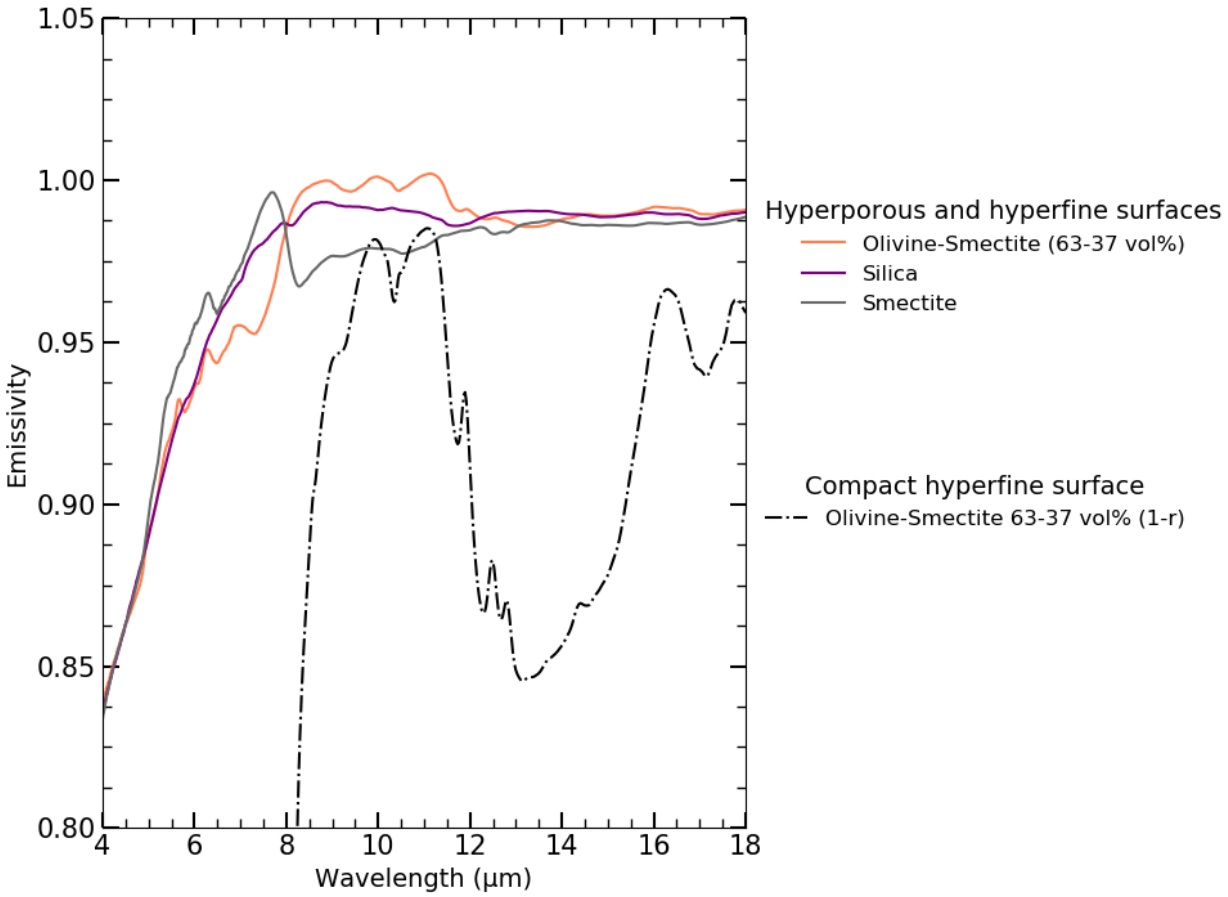

FIGURE VII.6 – Émissivité de surfaces hyperporeuses de grains hyperfins de silice, smectite et d'un mélange d'olivine et de smectite. L'émissivité calculée à partir de la réflectance de la surface compacte du mélange olivine-smectite est tracée pour déterminer les effets de la porosité.

dans la **Figure VII.8**.
Cela pose une autre limite quant à la fiabilité de nos mesures puisque la totalité du fond du porte-échantillon n'a pas été recouverte en raison de cette migration des blocs de résidus de sublimation hyperporeux. Les spectres mesurés sont ainsi probablement contaminés par l'émissivité du porte-échantillon lui-même.

Calibration des mesures d'émissivité des résidus de sublimation hyperporeux
Comme décrite dans *[Maturilli et al., 2019]*, la calibration des mesures d'émissivité est réalisée en comparant le spectre mesuré avec celui d'un matériau considéré comme un corps noir chauffé à la même température que l'échantillon, pris comme surface de référence.
Ce matériau consiste en des scories de fourneaux, dont les grains ont des tailles situées entre 25 et 100 μm. En outre, la mesure du spectre de ce corps noir est faite sur une surface compacte, et non sur une surface hyperporeuse constituée de ce matériau.
On peut ainsi supposer que les mesures ne reflètent pas l'émissivité réelle de nos échantillons hyperporeux, car on ne peut pas distinguer les effets de la taille des grains et de la porosité dans la calibration, et nous devons nous montrer sceptiques quant à l'interprétation de nos données.

On ne peut ainsi pas conclure définitivement quant à la présence ou non de signatures de silicates aux alentours de 10 μm dans les spectres des résidus de sublimation hyperporeux de la silice et de la smectite, puisque leur aspect de surface a été altéré lors du transport, que les

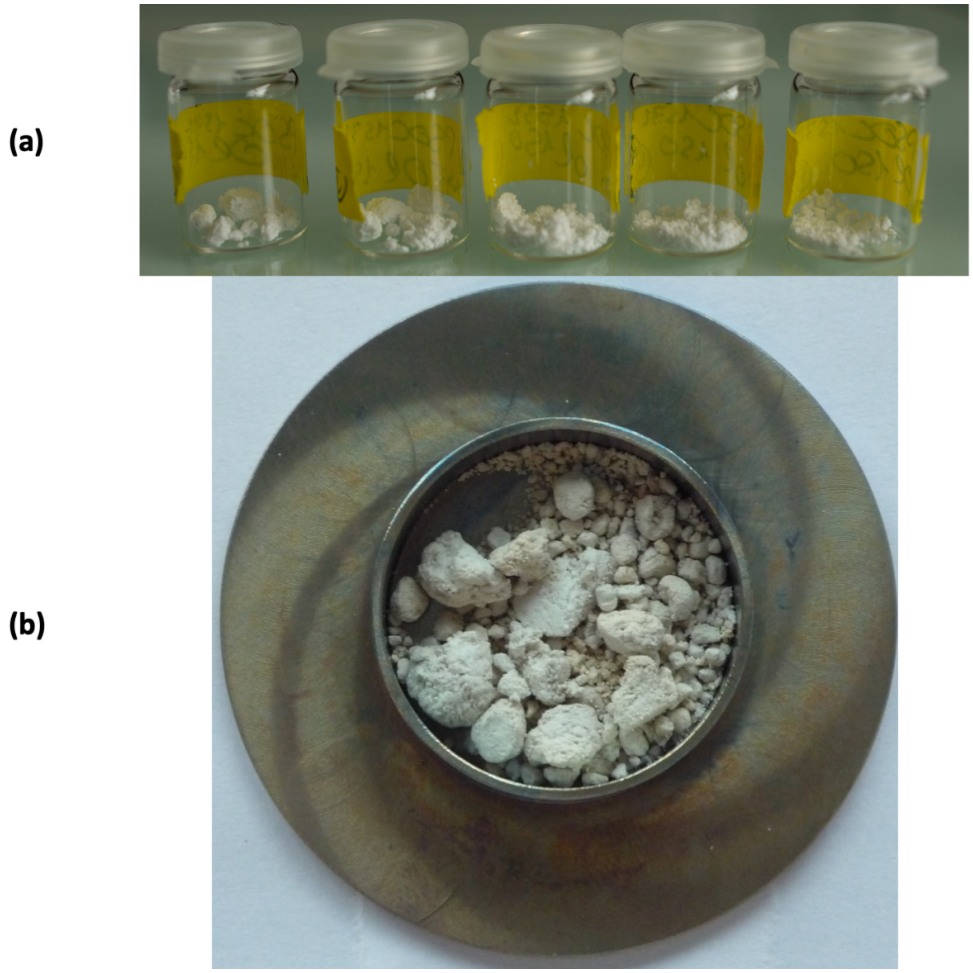

FIGURE VII.7 – *(a)* État de surface d'un résidu de sublimation hyperporeux de silice juste après la fin de l'expérience de sublimation et mise dans les piluliers à Grenoble. *(b)* État de surface du résidu de sublimation d'un mélange olivine-smectite avant chauffage et mesure d'émissivité à Berlin, après transport en bus avion et train. Bien qu'il ne s'agisse pas des mêmes résidus de sublimation, la surface du résidu à Berlin présente beaucoup moins l'aspect cotonneux et semble compactée par rapport au résidu de sublimation juste après la fin de la sublimation à Grenoble.

échantillons ne contribuent qu'à une partie de la lumière émise puisque qu'ils ne recouvrent pas la totalité de la surface du porte-échantillon, et que la calibration par le corps noir a été réalisée avec une poudre compacte de grains plus larges que ceux de nos échantillons.

Néanmoins, nous avons décidé de continuer les mesures dans le moyen infrarouge sur des poudres compactes en utilisant la loi de Kirchhoff pour approximer l'émissivité à partir de mesures de réflectance.

Présence de la signature autour de $10\,\mu m$ attribuée aux silicates dans les mélanges d'olivine et de KBr

Pour continuer le travail de *[Vernazza et al., 2012]* et explorer l'hypothèse de la matrice diffusante qui permet l'observation du double pic d'émissivité des silicates, nous avons réalisé des mélanges olivine-KBr que nous avons mesurés en réflectance et en émissivité dans le moyen infrarouge à Berlin.

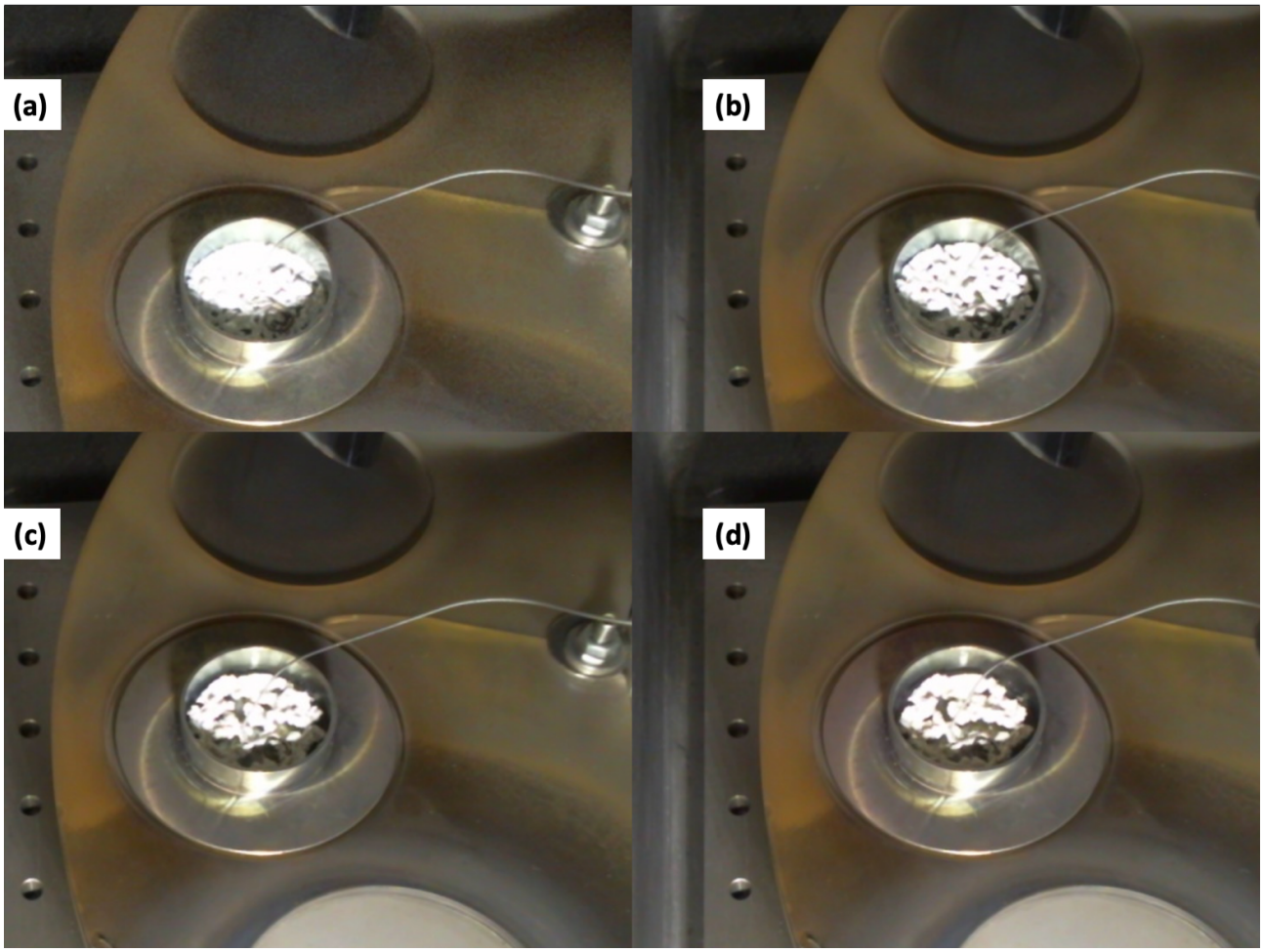

FIGURE VII.8 – Images prises par la caméra à l'intérieur de la cuve pendant les phases de chauffage à 100^oC (*(a)*), 200^oC (*(b)*), 300^oC (*(c)*) et à 400^oC (*(d)*) d'un résidu de sublimation hyperporeux. Pendant les phases de chauffage on remarque que les blocs de résidus se déplacent dans le porte-échantillon et se rassemblent vers le centre du porte-échantillon. On a ainsi pu mesuré une partie du spectre d'émissivité du porte-échantillon lors des mesures.

La **Figure VII.9** présentent les mesures en émissivité à $T = 400^oC$ obtenues sur les mélanges olivine-KBr pour différentes concentrations de KBr. On y trouve aussi les mesures en réflectance converties en émissivité via la loi de Kirchhoff sur ces mêmes mélanges olivine-KBr. On y constate que lorsque la concentration en olivine diminue, le contraste du double pic des silicates autour de $10\,\mu m$ augmente.

On confirme ainsi les observations réalisées par *[Vernazza et al., 2012]*. On pourrait en déduire que soit le KBr simule un vide et sépare nos grains d'olivine qui se mettent à diffuser la lumière à la manière de grains isolés, soit qu'une matrice "transparente" et plus brillante que l'olivine dans laquelle les grains de silicates sont dispersés, est nécéssaire pour observer de tels doubles pics autour de $10\,\mu m$.
Cependant, comme nous observons ce double pic dans les mesures du mélange olivine-smectite, nous avons tenté de réaliser une série de mélanges d'olivine et de matériaux différents qui se montrent plus brillants que l'olivine dans le MIR.
En outre, le KBr est un matériau transparent dans les longueurs d'onde qui nous intéressent, mais il réfléchit et donc diffuse la lumière (n_{KBr} 1.6). Il ne simule pas ainsi la porosité, mais la présence d'une matrice diffusante autour de grains absorbants.

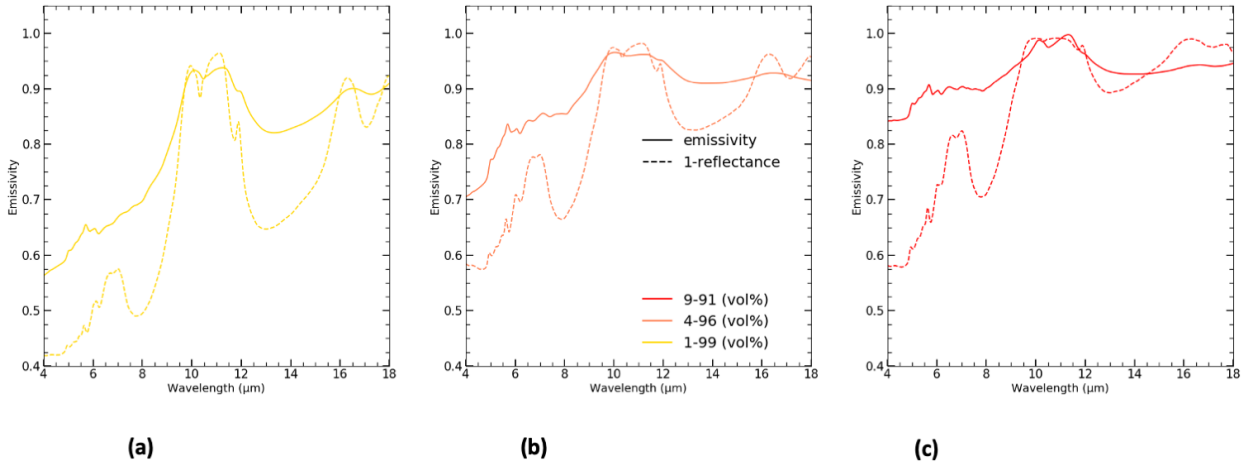

FIGURE VII.9 – Évolution du contraste du double pic d'émissivité en fonction de la concentration en olivine dans le KBr. Les mesures présentées ont été mesurées en émissivité à $T = 400^oC$ et en réflectance. Ces dernières ont ensuite été converties en émissivité grâce à la relation de Kirchhoff. On constate que plus la concentration en olivine est faible, plus le contraste du couble pic est important.

VII.2.3 Mesures en réflectance, loi de Kirchhoff et mélanges de silicates avec des matériaux diffusants : observations des signatures des silicates à $10\,\mu m$

Nous avons précédemment montré qu'une matrice plus "brillante" que l'olivine comme du KBr permettait l'observation du double pic des silicates autour de $10\,\mu m$ dans les échantillons alors que la taille hyperfine des grains ou la porosité des surfaces ne semblait pas permettre de constater de telles signatures dans le MIR.

Recherche de matériaux plus brillants que l'olivine dans le MIR et permettant l'observation de la signature des silicates aux alentours de $10\,\mu m$

Nous avons donc cherché à trouver des matériaux qui dans le MIR doivent remplir certaines caractéristiques :

- plus brillants que l'olivine
- présentent une faible réflectance dans le Vis-NIR (en particulier dans le visible)
- ne doit pas posséder de bandes d'absorption fortes dans la région d'intérêt entre 8 et $13\,\mu m$

De surcroît, il serait intéressant que les matériaux présentent des similarités avec la composition des Petits Corps.

Nous avons mesuré dans la **Figure VII.10** les spectres en réflectance de plusieurs composés dont nous pensions qu'ils possèdaient les caractéristiques décrites ci-dessus. Parmi les matériaux que nous avons testés et qui ne sont pas trop exotiques pour être observés sur les Petits Corps, nous avons des tholins dont la présence de matériaux organiques analogues sur les Petits Corps a été proposée, des sels d'ammonium (sulfure et chlorure d'ammonium) dont on a montré la présence sur la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (*[Poch et al., 2020]*), du sulfure de fer (*[Dobrica et al., 2012]* ; *[Rousseau et al., 2018]*), des charbons peu matures comme le PSOC

1532 dont la composition élémentaire se révèle proche de celle des organiques des IOM dans les météorites (*[Quirico et al., 2016]*).

Nous avons également mesuré les spectres dans le moyen infrarouge de matériaux qui ne correspondent pas aux conditions de pression et température ou de composition que l'on peut trouver sur les Petits Corps, et dont on ne s'attend pas par conséquent à retrouver sur ces objets. Ainsi nous avons obtenu des spectres MIR de l'anthracite (que nous avions utilisés précédemment), du charbon activé et du graphite.

Sur la **Figure VII.10** on constate que seulement quatre matériaux remplissent la condiftion d'être dépourvus de bandes d'absorption entre 8 et 13 μm ou bien que les bandes sont relativement faibles. Il s'agit :

— du graphite,
— du charbon activé,
— de l'anthracite,
— et du sulfure de fer.

Comme nous avions précédemment réalisé des mélanges olivine-sulfure de fer et olivine-anthracite pour l'étude des effets des mélanges dans le Chapitre VI, nous avons décidé de nous restreindre à ces deux matériaux étant donné qu'ils remplissent les critères que nous avons énoncés plus haut.
En outre, bien que le rapport signal sur bruit des spectres du charbon activé et du graphite ne soit pas optimal, il est possible de distinguer des bandes d'absorption à 10 μm pour le charbon activé et une légère bosse à 9 μm pour le graphite, ce qui les exclut pour la réalisation des mélanges destinés à observer des signatures de silicates entre 8 et 13 μm.

Les mélanges olivine-opaques

Comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente, nous avons réutilisé les mélanges olivine-opaques dont nous disposions pour étudier les effets des mélanges de matériaux dans le Vis-NIR afin d'observer des signatures de silicates dans le MIR.
Afin d'obtenir un rapport de signal sur bruit correct, permettant de bien visualiser la présence du double pic des silicates et de la faible valeur de réflectance de l'olivine et des minéraux opaques, les mesures de spectres avec le FTIR ont été rallongées jusqu'à une durée de 3h, en augmentant le nombre de scans effectués par l'instrument et en diminuant la vitesse de balayage de l'interféromètre.

Ainsi nous avons mesuré les spectres dans le MIR de tous les mélanges olivine-sulfure de fer présentés dans le chapitre précédent.
La **Figure VII.11** présente les spectres normalisés à 5 μm des mélanges olivine-sulfure de fer pour différentes teneurs en olivine et sulfure de fer.
On remarque l'apparition d'un double pic très semblable à celui observé sur les Petits Corps lorsque le volume occupé par l'olivine diminue dans l'échantillon. Ce pic est le mieux marqué pour les mélanges $30-70$ et $20-80\,vol\%$.

On retrouve la même évolution dans les spectres des mélanges olivine-anthracite présentés dans la **Figure VII.12**.

On retrouve comme pour les mélanges olivine-sulfure de fer un double pic centré sur 10.3 μm

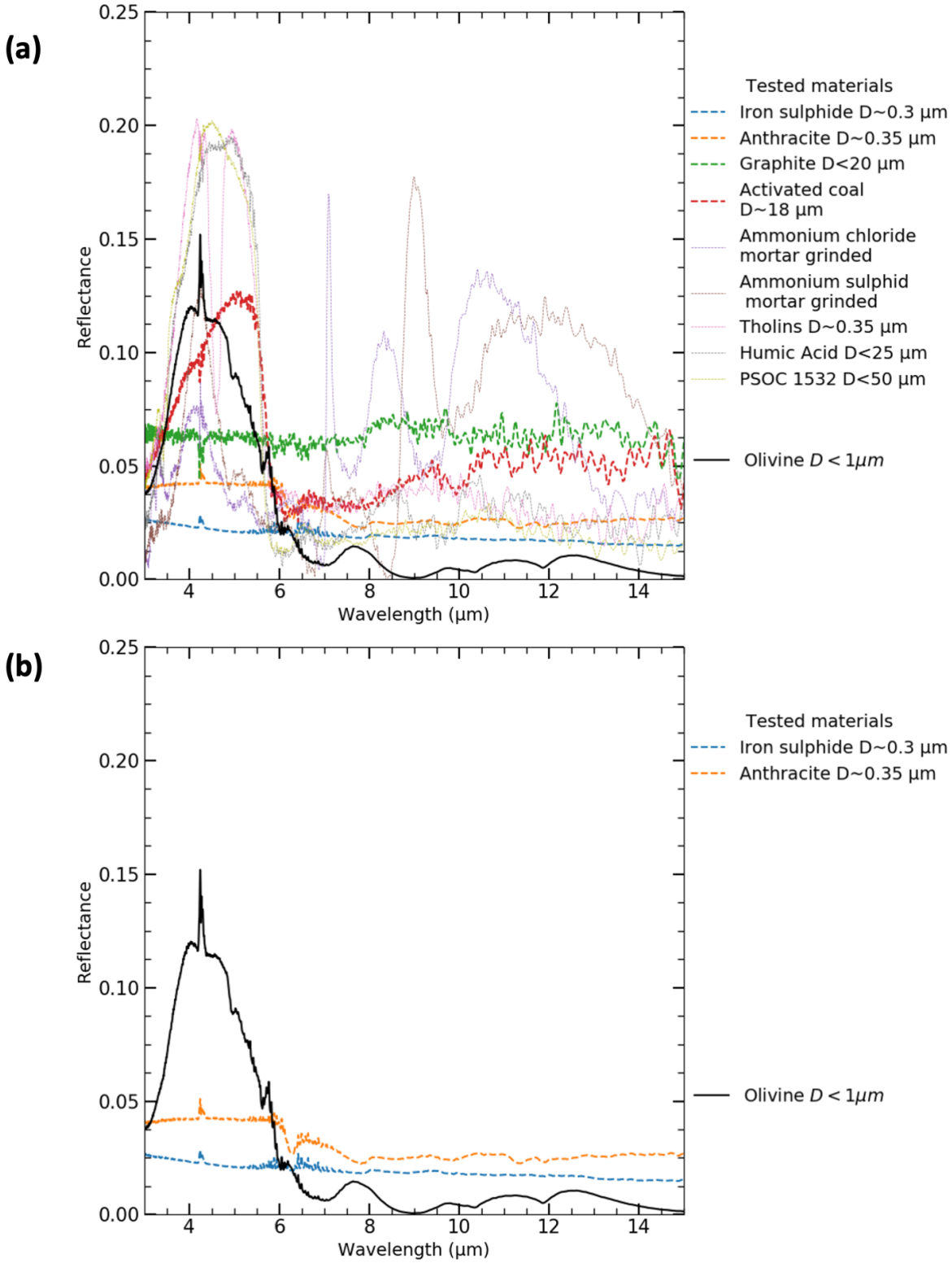

FIGURE VII.10 – *(a)* Spectres en réflectance dans le moyen infrarouge des matériaux que nous pensions être plus brillants que l'olivine et dépourvus de bandes d'absorption entre 8 et 13 μm. Quatre matériaux ne présentent que de faibles voire pas de bandes d'absorption dans notre zone d'intérêt : le graphite, le charbon activé, l'anthracite et le sulfure de fer. On remarque également qu'ils se montrent plus brillants que l'olivine. En outre, ils ont une faible réflectance dans le Vis-NIR. *(b)* Les deux matériaux que nous retenons sont donc l'anthracite et le sulfure de fer, car ils présentent des spectres relativement plats et dépourvus de bande d'absorption dans la région qui nous intéresse, alors que le graphite et le charbon activé présentent des pentes spectrales à 9 μm pour le graphite ou de faibles bandes à 10 μm pour le charbon.

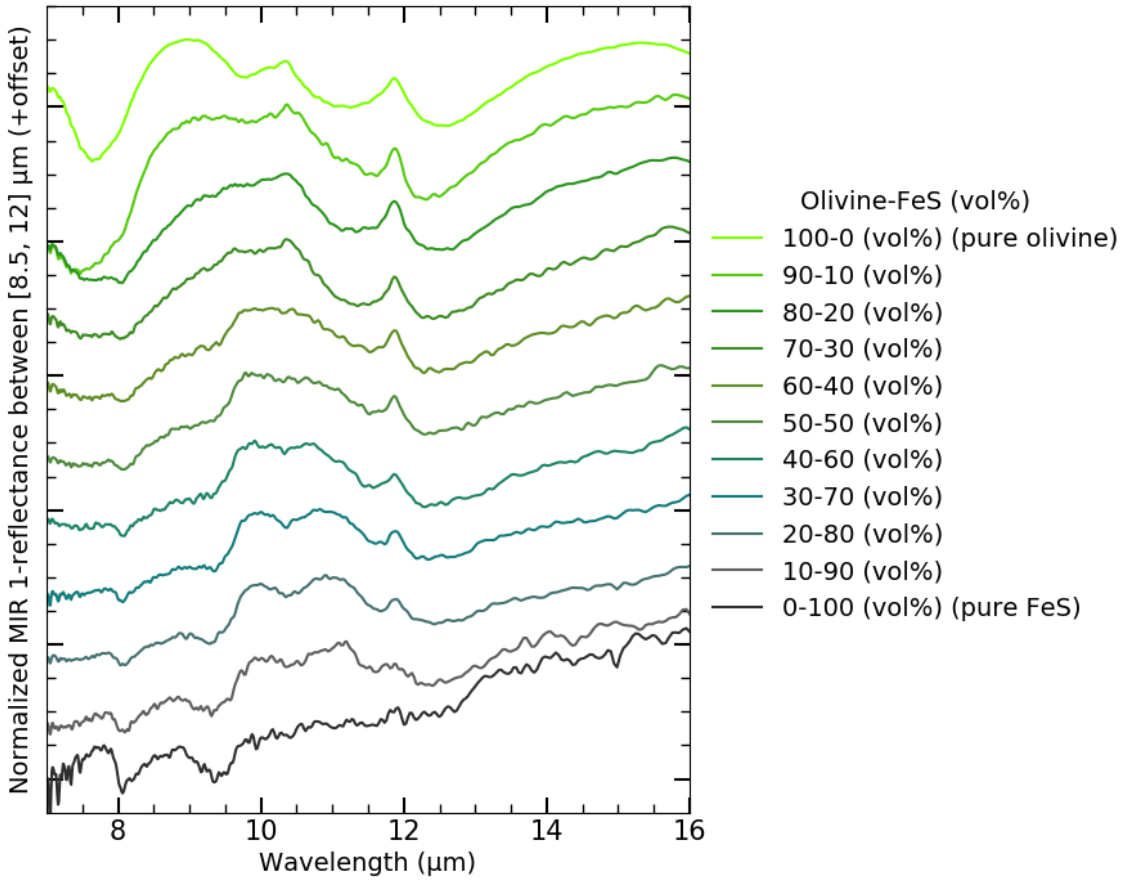

FIGURE VII.11 – Spectres normalisés à $5\,\mu m$ des mélanges olivine-sulfure de fer avec plusieurs concentrations volumiques des composés. On remarque avec la croissance de la quantité d'opaque dans le mélange qu'un double pic centré à $10.3\,\mu m$ semblable à celui que l'on observe sur les Petits Corps (**Figure VII.1**) apparaît. Ce pic paraît le mieux défini pour les mélanges $30-70$ et $20-80\,vol\%$.

apparaissant lorsque la quantité d'opaque dans le mélange augmente.
Nous n'avons cependant pas eu l'occasion de mesurer ces mélanges olivine-anthracite pour d'autres concentrations en raison de la faible quantité d'anthracite hyperfine qui restait, et de la longueur des mesures sur ces échantillons pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

VII.3 Discussion

La **Figure VII.13** et la **Figure VII.14** mettent en regard les spectres normalisés à $5\,\mu m$ des mélanges olivine-opaques avec le spectre de la partie imaginaire de l'indice optique de l'olivine dérivée de la mesure d'un spectre en transmission d'une pastille de KBr contenant des grains hyperfins d'olivine en utilisant la loi de Beer-Lambert.
Ces figures permettent de situer la position en longueur d'onde du double pic des silicates et de montrer qu'ils sont bien reliés à la présence d'olivine dans l'échantillon.
Les composantes de ce double pic sont en effet correlées aux zones où l'absorptivité de l'olivine connaît des pics (modes fondamentaux des vibrations des liaisons $Si-O$ de l'olivine).

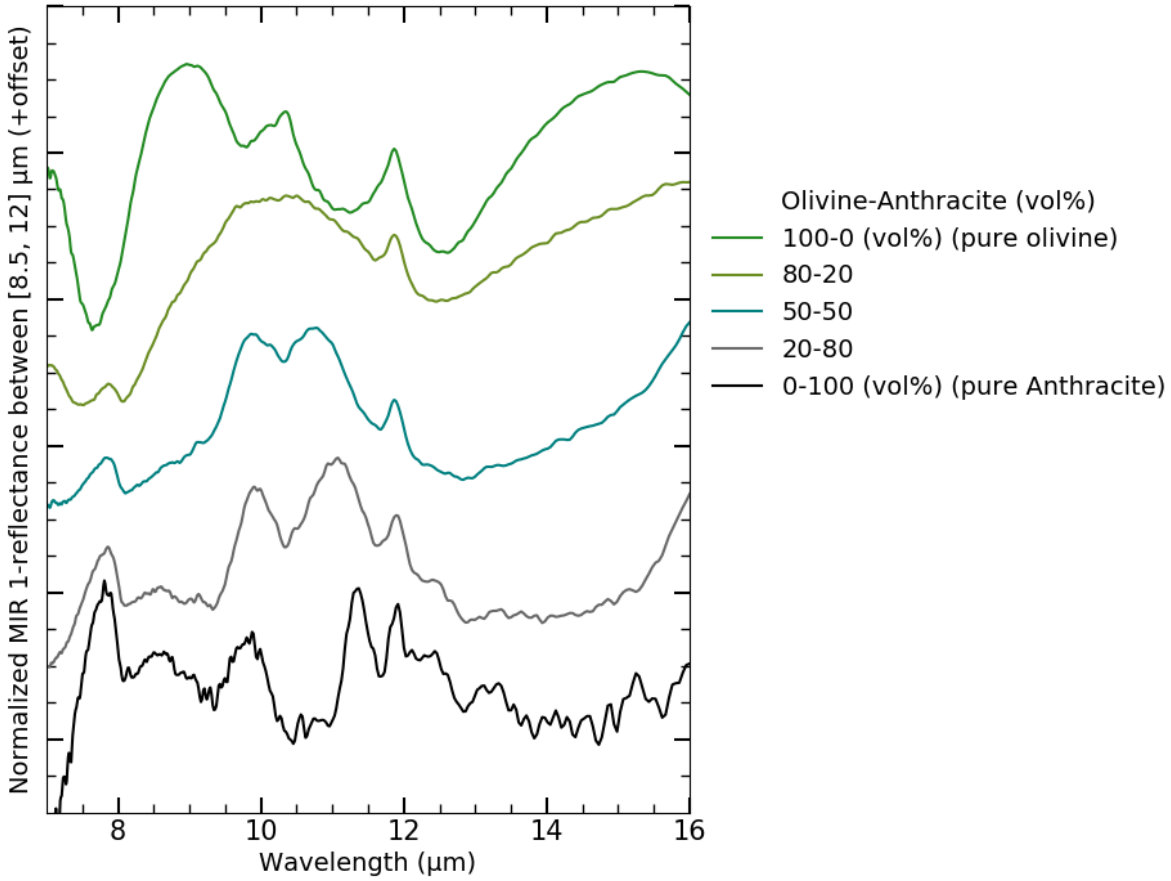

FIGURE VII.12 – Spectres normalisés à $5\,\mu m$ des mélanges olivine-anthracite avec plusieurs concentrations volumiques des composés. On remarque avec l'augmentation de la quantité d'anthracite dans le mélange l'apparition d'un double pic centré à $10.3\,\mu m$ semblable à celui de la **Figure VII.11**. Ce pic paraît le mieux défini pour le mélange $50-50\,vol\%$.

VII.3.1 La présence de la signature des silicates dans les mélanges, un effet de la taille sub-microscopique des grains et de leur isolement optique dans les échantillons ?

On a vu dans le chapitre précédent que pour les longueurs d'onde du Vis-NIR, les matériaux isolés optiquement se comportent vis à vis de la lumière comme des diffuseurs ou des absorbeurs de Rayleigh. Dans le MIR, les longeurs d'onde étant plus grandes, le paramètre de taille pour les grains d'olivine ($D \sim 0.67\,\mu m$) de FeS ($D \sim 0.3\,\mu m$) et d'anthracite ($D \sim 0.35\,\mu m$) est bien inférieur à 1 ; ils valent pour une longueur d'onde de $10\,\mu m$, dans la zone où l'on observe le double pic des silicates, respectivement $X = 6.7\,10^{-2}$, $X = 3\,10^{-2}$ et $X = 3.5\,10^{-2}$.
On peut donc justifier avec ces valeurs de paramètres de taille, que les grains de ces poudres diffusent et absorbent la lumière conformément au régime de Rayleigh. Comme l'efficacité de diffusion varie avec $D^4\lambda^{-4}$ dans le régime de Rayleigh tandis que l'efficacité d'absorption varie en $D\lambda^{-1}$ (voir Chapitre I ; *[Strutt, 1871]* ; *[Brown, 2014]*), les grains de silicates possèdent une efficacité d'absorption supérieure à leur efficacité de diffusion et absorbent le rayonnement plus qu'ils ne le diffusent.

C'est pour cette raison que la réflectance des grains chute à de très petites valeurs lorsque ceux-ci deviennent de taille sub-micrométrique lorsqu'on les observe dans le MIR ; seulement très peu de lumière est rétrodiffusée par les grains et atteint le détecteur. Le reste est principalement absorbé par les grains plus en profondeur dans l'échantillon.

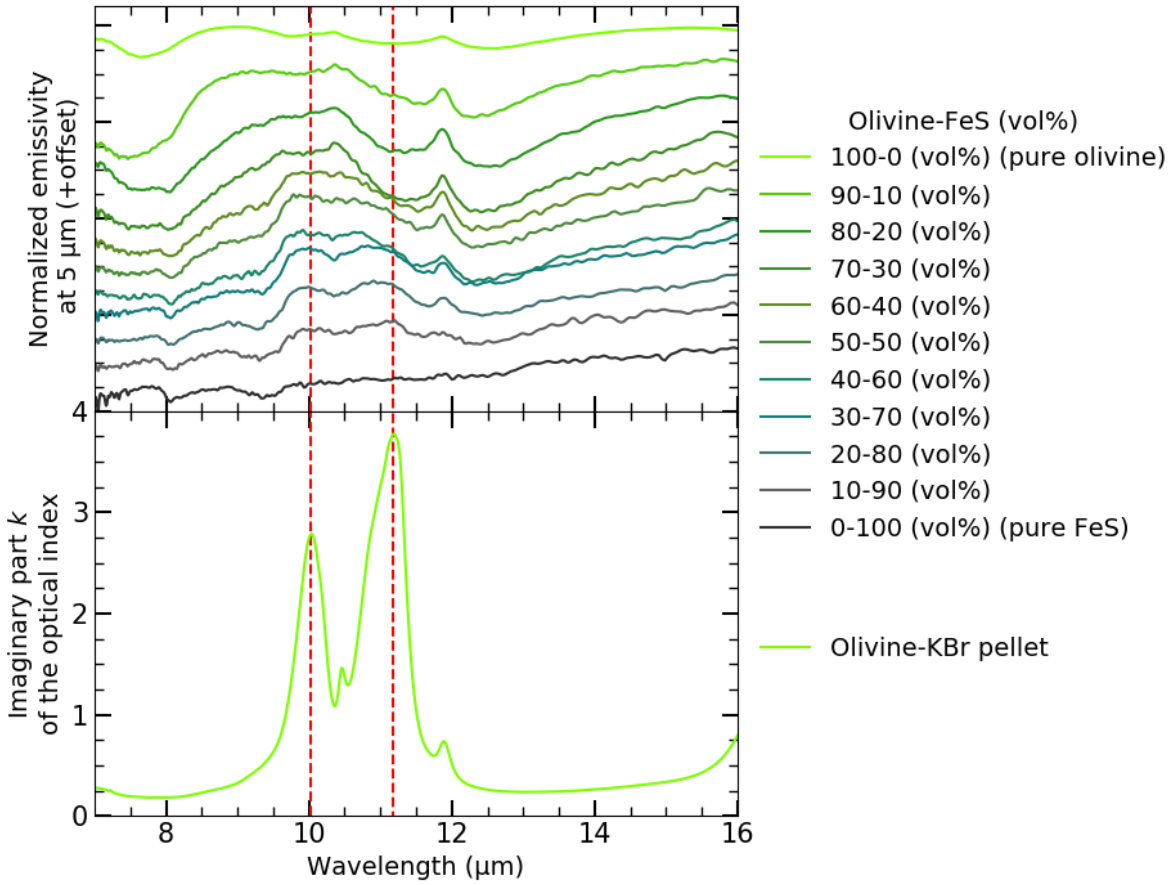

FIGURE VII.13 – Spectres normalisés à $5\,\mu m$ des mélanges olivine-sulfure de fer avec plusieurs concentrations volumiques des composés présentés en regard de la partie imaginaire k de l'indice optique de l'olivine dérivée d'un spectre en transmission d'une pastille de KBr contenant des grains d'olivine hyperfine.

Ainsi, le spectre de ces grains hyperfins à ces longueurs d'onde sera essentiellement controlé par l'absorption.

On a vu avec la **Figure VII.10***(b)* que l'olivine était plus absorbante que l'anthracite et le sulfure de fer dans les longueurs d'ondes du MIR, et qu'en outre ces derniers ne présentaient pas de bande d'absorption à ces longueurs d'onde. On en déduit que, à la manière des grains d'opaques dans le Vis-NIR qui sont à l'origine de la pente bleue des spectres, c'est parce que l'olivine est optiquement isolée et intéragit avec la lumière dans un régime de diffusion de type Rayleigh que l'on observe ces pics d'émissivité dus aux silicates.

VII.3.2 Comparaison avec les observations des Petits Corps

Comme nous l'avons dit plus haut, un nombre important de Petits Corps (astéroïdes de types D-, P-, troyens de Jupiter, comètes) présentent dans leurs spectres d'émissivité dans le moyen infrarouge, des pics reliés à la présence de silicates (*[Emery et al., 2006]* ; *[Vernazza et al., 2012]*), que l'on aperçoit sur la **Figure VII.1**.
Cependant dans des travaux précédents (*[Vernazza et al., 2010]*), l'observation de ces signatures n'a pas été possible en étudiant des analogues de surface ou des poudres de météorites compactes, suggérant que ces analogues ne reproduisaient pas toutes les caractéristiques des surfaces.
[Vernazza et al., 2012] a remarqué que lorsque des poudres de météorites étaient dispersées dans du KBr, les signatures de silicates dans le MIR étaient visibles. Il avait été déduit de

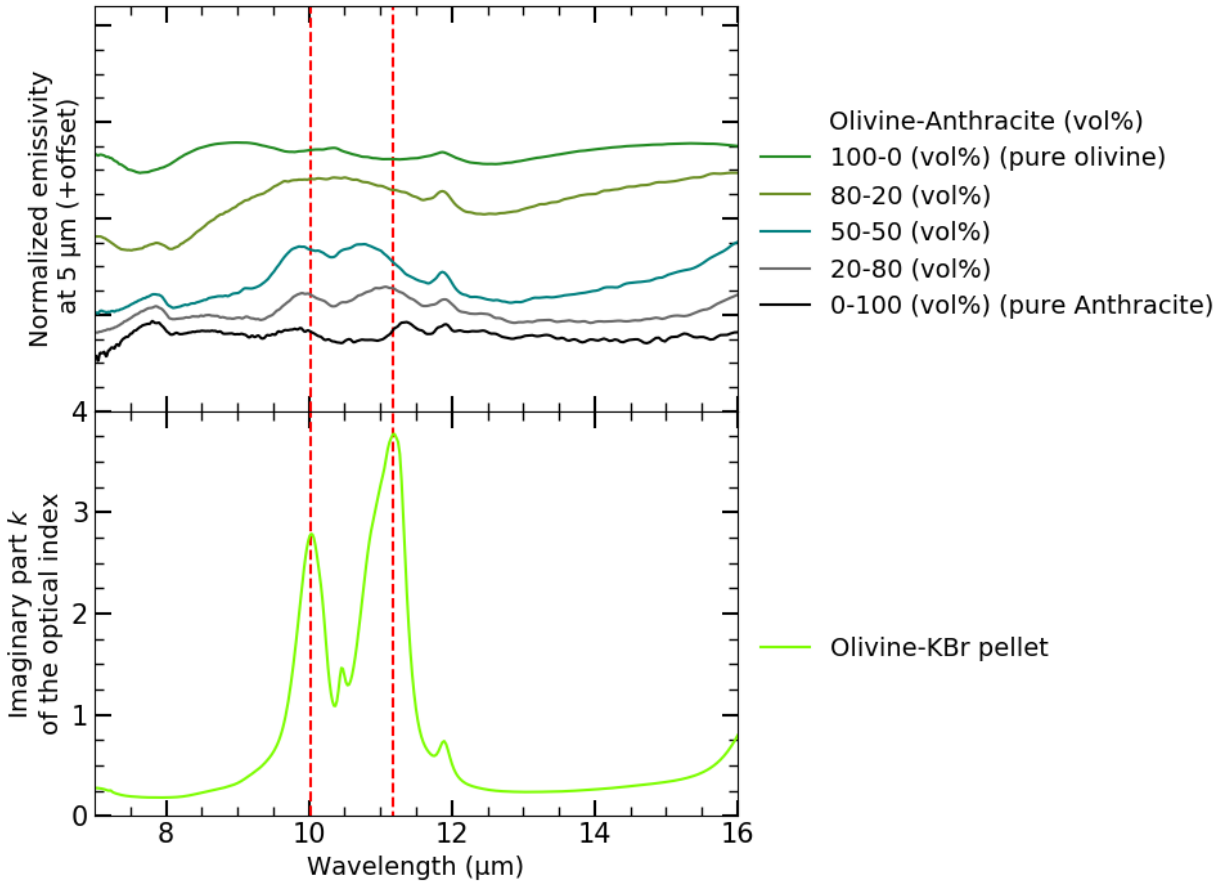

FIGURE VII.14 – Spectres normalisés à $5\,\mu m$ des mélanges olivine-anthracite avec plusieurs concentrations volumiques des composés présentés en regard de la partie imaginaire k de l'indice optique de l'olivine dérivée d'un spectre en transmission d'une pastille de KBr contenant des grains d'olivine hyperfine.

ces expérimentations que le KBr, transparent dans les longueurs d'onde concernées, sépare les grains qui alors diffusent et absorbent la lumière de manière isolée, et qu'il simule une porosité très importante dans les surfaces.
Cela signifie ainsi que les grains sur ces surfaces forment une sorte de nuage, dans lequel tous les grains seraient séparés et émettraient de la lumière de façon isolée.
Les travaux de *[Wang et al., 2016]* ont montré qu'il était possible de former un tel nuage de particules de $5\,\mu m$ de diamètre en suspension quelques dizaines de centimètres au-dessus de la surface de la Lune, lorsque les grains sont chargés électrostatiquement à cause de l'acivité solaire. On peut donc penser que dans un milieu où le champ gravitationnel est bien moins intense comme sur les Petits Corps, il est possible d'observer de tels nuages.

Cependant, bien que nos mesures d'émissivité faites à Berlin ne nous permettent pas d'exclure définitivement cette hypothèse, elles tendent à montrer que la porosité n'a pas d'effet sur l'apparition des pics d'émissivité dans les surfaces de grains hyperfins (**Figure VII.6**). Cela indiquerait que l'espace entre les grains et leur isolement spatial n'a pas ou trop peu d'effets sur la visibilité des pics. Nous pensons que lorsque les grains d'un même matériau absorbant, comme l'olivine dans nos expériences, ne sont pas séparés et dispersés dans une matrice diffusante, la lumière n'a que de faibles chances d'être diffusée à l'extérieur de la surface et est continuellement absorbée dans l'échantillon.
En outre, nous avons montré expérimentalement qu'il fallait que les grains soient en effet

dispersés dans un milieu qui diffuse la lumière pour que des pics d'émissivité soient visibles dans les spectres, ce qui est en accord avec les observations de *[Vernazza et al., 2012]* avec les poudres de météorites dispersées dans le KBr.

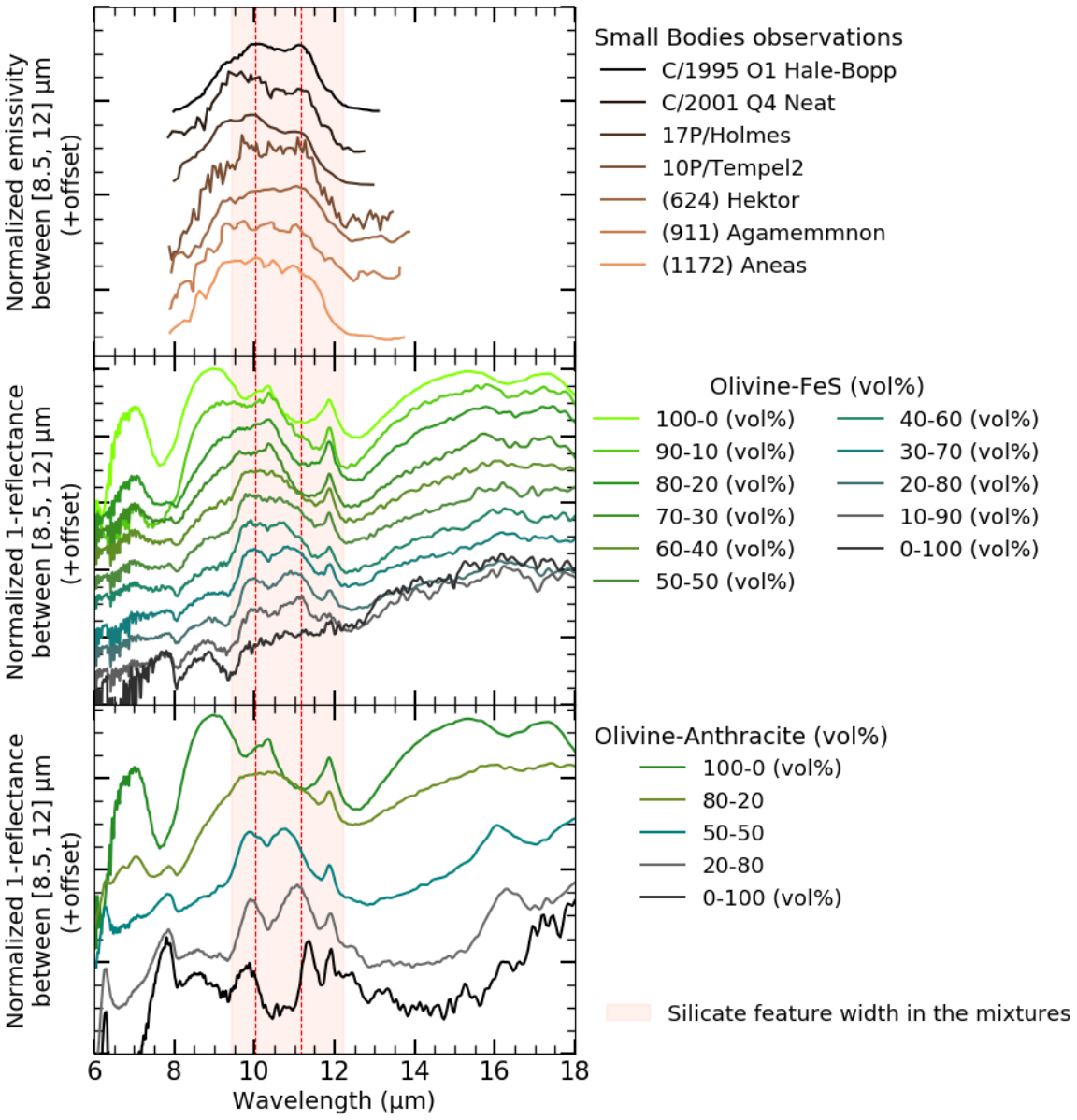

FIGURE VII.15 – Spectres en émissivité d'astéroïdes troyens de Jupiter (*(624) Hektor* ; *(911) Agamemmnon* ; *(1172) Aneas*) et de comètes (*C/1995 O1 Hale-Bopp* ; *C/2001 Q4 Neat* ; *17P/Holmes* ; *10P/Tempel2*) dans le moyen infrarouge en regard des mesures d'émissivité calculée à l'aide de la loi de Kirchhoff ($e = 1 - r$) pour les mélanges d'olivine et de matériaux opaques. Les pics de l'olivine visibles sur les spectres dans les mélanges reproduisent la forme du double pic d'émissivité observé sur les troyens et les comètes.

La **Figure VII.15** présente les spectres en émissivité des troyens de Jupiter et de comètes, en comparaison avec les spectres mesurés en laboratoire sur les mélanges. On représente l'émissivité de ces mélanges en la calculant à partir de la réflectance en utilisant la loi de Kirchhoff.
Chaque spectre fut normalisé entre 0 et 1 sur l'intervalle entre 8.5 et 12 μm, afin de contraster le plateau de la signature des silicates.

Avec une telle normalisation, on perd cependant l'information quant à la hauteur du pic. C'est pour cela que nous nous intéresserons à la position des composantes du double pic d'émissivité.

Les spectres des mélanges reproduisent les caractéristiques du double pic visible dans les observations.
Les lignes verticales rouges aident à situer précisément les maxima d'émissivité des mélanges olivine-opaques et correspondent précisément aux positions des composantes du double pic dans le cas de *Hale-Bopp*, *Holmes* et *Hektor*. Ces deux composantes se trouvent à 10.02 et 11.17 μm (voir **Figure VII.13** et **Figure VII.14**), ce qui confirme l'orgine du pic par l'émission de lumière par les grains de silicates.

Ces mesures indiquent que les surfaces des Petits Corps sont constituées de surfaces dans lesquelles les silicates sont séparés optiquement et dispersés dans une matrice de matériaux plus brillants dans le moyen infrarouge, qui diffusent la lumière. On ne peut pas en revanche conclure sur la texture de surface de ces objets, en raison du manque de fiabilité de nos mesures directes d'émissivité.

On pourra noter que le plateau comprenant les pics d'émissivité dans les observations des Petits Corps est tout de même plus large que ce que l'on obtient dans les mélanges. Dans les observations des Petits Corps, la signature des silicates commence à partir de 8.3 μm et se termine vers 12.2 μm. Dans les mélanges, elle commence vers 9.4 μm pour se terminer également aux alentours de 12.2 μm si l'on inlcut le pic à 12 μm dans cette signature de silicates bien qu'il ne soit relié à aucun pic dans les spectres d'observation.
Cette différence de largeur spectrale entre les observations et nos mesures sur les mélanges peut être le résultat de la présence de minéraux amorphes qui tendraient à élargir les pics en longueurs d'onde, et cela pourrait aussi expliquer pourquoi on ne discerne pas la double structure dans les cas d'*Aneas* et d'*Agamemmnon*, ou bien reliés à la présence d'autres silicates (phyllosilicates moins cristalisés ou pyroxènes).

On ne peut malheureusement rien conclure sur la texture de la surface de ces Petits Corps en considérant seulement l'émissivité de leurs surfaces. En effet, on a montré qu'une surface de poudre compacte composée de grains hyperfins de matériaux absorbants dispersés dans une matrice constituée de matériaux légèrement plus brillants (comme l'olivine et les opaques que nous avons utilisés) permet de visualiser cette signature des silicates, ce qui, dans le cas où la porosité permet également cette observation, empêche de conclure quant à la texture de ces surfaces.
Cela indique néanmoins qu'une porosité extrême des surfaces ou alors des grains en lévitation au-dessus de celle-ci ne sont pas des conditions nécessaires à l'observation de cette signature des silicates.

Chapitre VIII

Bilan et perspectives

VIII.1 Bilan des travaux effectués : détermination des propriétés physiques des surfaces de Petits Corps du Système Solaire

Au travers de ces travaux et expérimentations, nous avons exploré les propriétés optiques des surfaces hyperporeuses composées de grains hyperfins et tenté de comprendre la propagation de la lumière dans ces surfaces.

Dans le Chapitre IV, nous avons pu mettre en évidence que lorsque la taille des grains décroît, les signatures spectrales des matériaux brillants dans les surfaces sont moins marquées, la profondeur des bandes d'absorption est diminuée et la pente spectrale change, dans les longueurs d'ondes associées au Vis-NIR. Nous avons également montré que l'augmentation de la porosité amplifiait ces effets en séparant les grains de manière à ce qu'ils diffusent la lumière de façon quasi-individuelle.
Ces propriétés des surfaces hyperporeuses de grains hyperfins mènent à un phénomène de *dégénérescence spectrale*, où les spectres de matériaux peu absorbants affichent tous de faibles signatures spectrales et montrent des pentes spectrales similaires, complexifiant la tâche d'identification des matériaux.
Avec ces informations, il fut possible de montrer que la surface des astéroïdes de la famille de Vesta sont *a priori* dépourvus de régolithe de grains hyperfins.

Sur les matériaux plus absorbants dans le Vis-NIR (Chapitre V), nous avons expliqué que la diminution de la taille des grains changeait aussi la forme des spectres. En outre, nous avons observé que le sens de changement de la pente spectrale est variable selon la composition des grains opaques. Nous avons constaté que pour ces surfaces de grains hyperfins absorbants, l'augmentation de la porosité conduisait à un rougissement de la pente spectrale, contrairement aux matériaux clairs.
Ces travaux nous invitent à penser que sur les Petits Corps, le phénomène de bombardement micrométéroitique qui conduit à la formation d'un régolithe de grains hyperfins, peut également compacter les surfaces, amenant ainsi à l'apparition d'un bleuissement des pentes spectrales tel qu'on peut l'observer sur certains astéroïdes.

Nous avons également pu montrer dans les chapitres VI et VII que les proportions volumiques dans les mélanges de différents matériaux influaient grandement sur les caractéristiques spectrales (profondeur de bandes, pentes).
Nos expérimentations ont montré que, dans le Vis-NIR, la dispersion des grains hyperfins de

matériaux opaques dans une matrice de grains hyperfins moins absorbants (séparation optique) menait à l'apparition d'une forte pente bleue dans les courtes longueurs d'ondes que nous attribuons à un changement de régime de diffusion vers une diffusion de type Rayleigh.
Au contraire, dans les longueurs d'onde plus grandes, ces mêmes mélanges montrent que des grains hyperfins de silicates dispersés dans une matrice de matériaux plus sombres dans le Vis-NIR mais plus brillants dans le MIR, permet l'observation des bandes d'absorption liées aux modes fondamentaux des vibrations des liaisons $Si - O$ des silicates.
Cela nous a conduits à proposer que les astéroïdes de type B- sont caractérisés par la présence de grains hyperfins d'opaques bien dispersés dans une matrice de matériaux plus brillants. De la même manière, nous avons pu mettre en évidence que les astéroïdes de types D- et P- ont connu une histoire évolutive similaire à celle des comètes, et confirmer ainsi des liens de parenté entre ces groupes.

VIII.2 La complémentarité des observations dans le Vis-NIR et le MIR pour étudier l'histoire évolutive des différents groupes de Petits Corps

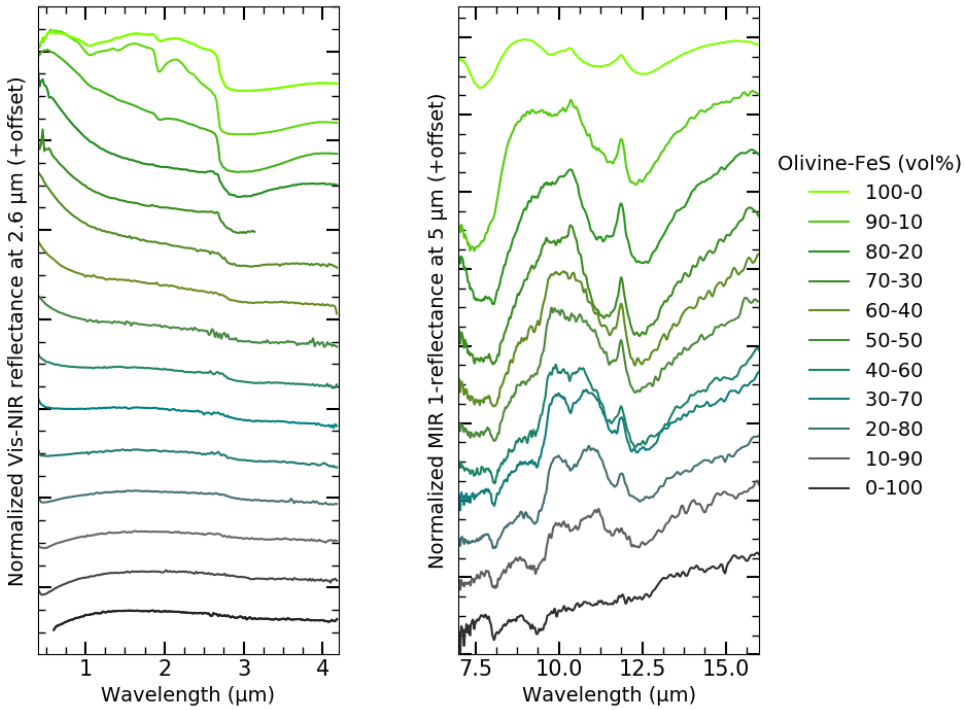

FIGURE VIII.1 – *(a)* Spectres en réflectance dans le Vis-NIR des mélanges olivine-sulfure de fer en regard des mesures d'émissivité $(1 - r)$ dans le MIR *(b)* sur ces mêmes mélanges. Comme décrit dans les chapitres VI et VII, les proportions volumiques de matériaux absorbants changent les caractéristiques des spectres, en changeant la pente, ou en faisant apparaître des pics d'émissivité. On distingue sur cette figure ainsi que sur la **Figure VIII.2** que les spectres ne présentant pas ou une faible pente bleue dans le visible, sont ceux qui montrent un double pic d'émissivité marqué (peu d'olivine dans les mélanges).

À partir des observations dans le visible et le proche infrarouge et des observations dans le moyen infrarouge, nous pouvons conjuguer les informations que nous avons obtenues sur les

propriétés optiques des surfaces de mélange de grains hyperfins de plusieurs matériaux dans ces deux gammes spectrales.
Comme nous l'avons mis en évidence dans les chapitres VI et VII, certaines propriétés spectrales apparaissent lorsque l'on fait varier la concentration en matériaux opaques dans les mélanges.

Nous avons pu remarquer que dans le Vis-NIR, les grains hyperfins de matériaux opaques, une fois dispersés dans une matrice diffusante et séparés optiquement, diffusent la lumière selon le régime de Rayleigh et apportent une pente bleue aux spectres dans le visible et le proche infrarouge. Quand ces grains se retrouvent moins séparés par des matériaux brillants, ils donnent une pente beaucoup plus rouge dans le visible.
Dans le Chapitre VII, nous avons mis en évidence des effets également controlés par la dispersion des grains dans un milieu et leur contraste vis à vis de la matrice qui les entoure. Nous avons pu observer que lorsque les grains hyperfins de silicates sont dispersés dans un milieu plus brillant qu'eux, il est possible de distinguer leur signature spectrale autour de 10 μm.

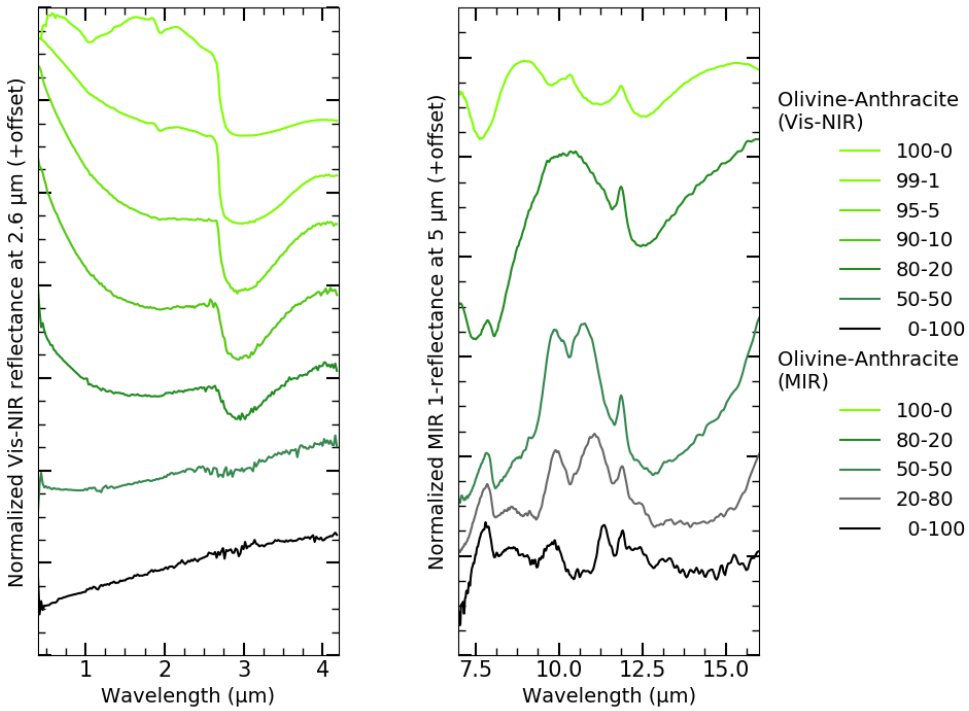

FIGURE VIII.2 – *(a)* Spectres en réflectance dans le Vis-NIR des mélanges olivine-anthracite en regard des mesures d'émissivité $(1 - r)$ dans le MIR *(b)* sur des mélanges des mêmes matériaux. Comme pour les mélanges olivine-sulfure de fer, on remarque que la présence d'un double pic d'émissivité est plutôt corrélée avec un spectre rouge (peu d'olivine dans les mélanges).

En combinant ces deux gammes spectrales dans la **Figure VIII.1** et la **Figure VIII.2**, on remarque que les mélanges présentant des pentes bleues dans le Vis-NIR, ne présentent pas de double pic d'émissivité très marqué, où les composantes sont bien définies. Ce sont, au contraire, les mélanges dans lesquels il y a peu de silicates, et où l'on observe une pente plus rouge dans le Vis-NIR, qui montrent des pics d'émissivité où l'on peut distinguer les différentes composantes (liées à la partie imaginaire de l'indice optique k).

Dans la **Figure VIII.3**, on a agencé de la même façon que pour les mélanges de silicates et d'opaques, les spectres des Petits Corps en réflectance dans le Vis-NIR et en émissivité dans le MIR.

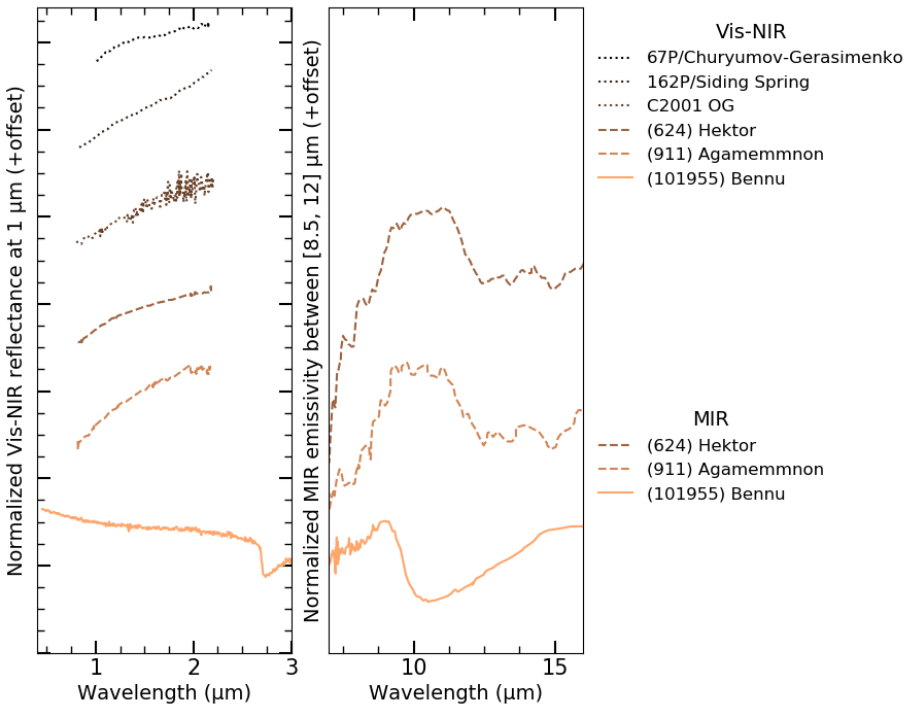

FIGURE VIII.3 – *(a)* Spectres en réflectance dans le Vis-NIR de plusieurs types de Petits Corps en regard des mesures d'émissivité dans le MIR de ces mêmes types d'objets *(b)*. On constate que les astéroïdes de types B-, contrairement aux noyaux comètaires et types D-/P, présentent une pente bleue dans le Vis-NIR, et qu'ils sont dépourvus dans le MIR de double pic de silicate autour de 10 μm. Les autres objets présentés ici montrent tous une pente rougeatre dans le Vis-NIR et un large plateau d'émissivité entre 8 et 13 μm, certains comme *(624) Hektor* affichant même des composantes bien définies. On constate que les spectres des types D-/P- et des noyaux cométaires sont similaires à ce que l'on a mesuré sur nos mélanges olivine-FeS et olivine-anthracite, pauvres en olivine(**Figure VIII.1** et **Figure VIII.2**), bien que la pente spectrale VisNIR soit bien plus forte dans les cas des observations.

Lorsque l'on s'intéresse à Bennu (dont nous disposons des observations dans le Vis-NIR et dans le MIR) et particulièrement à son spectre en émissivité dans le MIR (*[Hamilton et al., 2019]*), on s'aperçoit qu'il ne présente aucun pic d'émissivité dans la région des signatures de silicates (de 8 à 14 μm). Il partage cette caractéristique avec les spectres de nos mélanges concentrés en olivine. On ne retrouve cependant pas dans le spectre d'émissivité de Bennu les bandes de Restrahlen, faibles mais visibles dans le spectre de l'olivine hyperfine.
En outre, le spectre de Bennu dans le Vis-NIR est plutôt similaire à celui des mélanges olivine-FeS $40-60$ et $50-50\,vol\%$ en raison de la diffusion de la lumière par des grains d'opaques isolés dans une matrice brillante de silicates (voir Chapitre VI). On pourrait supposer que l'on ne parvient pas à synthétiser des analogues suffisamment représentatifs de Bennu. En effet, nous n'avons mélangé que deux matériaux, dont l'un très clair et l'autre sombre. Ainsi en utilisant des (phyllo-)silicates plus sombres dans un mélange avec des opaques, comme le pyroxène par exemple, il serait possible d'obtenir un spectre plus semblable à celui de Bennu dans le Vis-NIR et dans le MIR.
En outre, la surface de Bennu est recouverte d'un macro-régolithe, dont les constituants sont de taille centimétrique à décimétrique. Nos analogues quant à eux, sont synthétisés à partir de poudres hyperfines. De cette manière, on n'étudie pas des surfaces de texture similaire. Aussi la propagation de la lumière dans une roche est très différente de celle dans une surface particulaire ;

la diffusion multiple est nettement moins présente.

Au contraire, quand on prête attention aux spectres des types D-/P-, on remarque que dans le Vis-NIR ils sont caractérisés par une légère pente rouge sans bande d'absorption et qu'ils affichent un large plateau, comprenant parfois deux pics, dans leur spectre d'émissivité dans le MIR. C'est un caractère qu'ils ont en commun avec nos mélanges peu concentrés en olivine, où la pente spectrale dans le Vis-NIR est régie par celle de la matrice d'opaques, mais qui montrent des pics d'émissivité bien définis dans le MIR, en raison de l'absorption par les grains d'olivine. Cela conforte l'idée que ces objets ne sont pas entourés de grains en suspension électrostatique au-dessus de leur surface (*[Vernazza et al., 2012]* ; *[Wang et al., 2016]*). En effet, une telle surface montrerait un spectre Vis-NIR avec une pente bleue en raison de la séparation des grains qui diffuseraient la lumière de manière individuelle, selon un régime de Rayleigh.

Avec ces différents résultats, on peut confirmer des similarités dans les propriétés optiques des surfaces de groupes différents de Petits Corps. Les similarités des spectres Vis-NIR et MIR des types D-/P- et les noyaux de certaines comètes (*67P*, *Siding Spring*, *C/2001 OG*), indiquent que leurs surfaces sont vraissemblablement constituées de grains hyperfins de différents silicates noyés dans une matrice de grains moins absorbants dans le MIR, mais opaques dans le Vis-NIR. Cela donne des indications sur l'histoire de ces groupes de Petits Corps. Comme ils partagent des propriétés de surfaces similaires, ils ont probablement connus des évolutions semblables depuis leur formation. Cela peut également confirmer qu'ils proviennent d'un même réservoir qui a été dispersé depuis la formation du Système Solaire par le jeu des interactions gravitationnelles (*[Emery et al., 2010]* ; *[Vernazza and Beck, 2016]*).
On retrouve dans l'organisation actuelle du Système Solaire, les astéroïdes de types D- et P- principalement dans la partie externe de la Ceinture Principale d'astéroïdes et parmi les troyens de Jupiter, où ils représentent la quasi totalité des objets (*[DeMeo and Carry, 2014]*), indiquant qu'ils partagent plutôt une origine commune avec les comètes, formées dans les parties externes du disque protoplanétaire.

On notera dans le cas où l'on observe des comae (**Figure VIII.4**) que les spectres sont bien différents de ceux mesurés sur les noyaux cométaires dans le Vis-NIR, qui pourraient être rapprochés de ceux que l'on retrouve sur les mélanges relativement riches en silicates (**Figure VIII.1** ; **Figure VIII.2**). Dans le MIR, on remarque en revanche que la signature à $10\,\mu m$ des silicates est nettement présente, découlant de la présence de grains hyperfins de silicates. Par analogie avec ce que l'on observe sur nos mélanges, on peut expliquer la visibilité de la signature des silicates par l'espacement des grains par du vide et/ou par la diffusion de la lumière par des particules plus ou moins compactes de mélanges de grains sub-micrométriques opaques et brillants.
L'observation des signatures de silicates dans les comae est également à rapprocher des observations des disques protoplanétaires où la présence d'un plateau similaire à $10\,\mu m$ a été détectée (*[Olofsson et al., 2009]*), attribué lui aussi à la présence de silicates cristallins.

À l'instar des comae, les disques protoplanétaires montrent des pentes bleues dans les observations réalisées dans le proche infrarouge (*[Esposito et al., 2018]* ; *[Bhowmik et al., 2019]*), signalant également la présence de grains hyperfins dans les disques. On assiste ainsi au même phénomène de diffusion par des grains hyperfins séparés par des distances grandes devant la longueur d'onde, diffusant la lumière de façon individuelle.

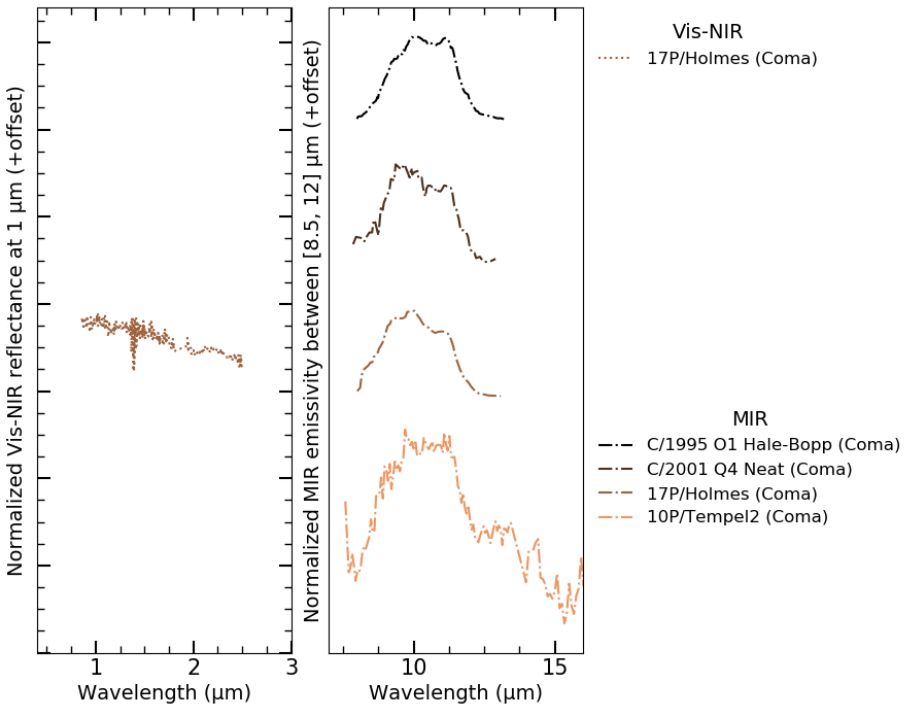

FIGURE VIII.4 – Spectres en réflectance dans le Vis-NIR de la coma de *17P/Holmes* peu après son pic d'activité en 2007. Spectre d'émissivité dans le moyen infrarouge de plusieurs comae. Les spectres montrent tous des plateaux bien marqués à 10 μm, signature de la présence de silicates. Le spectre VisNIR de *17P/Holmes* a été digitalisé à partir de *[Yang et al., 2009]*.

VIII.3 Perspectives de recherche

VIII.3.1 La nécéssité des mesures sytématiques de fonctions de distribition de réflectance bidirectionnelles (BRDF) sur les analogues

Dans tous les travaux que nous avons réalisés, nous avons mesuré des spectres uniquement pour une géométrie d'observation précise, en éclairant les échantillons depuis le zénith (angle d'incidence $i = 0^o$) et en les observant selon un angle d'émergence $e = 30^o$; donnant ainsi un angle de phase $g = 30^o$.
On sait que la géométrie d'observation des surfaces est un paramètre jouant sur la photométrie des échantillons (*[Hapke, 1993]* ; *[Beck et al., 2012]*). Ainsi avec nos mesures, nous n'avons exploré qu'une partie des effets de taille des grains dans les surfaces.
Nous avons également constaté les limites de nos expérimentations. Pour expliquer l'apparition des pentes rouges dans le Vis-NIR pour les mesures sur les surfaces hyperporeuses de grains hyperfins de matériaux absorbants, il serait très intéressant de connaître les directions préférentielles de la diffusion de la lumière. Comme nous l'avons dit dans le chapitre V, cette pente rouge pourrait trouver son origine dans une diffusion sur les côtés des longueurs d'onde les plus courtes, en raison de la texture des surfaces.
En outre, nous avons vu que pour déterminer un albédo équivalent de nos échantillons, nous devons connaître les effets photométriques aux petits angles de phase (*Shadow Hiding Opposition Effet (SHOE)*, *Coherent Backscattering Opposition Effect(CBOE)*, *[Hapke, 2001]*).
Avoir connaissance de la BRDF pour chaque échantillon permettrait aussi d'ajuster des modèles de transfert radiatif et donnerait ainsi accès à des informations quant à la forme des grains et à leurs propriétés de diffusion (*[Souchon et al., 2011]*).

En outre, *[Jost et al., 2017]* a mis en lumière des changements de pente spectrales liés à la géométrie d'observation sur des mélanges de matériaux opaques et organiques. Aussi, il est approprié d'étudier les variations de la pente spectrale des spectres selon la géométrie d'observation, dans nos mesures sur les mélanges de plusieurs matériaux.

Nous proposons donc de mesurer systématiquement une fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle sur les analogues que nous produisons dans l'optique de mieux comprendre la propagation de la lumière dans ces surfaces.

VIII.3.2 Etudier plus précisément les effets de la porosité

Dans ce manuscrit, nous avons étudié les changements spectraux liés à l'augmentation de la porosité dans les surfaces pour des matériaux isolés (pas de mélanges).
Nous avons pu observer que lorsque la porosité des surfaces augmente les grains diffusent de manière quasi-individuelle, et non comme des grains larges, de taille équivalente à celle de l'agrégat.
Les processus de sublimation conduisant à la synthèse de ces résidus de sublimation hyperporeux prenant un temps relativement long (environ une semaine), il n'a pas été possible pendant ces trois années de thèse de produire un grand nombre de ces surfaces. Ainsi, nous n'avons pas pu évaluer les effets spectraux de la porosité sur les surfaces composées de mélanges de matériaux d'indices optiques différents.
Ces surfaces montrant des spectres dépourvus de bandes spectrales, et caractérisés par une forte pente bleue due à la diffusion Rayleigh, il est intéressant d'y évaluer les effets de la porosité, en particulier pour l'étude des surfaces des astéroïdes de type B-, des zones bleues dans les cratères de Cérès (*[Stephan et al., 2017]* ; *[Krohn et al., 2018]*) ou encore des zones bleues à la surface de la comète *67P/Churyumov-Gerasimenko* (*[Fornasier et al., 2016]*).

En outre, en raison de l'altération des surfaces des résidus de sublimation hyperporeux lors du transport des échantillons vers Berlin pour les mesures d'émissivité, nous ne pouvons pas conclure précisement sur l'effet de la porosité dans l'apparition des pics d'émissivité à $10\,\mu m$. Aussi, il serait pertinent de produire ces surfaces hyperporeuses sur les lieux de mesure, et de quantifier de nouveau l'émissivité de ces surfaces.

VIII.3.3 Des mesures polarimétriques sur les analogues de Petits Corps primitifs

Durant ces trois années de recherche, nous avons uniquement étudié l'intensité totale de la lumière réfléchie par nos échantillons, mais nous n'avons pas prêté attention aux effets de polarisation de la lumière.
Lorsque la lumière solaire (non polarisée) est réféchie par une surface, elle subit une polarisation, c'est-à-dire que certaines orientations des champs électriques et magnétiques sont préférentiellement réfléchies. Ce degré de polarisation de la lumière dépend en partie des propriétés de la surface (taille, forme, composition et orientation des particules ; *[Hapke et al., 2012]* ; *[Kolokolova, 2015]*).
Ainsi, l'étude de la polarisation de la lumière réfléchie par les surfaces des Petits Corps peut apporter des informations complémentaires à celle que l'on obtient en étudiant l'intensité totale réfléchie par les surfaces (*[Dollfus, 1989]* ; *[Gil-Hutton et al., 2017]*). Les disques protoplanétaires détectés

autour d'autres étoiles ont également été sujets d'observations polarimétriques qui ont d'ailleurs attesté de la présence de grains sub-micrométriques poreux (*[Kirchschlager and Wolf, 2014]* ; *[Milli et al., 2015]* ; *[Canovas et al., 2015]*).
Il s'avère donc très pertinent de réaliser des mesures polarimétriques sur les analogues hyperporeux de grains hyperfins et sur les mélanges de ces poudres que nous avons synthétisés en laboratoire et de les comparer avec les observations des Petits Corps et de disques protoplanétaires, en complément des mesures spectroscopiques en intensité totale.

VIII.3.4 La nécéssité d'un modèle de transfert radiatif prenant en compte le caractère hyperporeux des surfaces

Dans le Chapitre IV nous avons essayé de reproduire les spectres mesurés en laboratoire sur nos échantillons avec le modèle de Hapke. Cependant nous n'avons pas réussi à obtenir les changements que nous observons sur les échantillons synthétisés lorsque nous simulons la réflectance pour des grains hyperfins dans le Vis-NIR (**Figure IV.14**). De même, il n'est pas possible de retrouver la forme des spectres mesurés sur les résidus de sublimation, ni la photométrie de ces surfaces. Nous nous attendions à ce que le modèle de Hapke ne s'applique pas à nos résidus de sublimation hyperporeux puisque ce modèle est destiné à l'étude de surfaces compactes, où les grains sont en contact les uns avec les autres.
Cependant, nous n'avons pas réalisé d'étude de simulation de spectres poussée avec le modèle de Hapke, en particulier en simulant des mélanges de grains de silicates et de "grains de vide" (voir Chapitre IV et **Figure IV.14**). Aussi il s'avère essentiel d'entreprendre un exercice complet de simulation de spectres de surfaces compactes et hypeporeuses de grains hyperfins à l'aide du modèle Mie+Hapke proposé par *[Moersch and Christensen, 1995]* et *[Mustard and Hays, 1996]*.

Mais également, il nous apparaît nécéssaire à partir des quelques tentatives de synthèse de spectres, de mettre au point un modèle de transfert radiatif pour décrire spécifiquement la propagation de la lumière dans le cas de ce genre de surface hyperporeuse de grains hyperfins. Pendant nos recherches, il fut un temps question de simuler une surface extrêmement poreuse de grains hyperfins dont on connaît les propriétés de diffusion individuelles, et de faire une simulation de la réflectance de type "lancé de rayon" sur cette surface, pour en dériver la réflectance.
Entre la première et la deuxième année de thèse, nous avions commencé à élaborer un tel modèle de transfert radiatif. Le principe consiste à envoyer individuellement, par longueur d'onde, des photons sur une surface hyperporeuse simulée aléatoirement (voir **Figure VIII.5**), et à déterminer leur voyage dans la surface. Cette surface est construite en fabricant des filaments de grains de tailles différentes s'étalant aléatoirement dans l'espace.
Le nombre de photons réfléchis dans le demi-espace situé au-dessus de la surface est compté pour déterminer une réflectance hémisphérique en connaissant le nombre total de photons envoyés par longueur d'onde.
L'interaction d'un photon avec un grain se fait en tirant au sort le devenir du photon. Il peut être absorbé ou diffusé ; l'albédo de simple diffusion fait office de probabilité de diffusion. Ce dernier est déterminé pour chaque taille de grains et longueur d'onde à partir de la théorie de Mie. Dans le cas d'une diffusion, le photon peut être diffusé dans une direction, tiré au sort, en uilisant une fonction de phase comme probabilité de direction de diffusion.

Bien que le programme soit dans un état bien avancé et quasiment fonctionnel, nous n'avons pas eu l'occasion de finir son développement et de confronter ses résultats à nos mesures de réflectance sur les surfaces hyperporeuses.

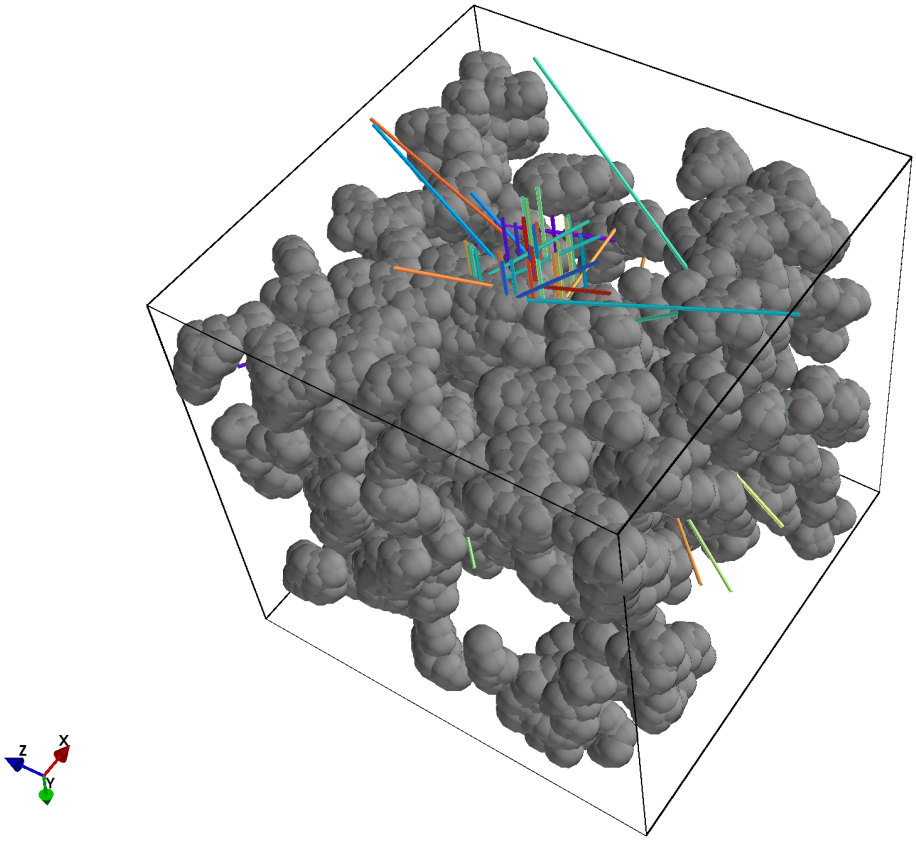

FIGURE VIII.5 – Exemple de surface aléatoirement simulée avec notre modèle de transfert radiatif. Celui-ci simule une surface hyperporeuse en fabricant des filaments de grains s'étalant dans des directions aléatoires. Le modèle lance ensuite un certain nombre de photons sur cette surface et compte le nombre de photons réfléchis dans une certaine zone au dessus de la surface pour déterminer une réflectance. L'interaction du photon avec un grain est traitée en tirant au sort le devenir du photon, avec l'albédo de simple diffusion comme probabilité d'être diffusé ou absorbé. On distingue également les trajectoires de photons de plusieurs longueurs d'onde.

Bibliographie

[Abell et al., 2005] Abell, P. A., Fernández, Y. R., Pravec, P., French, L. M., Farnham, T. L., Gaffey, M. J., Hardersen, P. S., Kušnirák, P., Šarounová, L., Sheppard, S. S., et al. (2005). Physical characteristics of comet nucleus c/2001 og108 (loneos). *Icarus*, 179(1) :174–194.

[Adams and Filice, 1967] Adams, J. B. and Filice, A. L. (1967). Spectral reflectance 0.4 to 2.0 microns of silicate rock powders. *Journal of Geophysical Research*, 72(22) :5705–5715.

[Albiniak et al., 1996] Albiniak, A., Furdin, G., Begin, D., Mareche, J., Kaczmarczyk, J., and Broniek, E. (1996). Exfoliation and textural modification of anthracites. *Carbon*, 34(11) :1329–1334.

[Bardyn et al., 2017] Bardyn, A., Baklouti, D., Cottin, H., Fray, N., Briois, C., Paquette, J., Stenzel, O., Engrand, C., Fischer, H., Hornung, K., et al. (2017). Carbon-rich dust in comet 67p/churyumov-gerasimenko measured by cosima/rosetta. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 469(Suppl_2) :S712–S722.

[Beck et al., 2012] Beck, P., Pommerol, A., Thomas, N., Schmitt, B., Moynier, F., and Barrat, J. A. (2012). Photometry of meteorites. *Icarus*, 218(1) :364–377.

[Beck et al., 2021] Beck, P., Schmitt, B., Potin, S., Pommerol, A., and Brissaud, O. (2021). Low-phase spectral reflectance and equivalent "geometric albedo" of meteorites powders. *Icarus*, 354 :114066.

[Bentley et al., 2016] Bentley, M. S., Schmied, R., Mannel, T., Torkar, K., Jeszenszky, H., Romstedt, J., Levasseur-Regourd, A.-C., Weber, I., Jessberger, E. K., Ehrenfreund, P., Koeberl, C., and Havnes, O. (2016). Aggregate dust particles at comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature*, 537 :73.

[Berkowitz, 1979] Berkowitz, N. (1979). Chapter 4 - physical properties. In Berkowitz, N., editor, *An Introduction to Coal Technology*, pages 69–94. Academic Press.

[Bhowmik et al., 2019] Bhowmik, T., Boccaletti, A., Thébault, P., Kral, Q., Mazoyer, J., Milli, J., Maire, A.-L., van Holstein, R., Augereau, J.-C., Baudoz, P., et al. (2019). Spatially resolved spectroscopy of the debris disk hd 32297-further evidence of small dust grains. *Astronomy & Astrophysics*, 630 :A85.

[Bishop et al., 2019] Bishop, J., Bell, J., and Moersch, J. (2019). *Remote compositional analysis : Techniques for understanding spectroscopy, mineralogy, and geochemistry of planetary surfaces*. Cambridge University Press. Publisher Copyright : © Cambridge University Press 2020. Copyright : Copyright 2020 Elsevier B.V., All rights reserved.

[Bishop et al., 1994] Bishop, J., Pieters, C., and Edwards, J. (1994). Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clay and Clay Minerals*, 6 :702–716.

[Blokh and Burak, 1972] Blokh, A. and Burak, L. (1972). Determination of the ir refractive index and absorption coefficient of solid fuels. *Journal of engineering physics*, 23(6) :1544–1550.

[Bockelée-Morvan, 2011] Bockelée-Morvan, D. (2011). An overview of comet composition. *Proceedings of the International Astronomical Union*, 7(S280) :261–274.

[Bohren and Clothiaux, 2006] Bohren, C. F. and Clothiaux, E. E. (2006). *Fundamentals of atmospheric radiation : an introduction with 400 problems*. John Wiley & Sons.

[Bohren and Huffman, 1983] Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (1983). Absorption and scattering of. *Light by Small*.

[Bonal et al., 2015] Bonal, L., Brunetto, R., Beck, P., Dartois, E., Dionnet, Z., Djouadi, Z., Duprat, J., Füri, E., Kakazu, Y., Montagnac, G., Oudayer, P., Quirico, E., and Engrand, C. (2015). Visible-IR and Raman microspectroscopic investigation of three Itokawa particles collected by Hayabusa : Mineralogy and degree of space weathering based on nondestructive analyses. *Meteoritics and Planetary Science*, 50(9) :1562–1576.

[Bottke Jr et al., 2002] Bottke Jr, W. F., Cellino, A., Paolicchi, P., and Binzel, R. P. (2002). An overview of the asteroids : the asteroids iii perspective. *Asteroids III*, 1 :3–15.

[Brissaud et al., 2004] Brissaud, O., Schmitt, B., Bonnefoy, N., Douté, S., Rabou, P., Grundy, W., and Fily, M. (2004). Spectrogonio radiometer for the study of the bidirectional reflectance and polarization functions of planetary surfaces. 1. Design and tests. *Applied optics*, 43(9) :1926–37.

[Britt et al., 1992] Britt, D., Bell, J., Haack, H., and Scott, E. (1992). The reflectance spectrum of troilite. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 23.

[Britt and Pieters, 1988] Britt, D. and Pieters, C. (1988). Bidirectional reflectance properties of iron-nickel meteorites. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, volume 18, pages 503–512.

[Britt et al., 2002] Britt, D., Yeomans, D., Housen, K., and Consolmagno, G. (2002). Asteroids iii, ed. by wf bottke jr., a. cellino, p. paolicchi, rp binzel. asteroid density, porosity, and structure.

[Britt et al., 1992] Britt, D. T., Bell, J. F., Haack, H., and Scott, E. R. D. (1992). The Reflectance Spectrum of Troilite. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 23 of *Lunar and Planetary Science Conference*, page 167.

[Britt et al., 2019] Britt, D. T., Cannon, K. M., Donaldson Hanna, K., Hogancamp, J., Poch, O., Beck, P., Martin, D., Escrig, J., Bonal, L., and Metzger, P. T. (2019). Simulated asteroid materials based on carbonaceous chondrite mineralogies. *Meteoritics and Planetary Science*, 54(9) :2067–2082.

[Brown, 2014] Brown, A. J. (2014). Spectral bluing induced by small particles under the Mie and Rayleigh regimes. *Icarus*, 239 :85–95.

[Brunetto et al., 2014] Brunetto, R., Lantz, C., Ledu, D., Baklouti, D., Barucci, M., Beck, P., Delauche, L., Dionnet, Z., Dumas, P., Duprat, J., et al. (2014). Ion irradiation of allende meteorite probed by visible, ir, and raman spectroscopies. *Icarus*, 237 :278–292.

[Buhl et al., 2014] Buhl, E., Sommer, F., Poelchau, M. H., Dresen, G., and Kenkmann, T. (2014). Ejecta from experimental impact craters : Particle size distribution and fragmentation energy. *Icarus*, 237 :131–142.

[Bus and Binzel, 2002] Bus, S. J. and Binzel, R. P. (2002). Phase ii of the small main-belt asteroid spectroscopic survey : A feature-based taxonomy. *Icarus*, 158(1) :146–177.

[Campins et al., 2006] Campins, H., Ziffer, J., Licandro, J., Pinilla-Alonso, N., Fernández, Y., De Leon, J., Mothé-Diniz, T., and Binzel, R. P. (2006). Nuclear spectra of comet 162p/siding spring (2004 tu12). *The Astronomical Journal*, 132(3) :1346.

[Canovas et al., 2015] Canovas, H., Ménard, F., De Boer, J., Pinte, C., Avenhaus, H., and Schreiber, M. (2015). Nonazimuthal linear polarization in protoplanetary disks. *Astronomy & Astrophysics*, 582 :L7.

[Capaccioni et al., 2015] Capaccioni, F., Coradini, A., Filacchione, G., Erard, S., Arnold, G., Drossart, P., De Sanctis, M. C., Bockelée-Morvan, D., Capria, M. T., Tosi, F., Leyrat, C., Schmitt, B., Quirico, E., Cerroni, P., Mennella, V., Raponi, A., Ciarniello, M., McCord, T., Moroz, L. V., Palomba, E., Ammannito, E., Barucci, M. A., Bellucci, G., Benkhoff, J., Bibring, J. P., Blanco, A., Blecka, M. I., Carlson, R., Carsenty, U., Colangeli, L., Combes, M., Combi, M., Crovisier, J., Encrenaz, T., Federico, C., Fink, U., Fonti, S., Ip, W. H., Irwin, P., Jaumann, R., Kuehrt, E., Langevin, Y., Magni, G., Mottola, S., Orofino, V., Palumbo, P., Piccioni, G., Schade, U., Taylor, F., Tiphene, D., Tozzi, G. P., Beck, P., Biver, N., Bonal, L., Combe, J. P., Despan, D., Flamini, E., Fornasier, S., Frigeri, A., Grassi, D., Gudipati, M., Longobardo, A., Markus, K., Merlin, F., Orosei, R., Rinaldi, G., Stephan, K., Cartacci, M., Cicchetti, A., Giuppi, S., Hello, Y., Henry, F., Jacquinod, S., Noschese, R., Peter, G., Politi, R., Reess, J. M., and Semery, A. (2015). The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta. *Science*, 347(6220).

[Carrasco et al., 2009] Carrasco, N., Schmitz-Afonso, I., Bonnet, J. Y., Quirico, E., Thissen, R., Dutuit, O., Bagag, A., Laprévote, O., Buch, A., Giulani, A., Adandé, G., Ouni, F., Hadamcik, E., Szopa, C., and Cernogora, G. (2009). Chemical Characterization of Titan's Tholins : Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(42) :11195–11203.

[Chandrasekhar, 2013] Chandrasekhar, S. (2013). *Radiative transfer*. Courier Corporation.

[Chapman, 1995] Chapman, C. R. (1995). Galileo Observations of Gaspra, Ida, and Dactyl : Implications for Meteoritics. *Meteoritics*, 30(5) :496.

[Chapman, 2004] Chapman, C. R. (2004). Space weathering of asteroid surfaces. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32(1) :539–567.

[Clark et al., 2011] Clark, B. E., Binzel, R. P., Howell, E. S., Cloutis, E. A., Ockert-Bell, M., Christensen, P., Barucci, M. A., DeMeo, F., Lauretta, D. S., Connolly Jr, H., et al. (2011). Asteroid (101955) 1999 rq36 : Spectroscopy from 0.4 to 2.4 μm and meteorite analogs. *Icarus*, 216(2) :462–475.

[Clark et al., 2005] Clark, R. N., Brown, R. H., Jaumann, R., Cruikshank, D. P., Nelson, R. M., Buratti, B. J., McCord, T. B., Lunine, J., Baines, K., Bellucci, G., et al. (2005). Compositional maps of saturn's moon phoebe from imaging spectroscopy. *Nature*, 435(7038) :66–69.

[Clark et al., 2008] Clark, R. N., Curchin, J. M., Jaumann, R., Cruikshank, D. P., Brown, R. H., Hoefen, T. M., Stephan, K., Moore, J. M., Buratti, B. J., Baines, K. H., Nicholson, P. D., and Nelson, R. M. (2008). Compositional mapping of Saturn's satellite Dione with Cassini VIMS and implications of dark material in the Saturn system. *Icarus*, 193(2) :372–386.

[Cloutis et al., 2011] Cloutis, E. A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M. J., and Mann, P. (2011). Spectral reflectance properties of carbonaceous chondrites : 2. CM chondrites. *Icarus*, 216(1) :309–346.

[Cloutis et al., 2013] Cloutis, E. A., Hudon, P., Hiroi, T., Gaffey, M. J., Mann, P., Alexander, C. M. O., Bell, J. F. I., and Clark, B. E. (2013). Possible causes of blue slopes (0.5–2.5 µm) in carbonaceous chondrite spectra. In *44th Lunar and Planetary Science Conference*, page Abstract #1550, Houston. Lunar and Planetary Institute.

[Cloutis et al., 2015] Cloutis, E. A., Sanchez, J. A., Reddy, V., Gaffey, M. J., Binzel, R. P., Burbine, T. H., Hardersen, P. S., Hiroi, T., Lucey, P. G., Sunshine, J. M., et al. (2015). Olivine–metal mixtures : Spectral reflectance properties and application to asteroid reflectance spectra. *Icarus*, 252 :39–82.

[Cochran et al., 2015] Cochran, A. L., Levasseur-Regourd, A.-C., Cordiner, M., Hadamcik, E., Lasue, J., Gicquel, A., Schleicher, D. G., Charnley, S. B., Mumma, M. J., Paganini, L.,

Bockelé-Morvan, D., Biver, N., and Kuan, Y.-J. (2015). The Composition of Comets. *Space Science Reviews*, 197(1-4) :9–46.

[Conel, 1969] Conel, J. E. (1969). Infrared emissivities of silicates : Experimental results and a cloudy atmosphere model of spectral emission from condensed particulate mediums. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, 74(6) :1614–1634.

[Cooper and Mustard, 1999] Cooper, C. D. and Mustard, J. F. (1999). Effects of Very Fine Particle Size on Reflectance Spectra of Smectite and Palagonitic Soil. *Icarus*, 142(2) :557–570.

[Crovisier et al., 1996] Crovisier, J., Brooke, T., Hanner, M., Keller, H., Lamy, P., Altieri, B., Bockelée-Morvan, D., Jorda, L., Leech, K., and Lellouch, E. (1996). The infrared spectrum of comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) at 4.6 AU from the Sun. *Astron. Astophys.*, 315(1996) :L385–L388.

[Crovisier et al., 1997] Crovisier, J., Leech, K., Bockelée-Morvan, D., Brooke, T., Hanner, M. S., Altieri, B., Keller, H., and Lellouch, E. (1997). The infrared spectrum of comet Hale-Bopp. *European Space Agency, (Special Publication) ESA SP*, (419) :137–140.

[Cuzzi et al., 2008] Cuzzi, J. N., Hogan, R. C., and Shariff, K. (2008). Toward Planetesimals : Dense Chondrule Clumps in the Protoplanetary Nebula. *Astrophysical Journal*, 687(2) :1432–1447.

[De Sanctis et al., 2015] De Sanctis, M. C., Ammannito, E., Raponi, A., Marchi, S., McCord, T. B., McSween, H., Capaccioni, F., Capria, M., Carrozzo, F. G., Ciarniello, M., et al. (2015). Ammoniated phyllosilicates with a likely outer solar system origin on (1) ceres. *Nature*, 528(7581) :241–244.

[DellaGiustina et al., 2019] DellaGiustina, D., Emery, J., Golish, D., Rozitis, B., Bennett, C., Burke, K., Ballouz, R.-L., Becker, K., Christensen, P., d'Aubigny, C. D., et al. (2019). Properties of rubble-pile asteroid (101955) bennu from osiris-rex imaging and thermal analysis. *Nature Astronomy*, 3(4) :341–351.

[Delsanti, A. C. et al., 2001] Delsanti, A. C., Boehnhardt, H., Barrera, L., Meech, K. J., Sekiguchi, T., and Hainaut, O. R. (2001). $vec{BV !RI}$ photometry of 27 kuiper belt objects with eso/very large telescope ***. *A&A*, 380(1) :347–358.

[DeMeo et al., 2015] DeMeo, F., Alexander, C., Walsh, K., Chapman, C., and Binzel, R. (2015). The compositional structure of the asteroid belt. *Asteroids iv*, 1 :13.

[DeMeo et al., 2009] DeMeo, F. E., Binzel, R. P., Slivan, S. M., and Bus, S. J. (2009). An extension of the Bus asteroid taxonomy into the near-infrared. *Icarus*, 202(1) :160–180.

[DeMeo and Carry, 2014] DeMeo, F. E. and Carry, B. (2014). Solar system evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature*, 505(7485) :629–634.

[Dobrica et al., 2012] Dobrica, E., Engrand, C., Leroux, H., Rouzaud, J. N., and Duprat, J. (2012). Transmission Electron Microscopy of CONCORDIA ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMS) : Mineralogical properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76 :68–82.

[Dollfus, 1989] Dollfus, A. (1989). Polarimetry of grains in the coma of p/halley. ii-interpretation. *Astronomy and Astrophysics*, 213 :469–478.

[Drake, 2001] Drake, M. J. (2001). The eucrite/Vesta story. *Meteoritics and Planetary Science*, 36(4) :501–513.

[Drude, 1959] Drude, P. (1959). The theory of optics, trans. cr mann and ra millikan.

[Emery et al., 2006] Emery, J., Cruikshank, D., and Van Cleve, J. (2006). Thermal emission spectroscopy (5.2–38 μm) of three trojan asteroids with the spitzer space telescope : Detection of fine-grained silicates. *Icarus*, 182(2) :496–512. Results from the Mars Express ASPERA-3 Investigation.

[Emery and Brown, 2003] Emery, J. P. and Brown, R. (2003). Constraints on the surface composition of trojan asteroids from near-infrared (0.8–4.0 μm) spectroscopy. *Icarus*, 164(1) :104–121.

[Emery et al., 2010] Emery, J. P., Burr, D. M., and Cruikshank, D. P. (2010). Near-infrared spectroscopy of trojan asteroids : Evidence for two compositional groups. *The Astronomical Journal*, 141(1) :25.

[Engrand et al., 2016] Engrand, C., Duprat, J., Dartois, E., Benzerara, K., Leroux, H., Baklouti, D., Bardyn, A., Briois, C., Cottin, H., Fischer, H., Fray, N., Godard, M., Hilchenbach, M., Langevin, Y., Paquette, J., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Stenzel, O., and Thirkell, L. (2016). Variations in cometary dust composition from Giotto to Rosetta , clues to their formation mechanisms . *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 462(Suppl 1) :S323–S330.

[Engrand and Maurette, 1998] Engrand, C. and Maurette, M. (1998). Carbonaceous micrometeorites from antarctica. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(4) :565–580.

[Esposito et al., 2018] Esposito, T. M., Duchêne, G., Kalas, P., Rice, M., Choquet, É., Ren, B., Perrin, M. D., Chen, C. H., Arriaga, P., Chiang, E., et al. (2018). Direct imaging of the hd 35841 debris disk : A polarized dust ring from gemini planet imager and an outer halo from hst/stis. *The Astronomical Journal*, 156(2) :47.

[Festou et al., 1993] Festou, M., Rickman, H., and West, R. (1993). Comets, ii. models, evolution, origin and outlook. *Astron. Astrophys. Rev.*, 5 :37–163.

[Fink et al., 1992] Fink, U., Hoffmann, M., Grundy, W., Hicks, M., and Sears, W. (1992). The steep red spectrum of 1992 AD : An asteroid covered with organic material ? *Icarus*, 97(1) :145–149.

[Fornasier et al., 2015] Fornasier, S., Hasselmann, P. H., Barucci, M. A., Feller, C., Besse, S., Leyrat, C., Lara, L., Gutierrez, P. J., Oklay, N., Tubiana, C., Scholten, F., Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., Keller, H. U., Agarwal, J., A'Hearn, M. F., Bertaux, J. L., Bertini, I., Cremonese, G., Da Deppo, V., Davidsson, B., Debei, S., De Cecco, M., Fulle, M., Groussin, O., Güttler, C., Hviid, S. F., Ip, W., Jorda, L., Knollenberg, J., Kovacs, G., Kramm, R., Kührt, E., Küppers, M., La Forgia, F., Lazzarin, M., Moreno, J. J. L., Marzari, F., Matz, K. D., Michalik, H., Moreno, F., Mottola, S., Naletto, G., Pajola, M., Pommerol, A., Preusker, F., Shi, X., Snodgrass, C., Thomas, N., and Vincent, J. B. (2015). Spectrophotometric properties of the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from the OSIRIS instrument onboard the ROSETTA spacecraft. *Astronomy & Astrphysics*, 30.

[Fornasier et al., 2016] Fornasier, S., Quirico, E., Schmitt, B., Warren, S. G., Mastrapa, R. M., Sandford, S. A., Roush, T. L., Cruikshank, D. P., Ore, C. M. D., Benkhoff, J., Coradini, A., Sanctis, C. D., Orosei, R., Prialnik, D., and Gaskell, R. H. (2016). Rosetta's comet 67P/Churyumov- Gerasimenko sheds its dusty mantle to reveal its icy nature. *Science*, (August 2014).

[Gaffey, 1997] Gaffey, M. J. (1997). Surface lithologic heterogeneity of asteroid 4 vesta. *Icarus*, 127(1) :130 – 157.

[Gartrelle et al., 2021] Gartrelle, G. M., Hardersen, P. S., Izawa, M. R. M., and Nowinski, M. C. (2021). Illuminating the dark side of the asteroid population : Visible near-infrared (0.7-2.45 μm) surface mineralogy modeling of D-type asteroids using Shkuratov theory. *Icarus*, 354 :114043.

[Gicquel et al., 2012] Gicquel, A., Bockelée-Morvan, D., Zakharov, V. V., Kelley, M. S., Woodward, C. E., and Wooden, D. H. (2012). Investigation of dust and water ice in comet 9P/Tempel 1 from Spitzer observations of the Deep Impact event. *Astronomy & Astrophysics*, 542 :A119.

[Gil-Hutton et al., 2017] Gil-Hutton, R., López-Sisterna, C., and Calandra, M. (2017). Polarimetric survey of main-belt asteroids-v. the unusual polarimetric behavior of v-type asteroids. *Astronomy & Astrophysics*, 599 :A114.

[Goldreich and Ward, 1973] Goldreich, P. and Ward, W. R. (1973). The formation of planetesimals. *The Astrophysical Journal*, 183 :1051–1062.

[Gomes et al., 2005] Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., and Morbidelli, A. (2005). Origin of the cataclysmic late heavy bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435(7041) :466–469.

[Gounelle, 2011] Gounelle, M. (2011). The asteroid–comet continuum : In search of lost primitivity. *Elements*, 7(1) :29–34.

[Greenberg, 1986] Greenberg, J. M. (1986). Predicting that comet Halley is dark. *Nature*, 321(6068) :385.

[Greenwood et al., 1993] Greenwood, P. F., Zhang, E., Vastola, F. J., and Hatcher, P. G. (1993). Laser micropyrolysis gas chromatography/mass spectrometry of coal. *Analytical Chemistry*, 65(15) :1937–1946.

[Grisolle et al., 2014] Grisolle, F., Schmitt, B., Beck, P., Philippe, S., and Brissaud, O. (2014). Experimental simulation of the condensation and metamorphism of seasonal CO2 condensates under martian conditions. In *European Planetary Science Congress*, volume 9, pages EPSC2014–635.

[Güttler et al., 2019] Güttler, C., Mannel, T., Rotundi, A., Merouane, S., Fulle, M., Bockelée-Morvan, D., Lasue, J., Levasseur-Regourd, A. C., Blum, J., Naletto, G., Sierks, H., Hilchenbach, M., Tubiana, C., Capaccioni, F., Paquette, J. A., Flandes, A., Moreno, F., Agarwal, J., Bodewits, D., Bertini, I., Tozzi, G. P., Hornung, K., Langevin, Y., Krüger, H., Longobardo, A., Della Corte, V., Tóth, I., Filacchione, G., Ivanovski, S. L., Mottola, S., and Rinaldi, G. (2019). Synthesis of the Morphological Description of Cometary Dust at Comet 67P.

[Hamilton et al., 2019] Hamilton, V. E., Simon, A. A., Christensen, P. R., Reuter, D. C., Clark, B. E., Barucci, M. A., Bowles, N. E., Boynton, W. V., Brucato, J. R., Cloutis, E. A., Connolly, H. C., Donaldson Hanna, K. L., Emery, J. P., Enos, H. L., Fornasier, S., Haberle, C. W., Hanna, R. D., Howell, E. S., Kaplan, H. H., Keller, L. P., Lantz, C., Li, J. Y., Lim, L. F., McCoy, T. J., Merlin, F., Nolan, M. C., Praet, A., Rozitis, B., Sandford, S. A., Schrader, D. L., Thomas, C. A., Zou, X. D., Lauretta, D. S., and Osiris-Rex Team (2019). Evidence for widespread hydrated minerals on asteroid (101955) Bennu. *Nature Astronomy*, 3 :332–340.

[Hapke, 1973] Hapke, B. (1973). Darkening of silicate rock powders by solar wind sputtering. *The Moon*, 7(3) :342–355.

[Hapke, 1993] Hapke, B. (1993). *Theory of reflectance and emittance spectroscopy.*

[Hapke, 2001] Hapke, B. (2001). Space weathering from mercury to the asteroid belt. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 106(E5) :10039–10073.

[Hapke et al., 1975] Hapke, B., Cassidy, W., and Wells, E. (1975). Effects of vapor-phase deposition processes on the optical, chemical, and magnetic properties oe the lunar regolith. *The moon*, 13(1-3) :339–353.

[Hapke et al., 2012] Hapke, B. W., Denevi, B., Sato, H., Braden, S., and Robinson, M. (2012). The wavelength dependence of the lunar phase curve as seen by the Lunar Reconnaissance Orbiter wide-angle camera. *Journal of Geophysical Research E : Planets*, 117(3) :1–14.

[Hayashi, 1981] Hayashi, C. (1981). Structure of the solar nebula, growth and decay of magnetic fields and effects of magnetic and turbulent viscosities on the nebula. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 70 :35–53.

[Howard et al., 2011] Howard, K., Benedix, G., Bland, P., and Cressey, G. (2011). Modal mineralogy of cm chondrites by x-ray diffraction (psd-xrd) : Part 2. degree, nature and settings of aqueous alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10) :2735–2751.

[Hsieh and Jewitt, 2006] Hsieh, H. H. and Jewitt, D. (2006). A population of comets in the main asteroid belt. *Science*, 312(5773) :561–563.

[Hui and Li, 2016] Hui, M.-T. and Li, J. (2016). Resurrection of (3200) phaethon in 2016. *The Astronomical Journal*, 153(1) :23.

[Istiqomah, 2020] Istiqomah, I. (2020). *Solid organics in small icy bodies : experimental approaches and interpretation of VIRTIS/Rosetta spectral data*. Theses, Université Grenoble Alpes [2020-....].

[Jewitt, 2009] Jewitt, D. (2009). The active centaurs. *The Astronomical Journal*, 137(5) :4296.

[Jewitt et al., 2015] Jewitt, D., Hsieh, H., Agarwal, J., et al. (2015). The active asteroids. *Asteroids IV*, pages 221–241.

[Jewitt et al., 2013] Jewitt, D., Li, J., and Agarwal, J. (2013). The dust tail of asteroid (3200) phaethon. *The Astrophysical Journal Letters*, 771(2) :L36.

[Johansen et al., 2007] Johansen, A., Oishi, J. S., Mac Low, M.-M., Klahr, H., Henning, T., and Youdin, A. (2007). Rapid planetesimal formation in turbulent circumstellar disks. *Nature*, 448(7157) :1022–1025.

[Jost et al., 2017] Jost, B., Pommerol, A., Poch, O., Brouet, Y., Fornasier, S., Carrasco, N., Szopa, C., and Thomas, N. (2017). Bidirectional reflectance of laboratory cometary analogues to interpret the spectrophotometric properties of the nucleus of comet 67p/churyumov-gerasimenko. *Planetary and space science*, 148 :1–11.

[Jost et al., 2016] Jost, B., Pommerol, A., Poch, O., Gundlach, B., Leboeuf, M., Dadras, M., Blum, J., and Thomas, N. (2016). Experimental characterization of the opposition surge in fine-grained water–ice and high albedo ice analogs. *Icarus*, 264 :109–131.

[Kareta et al., 2018] Kareta, T., Reddy, V., Hergenrother, C., Lauretta, D. S., Arai, T., Takir, D., Sanchez, J., and Hanuš, J. (2018). Rotationally resolved spectroscopic characterization of near-earth object (3200) phaethon. *The Astronomical Journal*, 156(6) :287.

[Keller and McKay, 1993] Keller, L. P. and McKay, D. S. (1993). Discovery of vapor deposits in the lunar regolith. *Science*, 261(5126) :1305–1307.

[Keller and McKay, 1997] Keller, L. P. and McKay, D. S. (1997). The nature and origin of rims on lunar soil grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11) :2331–2341.

[Kirchschlager and Wolf, 2014] Kirchschlager, F. and Wolf, S. (2014). Effect of dust grain porosity on the appearance of protoplanetary disks. *Astronomy & Astrophysics*, 568 :A103.

[Kirkwood, 1891] Kirkwood, D. (1891). On the similarity of certain orbits in the zone of asteroids [second paper]. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 3(15) :95–97.

[Kofman et al., 2015] Kofman, W., Herique, A., Barbin, Y., Barriot, J.-P., Ciarletti, V., Clifford, S., Edenhofer, P., Elachi, C., Eyraud, C., Goutail, J.-P., Heggy, E., Jorda, L., Lasue, J., Levasseur-Regourd, A.-C., Nielsen, E., Pasquero, P., Preusker, F., Puget, P., Plettemeier, D., Rogez, Y., Sierks, H., Statz, C., Svedhem, H., Williams, I., Zine, S., and Van Zyl, J. (2015). Properties of the 67P/Churyumov-Gerasimenko interior revealed by CONSERT radar. *Science*, 349(6247) :2.639.

[Kolokolova, 2015] Kolokolova, L. (2015). Polarimetry of stars and planetary systems.

[Krohn et al., 2018] Krohn, K., Jaumann, R., Otto, K. A., Schulzeck, F., Neesemann, A., Nass, A., Stephan, K., Tosi, F., Wagner, R., Zambon, F., et al. (2018). The unique geomorphology and structural geology of the haulani crater of dwarf planet ceres as revealed by geological mapping of equatorial quadrangle ac-6 haulani. *Icarus*, 316 :84–98.

[Krohn et al., 2016] Krohn, K., Jaumann, R., Stephan, K., Otto, K., Schmedemann, N., Wagner, R., Matz, K.-D., Tosi, F., Zambon, F., von der Gathen, I., et al. (2016). Cryogenic flow features on ceres : Implications for crater-related cryovolcanism. *Geophysical Research Letters*, 43(23) :11–994.

[Kwon et al., 2011] Kwon, W., Looney, L. W., and Mundy, L. G. (2011). Resolving the circumstellar disk of hl tauri at millimeter wavelengths. *The Astrophysical Journal*, 741(1) :3.

[Lantz, 2015] Lantz, C. (2015). *Étude des processus d'altération aqueuse et de maturation des surfaces par "space weathering" des astéroïdes primitifs en support aux futures missions spatiales de retour d'échantillons*. Theses, Université Paris Diderot.

[Lantz et al., 2018] Lantz, C., Binzel, R. P., and DeMeo, F. E. (2018). Space weathering trends on carbonaceous asteroids : A possible explanation for Bennu's blue slope ? *Icarus*, 302 :10–17.

[Lantz et al., 2013] Lantz, C., Clark, B., Barucci, M., and Lauretta, D. (2013). Evidence for the effects of space weathering spectral signatures on low albedo asteroids. *Astronomy & Astrophysics*, 554 :A138.

[Lauretta et al., 2019] Lauretta, D., DellaGiustina, D., Bennett, C., Golish, D., Becker, K., Balram-Knutson, S., Barnouin, O., Becker, T., Bottke, W., Boynton, W., et al. (2019). The unexpected surface of asteroid (101955) bennu. *Nature*, 568(7750) :55–60.

[Lazzarin et al., 2006] Lazzarin, M., Marchi, S., Moroz, L. V., Brunetto, R., Magrin, S., Paolicchi, P., and Strazzulla, G. (2006). Space weathering in the main asteroid belt : The big picture. *The Astrophysical Journal*, 647(2) :L179–L182.

[Le Bras and Erard, 2003] Le Bras, A. and Erard, S. (2003). Reflectance spectra of regolith analogs in the mid-infrared : effects of grain size. *Planetary and Space Science*, 51(4) :281 – 294.

[Lecar et al., 2006] Lecar, M., Podolak, M., Sasselov, D., and Chiang, E. (2006). On the location of the snow line in a protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal*, 640(2) :1115.

[Levison et al., 2009] Levison, H. F., Bottke, W. F., Gounelle, M., Morbidelli, A., Nesvornỳ, D., and Tsiganis, K. (2009). Contamination of the asteroid belt by primordial trans-neptunian objects. *Nature*, 460(7253) :364–366.

[Lichtenberg et al., 2021] Lichtenberg, T., Drazkowska, J., Schönbächler, M., Golabek, G. J., and Hands, T. O. (2021). Bifurcation of planetary building blocks during solar system formation. *Science*, 371(6527) :365–370.

[Lyon, 1963] Lyon, R. J. P. (1963). Evaluation of infrared spectrophotometry for compositional analysis of lunar and planetary soils.

[Mannel et al., 2019] Mannel, T., Bentley, M. S., Boakes, P. D., Jeszenszky, H., Ehrenfreund, P., Engrand, C., Koeberl, C., Romstedt, J., Schmied, R., Torkar, K., and Weber, I. (2019). Dust of comet 67P / Churyumov-Gerasimenko collected by Rosetta / MIDAS : classification and extension to the nanometer scale. *Astronomy & Astrophysics*, 630(34851).

[Mannel et al., 2016] Mannel, T., Levasseur-Regourd, A.-C., Bentley, M. S., Romstedt, J., Torkar, K., Jeszenszky, H., and Schmied, R. (2016). Fractal cometary dust – a window into the early Solar system. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 462(Suppl 1) :S304–S311.

[Marchis et al., 2012] Marchis, F., Enriquez, J. E., Emery, J. P., Mueller, M., Baek, M., Pollock, J., Assafin, M., Vieira Martins, R., Berthier, J., Vachier, F., Cruikshank, D. P., Lim, L. F., Reichart, D. E., Ivarsen, K. M., Haislip, J. B., and LaCluyze, A. P. (2012). Multiple asteroid systems : Dimensions and thermal properties from Spitzer Space Telescope and ground-based observations. *Icarus*, 221(2) :1130–1161.

[Marzari et al., 2003] Marzari, F., Tricarico, P., and Scholl, H. (2003). Stability of jupiter trojans investigated using frequency map analysis : the matros project. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 345(4) :1091–1100.

[Maturilli et al., 2019] Maturilli, A., Helbert, J., and Arnold, G. (2019). The newly improved set-up at the Planetary Spectroscopy Laboratory (PSL). In Strojnik, M. and Arnold, G. E., editors, *Infrared Remote Sensing and Instrumentation XXVII*, volume 11128, pages 187 – 196. International Society for Optics and Photonics, SPIE.

[Milli et al., 2015] Milli, J., Mawet, D., Pinte, C., Lagrange, A.-M., Mouillet, D., Girard, J. H., Augereau, J.-C., De Boer, J., Pueyo, L., and Choquet, É. (2015). New constraints on the dust surrounding hr 4796a. *Astronomy & Astrophysics*, 577 :A57.

[Moersch and Christensen, 1995] Moersch, J. and Christensen, P. R. (1995). Thermal emission from particulate surfaces : A comparison of scattering models with measured spectra. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 100(E4) :7465–7477.

[Mommert et al., 2014] Mommert, M., Hora, J. L., Harris, A. W., Reach, W. T., Emery, J. P., Thomas, C. A., Mueller, M., Cruikshank, D. P., Trilling, D. E., Delbo, M., et al. (2014). The discovery of cometary activity in near-earth asteroid (3552) don quixote. *The Astrophysical Journal*, 781(1) :25.

[Morbidelli et al., 2009] Morbidelli, A., Bottke, W. F., Nesvornỳ, D., and Levison, H. F. (2009). Asteroids were born big. *Icarus*, 204(2) :558–573.

[Morbidelli et al., 2008] Morbidelli, A., Levison, H. F., and Gomes, R. (2008). The dynamical structure of the kuiper belt and its primordial origin. *The solar system beyond Neptune*, pages 275–292.

[Morbidelli et al., 2005] Morbidelli, A., Levison, H. F., Tsiganis, K., and Gomes, R. (2005). Chaotic capture of jupiter's trojan asteroids in the early solar system. *Nature*, 435(7041) :462–465.

[Moroz et al., 2004a] Moroz, L., Baratta, G., Strazzulla, G., Starukhina, L., Dotto, E., Barucci, M. A., Arnold, G., and Distefano, E. (2004a). Optical alteration of complex organics induced by ion irradiation :. 1. Laboratory experiments suggest unusual space weathering trend. *Icarus*, 170(1) :214–228.

[Moroz et al., 2004b] Moroz, L. V., Hiroi, T., Shingareva, T. V., Basilevsky, A. T., Fisenko, A. V., Semjonova, L. F., and Pieters, C. M. (2004b). Reflectance Spectra of CM2 Chondrite Mighei Irradiated with Pulsed Laser and Implications for Low-Albedo Asteroids and Martian Moons. In Mackwell, S. and Stansbery, E., editors, *Lunar and Planetary Science Conference*, Lunar and Planetary Science Conference, page 1279.

[Mustard and Hays, 1996] Mustard, J. F. and Hays, J. E. (1996). Effects of hyperfine particles on reflectance spectra from 0.3 to 25 μm. *Icarus*, 125(1) :145–163.

[Olofsson et al., 2009] Olofsson, J., Augereau, J.-C., van Dishoeck, E., Merín, B., Lahuis, F., Kessler-Silacci, J., Dullemond, C., Oliveira, I., Blake, G., Boogert, A., et al. (2009). C2d spitzer-irs spectra of disks around t tauri stars-iv. crystalline silicates. *Astronomy & Astrophysics*, 507(1) :327–345.

[Pieters, 1983] Pieters, C. M. (1983). Strength of mineral absorption features in the transmitted component of near-infrared reflected light : First results from relab. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 88(B11) :9534–9544.

[Pieters et al., 2000] Pieters, C. M., Taylor, L. A., Noble, S. K., Keller, L. P., Hapke, B., Morris, R. V., Allen, C. C., McKay, D. S., and Wnetworth, S. (2000). Space weathering on airless bodies : Resolving a mystery with lunar samples. *Meteoritics & Planetary Science*, 35(5) :1101–1107.

[Poch et al., 2020] Poch, O., Istiqomah, I., Quirico, E., Beck, P., Schmitt, B., Theulé, P., Faure, A., Hily-Blant, P., Bonal, L., Raponi, A., Ciarniello, M., Rousseau, B., Potin, S., Brissaud, O., Flandinet, L., Filacchione, G., Pommerol, A., Thomas, N., Kappel, D., Mennella, V., Moroz, L., Vinogradoff, V., Arnold, G., Erard, S., Bockelée-Morvan, D., Leyrat, C., Capaccioni, F., De Sanctis, M. C., Longobardo, A., Mancarella, F., Palomba, E., and Tosi, F. (2020). Ammonium salts are a reservoir of nitrogen on a cometary nucleus and possibly on some asteroids. *Science*, 367(6483) :aaw7462.

[Poch et al., 2016] Poch, O., Pommerol, A., Jost, B., Carrasco, N., Szopa, C., and Thomas, N. (2016). Sublimation of water ice mixed with silicates and tholins : Evolution of surface texture and reflectance spectra, with implications for comets. *Icarus*, 267 :154–173.

[Pommerol et al., 2019] Pommerol, A., Jost, B., Poch, O., Yoldi, Z., Brouet, Y., Gracia-Berná, A., Cerubini, R., Galli, A., Wurz, P., Gundlach, B., Blum, J., Carrasco, N., Szopa, C., and Thomas, N. (2019). Experimenting with Mixtures of Water Ice and Dust as Analogues for Icy Planetary Material. Recipes from the Ice Laboratory at the University of Bern. *Space Science Reviews*, 215(5) :37.

[Pommerol et al., 2009] Pommerol, A., Schmitt, B., Beck, P., and Brissaud, O. (2009). Water sorption on martian regolith analogs : Thermodynamics and near-infrared reflectance spectroscopy. *Icarus*, 204(1) :114–136.

[Pommerol et al., 2015] Pommerol, A., Thomas, N., El-Maarry, M. R., Pajola, M., Groussin, O., Auger, A.-T., Oklay, N., Fornasier, S., Feller, C., Davidsson, B., Gracia-Berná, A., Jost, B., Marschall, R., Poch, O., Barucci, M. A., Bertaux, J.-L., La Forgia, F., Keller, H. U., Kührt, E., Lowry, S. C., Mottola, S., Naletto, G., Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., Agarwal, J., A'Hearn, M. F., Bertini, I., Boudreault, S., Cremonese, G., Da Deppo, V., De Cecco, M., Debei, S., Güttler, C., Fulle, M., Gutierrez, P. J., Hviid, S. F., Ip, W.-H., Jorda, L., Knollenberg, J., Kovacs, G., Kramm, J.-R., Küppers, E., Lara, L., Lazzarin, M., Lopez Moreno, J. L., Marzari, F., Michalik, H., Preusker, F., Scholten, F., Tubiana, C., and Vincent, J.-B. (2015). OSIRIS observations of meter-sized exposures of H 2 O ice at the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko and interpretation using laboratory experiments . *Astronomy & Astrophysics*, 583 :A25.

[Potin et al., 2018] Potin, S., Brissaud, O., Beck, P., Schmitt, B., Magnard, Y., Correia, J.-J., Rabou, P., and Jocou, L. (2018). SHADOWS : a spectro-gonio radiometer for bidirectional reflectance studies of dark meteorites and terrestrial analogs : design, calibrations, and performances on challenging surfaces. *Applied Optics*, 57(28) :8279.

[Price et al., 2010] Price, M. C., Kearsley, A. T., Burchell, M. J., Hörz, F., Borg, J., Bridges, J. C., Cole, M. J., Floss, C., Graham, G., Green, S. F., Hoppe, P., Leroux, H., Marhas, K. K., Park, N., Stroud, R., Stadermann, F. J., Telisch, N., and Wozniakiewicz, P. J. (2010). Comet 81P/Wild 2 : The size distribution of finer (sub-10-μm) dust collected by the Stardust spacecraft. *Meteoritics and Planetary Science*, 45(9) :1409–1428.

[Querry, 1985] Querry, M. (1985). Optical constants, contractor report. *US Army Chemical Research, Development and Engineering Center (CRDC), Aberdeen Proving Ground, MD*, 418.

[Quirico et al., 2009] Quirico, E., Montagnac, G., Rouzaud, J. N., Bonal, L., Bourot-Denise, M., Duber, S., and Reynard, B. (2009). Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(1-2) :185–193.

[Quirico et al., 2016] Quirico, E., Moroz, L. V., Schmitt, B., Arnold, G., Faure, M., Beck, P., Bonal, L., Ciarniello, M., Capaccioni, F., Filacchione, G., Erard, S., Leyrat, C., Bockelée-Morvan, D., Zinzi, A., Palomba, E., Drossart, P., Tosi, F., Capria, M. T., De Sanctis, M. C.,

Raponi, A., Fonti, S., Mancarella, F., Orofino, V., Barucci, A., Blecka, M. I., Carlson, R., Despan, D., Faure, A., Fornasier, S., Gudipati, M. S., Longobardo, A., Markus, K., Mennella, V., Merlin, F., Piccioni, G., Rousseau, B., and Taylor, F. (2016). Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko : Insights from the VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer. *Icarus*, 272 :32–47.

[Ramsey, 2007] Ramsey, J. T. (2007). A catalogue of greco-roman comets from 500 bc to ad 400. *Journal for the History of Astronomy*, 38(2) :175–197.

[Raponi et al., 2020] Raponi, A., Ciarniello, M., Capaccioni, F., Mennella, V., Filacchione, G., Vinogradoff, V., Poch, O., Beck, P., Quirico, E., De Sanctis, M. C., Moroz, L. V., Kappel, D., Erard, S., Bockelée-Morvan, D., Longobardo, A., Tosi, F., Palomba, E., Combe, J. P., Rousseau, B., Arnold, G., Carlson, R. W., Pommerol, A., Pilorget, C., Fornasier, S., Bellucci, G., Barucci, A., Mancarella, F., Formisano, M., Rinaldi, G., Istiqomah, I., and Leyrat, C. (2020). Infrared detection of aliphatic organics on a cometary nucleus. *Nature Astronomy*, 4 :500–505.

[Raymond et al., 2009] Raymond, S. N., O'Brien, D. P., Morbidelli, A., and Kaib, N. A. (2009). Building the terrestrial planets : Constrained accretion in the inner solar system. *Icarus*, 203(2) :644–662.

[Riedler et al., 2007] Riedler, W., Torkar, K., Jeszenszky, H., Romstedt, J., Alleyne, H. S. C., Arends, H., Barth, W., Biezen, J. V., Butler, B., Ehrenfreund, P., Fehringer, M., Fremuth, G., Gavira, J., Havnes, O., Jessberger, E. K., Kassing, R., Klöck, W., Koeberl, C., Levasseur-Regourd, A. C., Maurette, M., Rüdenauer, F., Schmidt, R., Stangl, G., Steller, M., and Weber, I. (2007). MIDAS - The micro-imaging dust analysis system for the Rosetta mission. *Space Science Reviews*, 128(1-4) :869–904.

[Rivkin and DeMeo, 2019] Rivkin, A. S. and DeMeo, F. E. (2019). How many hydrated neos are there ? *Journal of Geophysical Research : Planets*, 124(1) :128–142.

[Rousseau et al., 2018] Rousseau, B., Érard, S., Beck, P., Quirico, E., Schmitt, B., Brissaud, O., Montes-Hernandez, G., Capaccioni, F., Filacchione, G., Bockelée-Morvan, D., Leyrat, C., Ciarniello, M., Raponi, A., Kappel, D., Arnold, G., Moroz, L. V., Palomba, E., and Tosi, F. (2018). Laboratory simulations of the Vis-NIR spectra of comet 67P using sub-µm sized cosmochemical analogues. *Icarus*, 306 :306–318.

[Ruesch et al., 2016] Ruesch, O., Platz, T., Schenk, P., McFadden, L., Castillo-Rogez, J., Quick, L., Byrne, S., Preusker, F., O'Brien, D., Schmedemann, N., et al. (2016). Cryovolcanism on ceres. *Science*, 353(6303).

[Salisbury and Eastes, 1985] Salisbury, J. W. and Eastes, J. W. (1985). The effect of particle size and porosity on spectral contrast in the mid-infrared. *Icarus*, 64(3) :586 – 588.

[Salisbury and Wald, 1992] Salisbury, J. W. and Wald, A. (1992). The role of volume scattering in reducing spectral contrast of reststrahlen bands in spectra of powdered minerals. *Icarus*, 96(1) :121–128.

[Sasselov and Lecar, 2000] Sasselov, D. and Lecar, M. (2000). On the snow line in dusty protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal*, 528(2) :995.

[Schröder et al., 2021] Schröder, S. E., Poch, O., Ferrari, M., De Angelis, S., Sultana, R., Potin, S. M., Beck, P., De Sanctis, M. C., and Schmitt, B. (2021). Dwarf planet (1) ceres surface bluing due to high porosity resulting from sublimation. *Nature Communications*, 12(1) :1–9.

[Souchon et al., 2011] Souchon, A., Pinet, P., Chevrel, S., Daydou, Y., Baratoux, D., Kurita, K., Shepard, M., and Helfenstein, P. (2011). An experimental study of hapke's modeling of natural granular surface samples. *Icarus*, 215(1) :313–331.

[Stephan et al., 2017] Stephan, K., Jaumann, R., Krohn, K., Schmedemann, N., Zambon, F., Tosi, F., Carrozzo, F. G., McFadden, L., Otto, K., De Sanctis, M. C., et al. (2017). An investigation of the bluish material on ceres. *Geophysical Research Letters*, 44(4) :1660–1668.

[Stephen Saunders et al., 1986] Stephen Saunders, R., Fanale, F. P., Parker, T. J., Stephens, J. B., and Sutton, S. (1986). Properties of filamentary sublimation residues from dispersions of clay in ice. *Icarus*, 66(1) :94–104.

[Stephenson, 1986] Stephenson, F. R. (1986). Astronomical records from ancient babylon. *Endeavour*, 10(2) :90–96.

[Stern and Colwell, 1997] Stern, S. A. and Colwell, J. E. (1997). Collisional erosion in the primordial edgeworth-kuiper belt and the generation of the 30-50 au kuiper gap. *The Astrophysical Journal*, 490(2) :879.

[Strutt, 1871] Strutt, J. W. (1871). On the Light from the Sky, its Polarization and Colour. *Scientific Papers*, 5982(May) :87–103.

[Sumlin et al., 2018] Sumlin, B. J., Heinson, W. R., and Chakrabarty, R. K. (2018). Retrieving the aerosol complex refractive index using pymiescatt : A mie computational package with visualization capabilities. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 205 :127–134.

[Szopa et al., 2006] Szopa, C., Cernogora, G., Boufendi, L., Correia, J. J., and Coll, P. (2006). PAMPRE : A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study. *Planetary and Space Science*, 54(4) :394–404.

[Takir and Emery, 2012] Takir, D. and Emery, J. P. (2012). Outer Main Belt asteroids : Identification and distribution of four 3-μm spectral groups. *Icarus*, 219(2) :641–654.

[Takir et al., 2020] Takir, D., Kareta, T., Emery, J. P., Hanuš, J., Reddy, V., Howell, E. S., Rivkin, A. S., and Arai, T. (2020). Near-infrared observations of active asteroid (3200) phaethon reveal no evidence for hydration. *Nature communications*, 11(1) :1–7.

[Takir et al., 2018] Takir, D., Reddy, V., Hanus, J., Arai, T., Lauretta, D., Kareta, T., Howell, E., Emery, J., and McGraw, L. (2018). 3-μm spectroscopy of asteroid (3200) phaethon : Implications for b-asteroids. In *Lunar and Planetary Science Conference*, number 2083, page 2624.

[Taylor et al., 2000] Taylor, L., Morris, R., Keller, L., Pieters, C., Pachen, A., Taylor, D., Wentworth, S., and McKay, D. (2000). Major contributions to spectral reflectance opacity by non-agglutinitic, surface-correlated nanophase iron. In *Proc. Lunar Plane. Sci. Conf*, page 1842.

[Taylor et al., 2001] Taylor, L. A., Pieters, C. M., Keller, L. P., Morris, R. V., and McKay, D. S. (2001). Lunar mare soils : Space weathering and the major effects of surface-correlated nanophase fe. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 106(E11) :27985–27999.

[Tedesco et al., 2002a] Tedesco, E. F., Noah, P. V., Noah, M., and Price, S. D. (2002a). The supplemental iras minor planet survey. *The Astronomical Journal*, 123(2) :1056.

[Tedesco et al., 2002b] Tedesco, E. F., Noah, P. V., Noah, M., and Price, S. D. (2002b). The supplemental iras minor planet survey. *The Astronomical Journal*, 123(2) :1056.

[Thomas et al., 2015] Thomas, N., Davidsson, B., El-Maarry, M. R., Fornasier, S., Giacomini, L., Gracia-Berná, A. G., Hviid, S. F., Ip, W. H., Jorda, L., Keller, H. U., Knollenberg, J., Kührt, E., La Forgia, F., Lai, I. L., Liao, Y., Marschall, R., Massironi, M., Mottola, S., Pajola, M., Poch, O., Pommerol, A., Preusker, F., Scholten, F., Su, C. C., Wu, J. S., Vincent, J. B., Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., A'Hearn, M. F., Barucci, M. A., Bertaux, J. L., Bertini, I., Cremonese, G., Da Deppo, V., Debei, S., de Cecco, M., Fulle, M., Groussin, O., Gutierrez, P. J., Kramm, J. R., Küppers, M., Lara,

L. M., Lazzarin, M., Lopez Moreno, J. J., Marzari, F., Michalik, H., Naletto, G., Agarwal, J., Güttler, C., Oklay, N., and Tubiana, C. (2015). Redistribution of particles across the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Astronomy and Astrophysics*, 583 :A17.

[Thompson et al., 2019] Thompson, M., Loeffler, M., Morris, R., Keller, L., and Christoffersen, R. (2019). Spectral and chemical effects of simulated space weathering of the murchison cm2 carbonaceous chondrite. *Icarus*, 319 :499–511.

[Tsiganis et al., 2005] Tsiganis, K., Gomes, R., Morbidelli, A., and Levison, H. F. (2005). Origin of the orbital architecture of the giant planets of the solar system. *Nature*, 435(7041) :459–461.

[van de Hulst, 1957] van de Hulst, H. C. (1957). *Light Scattering by Small Particles*.

[Vernazza and Beck, 2016] Vernazza, P. and Beck, P. (2016). Composition of solar system small bodies.

[Vernazza et al., 2010] Vernazza, P., Carry, B., Emery, J., Hora, J., Cruikshank, D., Binzel, R., Jackson, J., Helbert, J., and Maturilli, A. (2010). Mid-infrared spectral variability for compositionally similar asteroids : Implications for asteroid particle size distributions. *Icarus*, 207(2) :800–809.

[Vernazza et al., 2012] Vernazza, P., Delbo, M., King, P. L., Izawa, M. R. M., Olofsson, J., Lamy, P., Cipriani, F., Binzel, R. P., Marchis, F., Merín, B., and Tamanai, A. (2012). High surface porosity as the origin of emissivity features in asteroid spectra. *Icarus*, 221(2) :1162–1172.

[Veverka et al., 1999] Veverka, J., Thomas, P., Harch, A., Clark, B., Bell III, J., Carcich, B., Joseph, J., Murchie, S., Izenberg, N., Chapman, C., et al. (1999). Near encounter with asteroid 253 mathilde : overview. *Icarus*, 140(1) :3–16.

[Walsh et al., 2011] Walsh, K., Morbidelli, A., Raymond, S., O'Brien, D., and Mandell, A. (2011). Sculpting of the inner solar system by gas-driven orbital migration of jupiter. *Nature*, 475 :206–209.

[Wang et al., 2016] Wang, X., Schwan, J., Hsu, H.-W., Grün, E., and Horányi, M. (2016). Dust charging and transport on airless planetary bodies. *Geophysical Research Letters*, 43(12) :6103–6110.

[Weidenschilling, 1977] Weidenschilling, S. (1977). Aerodynamics of solid bodies in the solar nebula. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 180(2) :57–70.

[Wooden et al., 2004] Wooden, D. H., Woodward, C. E., and Harker, D. E. (2004). Discovery of Crystalline Silicates in Comet C/2001 Q4 (NEAT). *The Astrophysical Journal*, 612(1) :L77–L80.

[Wurm et al., 2005] Wurm, G., Paraskov, G., and Krauss, O. (2005). Growth of planetesimals by impacts at 25 m/s. *Icarus*, 178(1) :253–263.

[Yang et al., 2009] Yang, B., Jewitt, D., and Bus, S. J. (2009). Comet 17p/holmes in outburst : the near infrared spectrum. *The Astronomical Journal*, 137(5) :4538.

[Yoke and Ping-Yü, 1962] Yoke, H. P. and Ping-Yü, H. (1962). Ancient and mediaeval observations of comets and novae in chinese sources. *Vistas in astronomy*, 5 :127–225.

[Yu et al., 2019] Yu, L. L., Ip, W. H., and Spohn, T. (2019). What mechanisms dominate the activity of geminid parent (3200) phaethon ? *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 482(3) :4243–4252.

[Zeidler et al., 2011] Zeidler, S., Posch, T., Mutschke, H., Richter, H., and Wehrhan, O. (2011). Near-infrared absorption properties of oxygen-rich stardust analogs-the influence of coloring metal ions. *Astronomy & Astrophysics*, 526 :A68.

[Zolensky et al., 2006] Zolensky, M., Zega, T. J., Yano, H., Wirick, S., Westphal, A. J., Weisberg, M. K., Weber, I., Warren, J. L., Velbel, M. A., Tsuchiyama, A., Tsou, P., Toppani, A., Tomioka,

N., Tomeoka, K., Telisch, N., Taheri, M., Susini, J., Stroud, R., Stephan, T., Stadermann, F. J., Snead, C. J., Simon, S. B., Simionovici, A., See, T. H., Robert, F., Rietmeijer, F. J., Rao, W., Perronnet, M. C., Papanastassiou, D. A., Okudaira, K., Ohsumi, K., Ohnishi, I., Nakamura-Messenger, K., Nakamura, T., Mostefaoui, S., Mikouchi, T., Meibom, A., Matrajt, G., Marcus, M. A., Leroux, H., Lemelle, L., Le, L., Lanzirotti, A., Langenhorst, F., Krot, A. N., Keller, L. P., Kearsley, A. T., Joswiak, D., Jacob, D., Ishii, H., Harvey, R., Hagiya, K., Grossman, L., Grossman, J. H., Graham, G. A., Gounelle, M., Gillet, P., Genge, M. J., Flynn, G., Ferroir, T., Fallon, S., Ebel, D. S., Dai, Z. R., Cordier, P., Clark, B., Chi, M., Butterworth, A. L., Brownlee, D. E., Bridges, J. C., Brennan, S., Brearley, A., Bradley, J. P., Bleuet, P., Bland, P. A., and Bastien, R. (2006). Mineralogy and petrology of comet 81P/wild 2 nucleus samples. *Science*, 314(5806) :1735–1739.

Annexe A

Articles publiés dans des revues à comité de lecture

Cette annexe regroupe les articles publiés sur le travail effectué pendant ces trois années de thèse.

Icarus 357 (2021) 114141

Contents lists available at ScienceDirect

Icarus

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

Visible and near-infrared reflectance of hyperfine and hyperporous particulate surfaces

R. Sultana [a,*], O. Poch [a], P. Beck [a,b], B. Schmitt [a], E. Quirico [a]

[a] Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, Grenoble, France
[b] Institut Universitaire de France, Paris, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Laboratory simulation
Dust
Small bodies
Vis-NIR spectroscopy
Radiative transfer

ABSTRACT

The composition of Solar System surfaces can be inferred through reflectance and emission spectroscopy, by comparing these observations to laboratory measurements and radiative transfer models. While several populations of objects appear to be covered by sub-micrometre sized particles (D < 1 μm) (referred to as hyperfine), there are limited studies on reflectance and emission of particulate surfaces composed of particles smaller than the visible and infrared wavelengths. We have undertaken an effort to determine the reflectance of hyperfine particulate surfaces in conjunction with high-porosity, in order to simulate the physical state of cometary surfaces and their related asteroids (P- and D-types). In this work, we present a technique developed to produce hyperfine particles of astrophysical relevant materials (silicates, sulphides, macromolecular organics). This technique is used to prepare hyperfine powders that were measured in reflectance in the 0.4–2.6 μm range. These powders were then included in water ice particles, sublimated under vacuum, in order to produce a hyperporous sample of hyperfine material (refers as to sublimation residue). When grinded below one micrometre, the four materials studied (olivine, smectite, pyroxene and amorphous silica), show strong decrease of their absorption features together with a blueing of the spectra. This "small grain degeneracy" implies that surfaces covered by hyperfine grains should show only shallow absorption features if any (in the case of moderately absorbing particles as studied here). These two effects, decrease of band depth and spectral blueing, appear magnified when the grains are incorporated in the hyperporous residue. We interpret the distinct behaviour between hyperporous and more compact surfaces by the distancing of individual grains and a decrease in the size of the elemental scatterers. This work implies that hyperfine grains are unabundant at the surfaces of S- or V-type asteroids, and that the blue nature of B-type may be related to a physical effect rather than a compositional effect.

1. Introduction

The Solar System hosts a population of small objects (D < 1000 km) of which only an extreme minority has been visited by spacecrafts. These objects, referred to as the small bodies population, are diverse in terms of composition and geological history. While some bodies appear to have experienced heating or full differentiation (for instance 4-Vesta and its vestoids (Drake, 2001), others appear to be more primitive in nature (Vernazza and Beck, 2016). Comets, being rich in volatiles and "super-volatiles", are usually considered as the most primitive, meaning that they have been the least processed since their formation in early stages of the Solar System. Small bodies can be classified according to their mechanical dynamic (i.e. non-exhaustively Near-Earth-Asteroids, Main-Belt Asteroids, Jupiter Trojans, long and short-period comets) or to their surface optical properties. Surface mineralogy can be estimated by means of ground-based observation of reflected sunlight spectra (for the largest objects only). Because only some of the compounds making up the surface can produce absorption in the spectral range covered by these passive reflectance spectra, the determined mineralogy is strongly biased.

In order to have a more robust estimate of the composition a widely used approach has been to compare reflectance spectra of meteorites (extra-terrestrial rocks by definition) to those observed on small bodies. This approach has been validated in the case of the S-type / ordinary chondrites connection by the Hayabusa mission (Nakamura et al., 2011; Nakashima et al., 2013; Tsuchiyama et al., 2014; Yurimoto et al., 2011). However, this approach requires that pieces from the surface of small bodies can be found within the suite of available extra-terrestrial

* Corresponding author.
E-mail address: robin.sultana@univ-grenoble-alpes.fr (R. Sultana).

https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.114141
Received 7 July 2020; Received in revised form 30 September 2020; Accepted 1 October 2020
Available online 5 October 2020
0019-1035/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

materials. In the case of the most primitive small bodies, the surface material is expected to be brittle and fine-grained (< 1 μm), and its survival while crossing the Earth's atmosphere is a challenge. The meteorite approach can be applied to asteroid surfaces covered by rocks but is not applicable to surfaces covered by fragile fine-grained material.

There are numerous indications that the surface of comets and primitive asteroids (P- and D-type Vernazza and Beck, 2016) is covered by porous dust particles made of individual grains with sizes smaller than visible wavelength (Emery et al., 2006). If the dust from which these bodies has been inherited from the interstellar medium with no further evolution in the proto-solar disk, it should consist in sub-micrometric-sized grains according to the observed interstellar extinction (Gail and Hoppe, 2010). Inter-planetary dust particles (IDPs) collected on Earth, which may come from comets or C-, P- and D-types asteroids (Vernazza et al., 2015), are made by agglomeration of individual sub-micrometric grains (Rietmeijer, 1993) with macro-porosity ranging from 4 to 96%.

Moreover, cometary dust particles collected in situ by the Stardust (from comet 81P/Wild 2) and Rosetta (from comet 67P) space missions are made of hierarchical agglomerates of subunits having sizes down to hundreds of nanometres and probably even smaller, as measured by the Micro-Imaging Dust Analysis System (MIDAS) instrument (Riedler et al., 2007) on board Rosetta (Bentley et al., 2016; Levasseur-Regourd et al., 2018; Mannel et al., 2019; Mannel et al., 2016; Price et al., 2010). This hierarchical structure leads to different morphologies of the agglomerates ranging from compact (porosity <10%) to porous (10–95%) or fluffy (> 95%) particles (Güttler et al., 2019). Highly porous cometary dust particles may contribute to the porosity of the surface and of the interior of the nucleus estimated from 60 to 80% by the Comet Nucleus Sounding Experiment by Radiowave Transmission (CONSERT) radar on comet 67P (Herique et al., 2016; Kofman et al., 2015). Besides comets, the mid-infrared emission spectra, thermal inertia and radar albedo of C and D-type asteroids are all consistent with the surface of these objects being highly porous (Emery et al., 2006; Vernazza et al., 2012) .

Reflectance spectra of the surface of comet 67P measured from 0.2 to 5.1 μm by the Visual InfraRed Thermal Imaging Spectrometer (VIRTIS) (Coradini et al., 2007) on board Rosetta revealed a geometric albedo of about 6% at 0.55 μm (Ciarniello et al., 2015), a moderate red slope and an absorption band with low contrast around 3.2 μm (Capaccioni et al., 2015). Although the absorption band has been attributed to the presence of ammonium salt at the surface of the comet (Poch et al., 2020), the spectral slope and albedo remain largely unexplained (Rousseau et al., 2018).

In order to understand the spectral characteristics of these objects and correctly constrain their composition (identify their constituents and quantify their relative abundance) it is necessary to be able to separate the effects due to grain size and porosity from those due to composition. This is a general concern of surface remote sensing, but it is particularly important for the Vis-NIR reflectance spectroscopy of primitive small bodies, given their very peculiar surface texture. To this aim, it is thus crucial to understand how light propagates within a porous surface medium constituted of sub-micrometric grains: How do sub-micrometric grain size and porosity influence the spectral reflectance of a given material?

The influence of grain size on reflectance spectra has been extensively studied (Adams and Filice, 1967; Cooper and Mustard, 1999; Hunt and Vincent, 1968; Le Bras and Erard, 2003; Lyon, 1963; Mustard and Hays, 1997; Pieters, 1983; Salisbury and Eastes, 1985; Salisbury and Wald, 1992; Serventi and Carli, 2017). Several of these studies highlight the fact that the finest grains have dominant effects on the reflectance spectra of mixtures composed of various grain sizes (Pieters, 1983; Pieters et al., 1993), but only very few studies have addressed the influence of grains smaller than the wavelength on Vis-NIR reflectance spectra (Cooper and Mustard, 1999; Mustard and Hays, 1997). Mustard and Hays (1997) measured the reflectance spectra from 0.3 to 25 μm of several grain size separates of olivine and quartz, having mean grain sizes from about 21 ± 5 μm down to 3 ± 1 μm. Cooper and Mustard (1999) performed a similar work using samples of montmorillonite clay and a palagonitic soil. As grain size decreased, they observed a strong decrease of the absorption band depth (also called band strength, or spectral contrast) for all samples, attributed to a relative increase of scattering versus absorption. A drop of the level of reflectance for the finest grains (<λ) was also noted. However, both studies focused on the influence of micrometric dust at the surface of Mars and did not address the influence of sub-micrometric-sized grains found on small bodies. In an effort to understand the low reflectance and the spectral slope of comet 67P surface, Rousseau et al. (2018) produced sub-micrometric grains of silicate, coal and iron sulphide as cometary analogue materials. The reflectance spectra of these constituents revealed that when the grain size decreases down to the sub-micrometre range, silicate and coal remained bright whereas iron sulphide darkened. Theoretically, isolated absorbing grains smaller than λ/π should absorb much more than they scatter to the point we can approximate them as absorbers only (Hapke, 2012), so the overall reflectance should decrease. Rousseau et al. (2018) explained this discrepancy observed for silicate and coal by more agglomeration of these grains compared to those made of iron sulphide. In mixtures, they found that the darkest constituent (iron sulphide) dominates the spectra and the way the constituents are mixed together can affect the spectra as much as particle size.

The influence of a high surface porosity on reflectance spectra has been even less studied. Conel, 1969, Salisbury and Eastes, 1985 and Salisbury and Wald, 1992 reported a loss of spectral contrast of the fundamental molecular vibration bands (also called reststrahlen bands) when fine grains are sifted to form a porous surface, compared to when the same grains are packed, forming a denser surface. To explain these observations, Salisbury and Wald, 1992 proposed that when hyperfine grains are packed next to each other, they scatter in phase, producing a coherent interference (coherent scattering), like a larger grain. Conversely, when they are separated by distances of the order of the wavelength (when porosity increases), they scatter out of phase as individual grains, incoherently (incoherent scattering), leading to a decrease of the spectral contrast (Salisbury and Wald, 1992; Feynman, 1964). This could also explain the observation by Poch et al. (2016) of the quasi-absence of absorption bands in the Vis-NIR reflectance spectrum of a surface made of smectite phyllosilicate having a porosity larger than 90% that was obtained from the sublimation of a mixture of water ice and smectite. Sublimation of icy-dust mixtures is a process occurring on the surfaces of comets (Pommerol et al., 2015) and on some asteroids (Hsieh, 2020), which can generate high surface porosity. However, to date there is no systematic measurement of the influence of porosity on the Vis-NIR reflectance spectra of hyperfine grains made of various materials representative of small bodies.

In the present study, we aim at improving the knowledge of how the Vis-NIR radiative transfer takes place inside hyperfine and hyperporous particulate surfaces, with the final goal to test and improve numerical radiative transfer models and provide better constraints on the composition of comets and related asteroids. To this aim, building upon the previous works from Rousseau et al. (2018) and Poch et al. (2016), we have developed experimental protocols to produce powders made of sub-micrometre-sized grains and to generate highly porous surfaces made of these hyperfine grains, reproducing the fluffy microstructure of aggregates observed in cometary dust. We then measured the Vis-NIR reflectance spectra (from 0.6 to 4.0 μm) of these samples, revealing the relative influences of grain size and porosity.

The dust covering the surfaces of comets and related asteroids appears to be mostly made of anhydrous silicates, organic matter, and opaque minerals, the latter being the most probable responsible for their low albedo from the visible to the infrared wavelengths (Quirico et al., 2016; Rousseau et al., 2018). As Rousseau et al. (2018) showed, the spectral reflectance of mixtures of these constituents is controlled by a multitude of parameters (mixing modalities, etc.) whose effects are difficult to disentangle. So, in order to improve our understanding of the

radiative transfer in hyperfine and hyperporous particulate surfaces, it appears necessary to perform a systematic study of the scattering properties of each constituent taken separately, before studying mixtures.

Therefore, this first study focuses only on relatively bright silicates like olivine, pyroxene, quartz and smectite. On comet 67P, anhydrous mafic silicates are the main constituents of the mineral phase, which could represent about 55 wt% of the dust (Bardyn et al., 2017). In future studies, we will address the cases of opaque constituents and mixtures, following the same methods presented here.

This manuscript is organised as follow. In section 2, the experimental protocols enabling the production of hyperfine and hyperporous surfaces are detailed (grinding, sieving, size distribution, sublimation of ice-dust mixtures) and the methods to measure the reflectance spectra are presented. Section 3 presents the reflectance spectra measured for large-grained materials (3.1), hyperfine and compact samples (3.2) and finally hyperfine and hyperporous samples (3.3). In section 4, we discuss the effects of grain size (4.1) and porosity (4.2) on the spectra, and their implications for the interpretation of cometary and asteroid observations (4.3). Finally, section 5 summarizes the main results and findings.

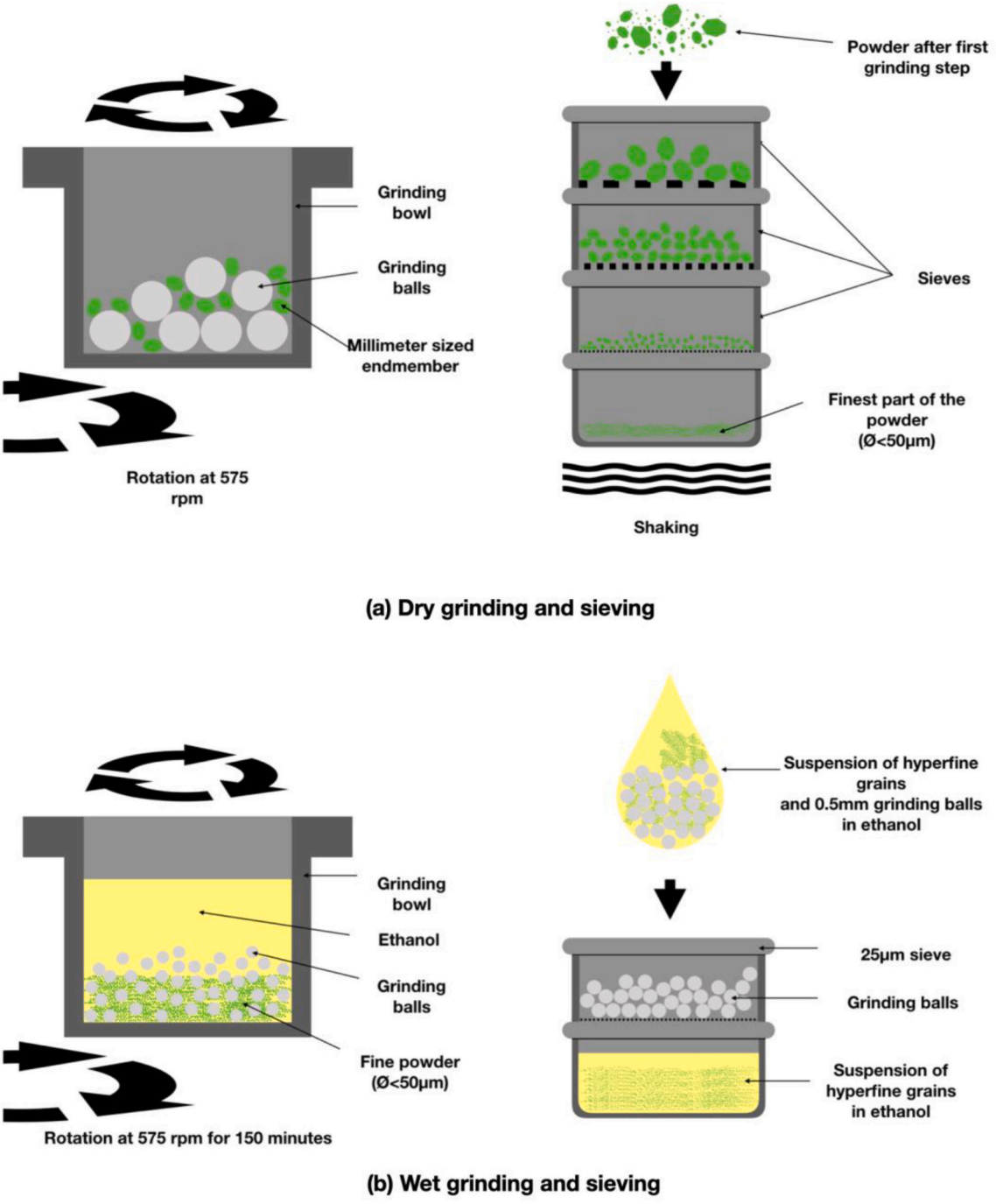

Fig. 1. Diagram of the grinding and sieving steps necessary to prepare hyperfine (sub-micrometre sized) grains from millimetre-sized materials: (a) the first dry grindings and sieving steps to get fine powder smaller than 50 µm starting from millimetre-sized material, and (b) the wet grinding and sieving steps to get hyperfine (< 1 µm) powder from the powder smaller than 50 µm.

2. Methods

2.1. Sample preparation

2.1.1. Samples

Stardust collected particles, Interplanetary Dust Particles (IDPs), micrometeorites that are supposed to be of cometary origin, as well as ground and satellite observations are all consistent with the presence of Mg-rich silicates and pyroxenes in cometary dust (Crovisier, 1996; Dobrică et al., 2012; Engrand et al., 2016; Zolensky et al., 2006).

Therefore, we chose to use a Mg-rich olivine and a pyroxene for the preparation of our samples. The Mg-rich olivine is a forsterite ($Fo = \frac{[Mg]}{[Mg]+[Fe]} \geq 94$) purchased from Donghai Pellocci Crystal Products, China. X-ray diffraction (XRD) measurements indicate trace amount of quartz (Supplementary Fig. 8). The pyroxene sample comes from a mine in Brazil (Britt et al., 2019). XRD measurements indicate it contains enstatite (~44%) and diopside (~11%), but also a non-negligible fraction of talc (~27%) and plagioclase (9%) (Supplementary Fig. 8). We also studied a natural rock sample collected, containing mainly smectite (or illite-smectite), but also feldspar and quartz as measured by XRD (Supplementary Fig. 8). We chose to study this smectite-rich rock because its reflectance spectrum presents deep absorption bands due to smectite in the studied spectral range, so this sample can serve as a test to observe the spectral changes with decreasing size of grains and increasing porosity. Finally, we also used a sample of synthetic quartz spheres. We chose to include quartz in this study because unlike olivine, pyroxene and the smectite-rich it presents relatively few absorption bands in the Vis-NIR, enabling to study more precisely the effect of grain size on the spectral slope and the level of reflectance of the continuum. XRD measurements revealed that this quartz is almost entirely amorphous, we will thus refer to this sample as silica (Supplementary Fig. 8).

2.1.2. Preparation of hyperfine grains

2.1.2.1. Grindings. To explore light propagation in cometary surfaces composed of sub-micrometre sized grains, we established a specific grinding protocol to obtain sub-micrometre sized powders from raw material of several millimetres. This new protocol results from the optimization of the one presented in Rousseau et al. (2018).

Each mineral sample is successively dry- and wet-ground several times using a Planetary Grinder Retsch© PM100, as schematized in Fig. 1. Grinding is achieved by using zirconium oxide (ZrO_2) balls, of progressively decreasing sizes. It has been observed that the balls have to be at least three time larger than the grains in order to transfer enough energy to crush the materials. Usually for the first grinding, 15 mL of the raw material is put into the bowl with the 15 mm diameter balls of ZrO_2 for 20 min of dry-grinding. The obtained powder is then passed through sieves of 400, 200, 100, and 50 μm. The fraction of the powder smaller than 50 μm is stored for the last step of the grinding protocol. The fractions of the powder larger than 50 μm is then dry-grinded again with smaller balls (2 mm) until we obtain at least 15 mL of grains finer than 50 μm, which are necessary for the next steps. The powder smaller than 50 μm is then wet-grinded using ultra-pure ethanol and balls of 500 μm for 150 min. Ethanol is used to maintain the grains in suspension and improves the efficiency of grinding. To establish and validate the protocol, the mixture in the grinding reactor was recovered, and the size of the grains measured, at different grinding times to determine the optimum time of grinding in order to obtain hyperfine grains. This optimum time depends on the hardness of the mineral sample. Soft samples such as the smectite-rich mineral mixture which, in our case, contains a lot of smectite, shows a significant amount of hyperfine grains after only 20 min of colloidal grinding. The silica that we use presents a medium hardness, and it becomes hyperfine after around 40 min of colloidal grinding. Olivine on the contrary is harder to grind down to sub-micrometre size, and 150 min of colloidal grinding were required to obtain a majority of grains smaller than 1 μm, as shown in Table 1.

After the grinding, the mixture "balls + ethanol + powder" is sieved through mesh of 25 μm to separate the powder from the balls and to eliminate big grains (> 25 μm) that could have escaped fragmentation. Note that grains of a few micrometres are present in the final powder, but they represent a minority of the total number of grains (less than 1%; see Fig. 4 and figures in Supplementary Materials). Also note that sieving the powder with ethanol optimize the recovery of the sample compared to a dry sieving. The final powder recovery was first achieved by evaporating ethanol under a fume hood or in a stove. This procedure is however time consuming and inappropriate for samples that are easily oxidized. We then turned to another way which consists in a centrifugation of the colloidal solution at 2000 rpm. The mud-like residue was then dried in a cold evaporator, under primary vacuum. The dried powder was then recovered by scratching the tubes and stored in a desiccator.

2.1.2.2. Measurements of the grain size distribution. Grain size distribution has been determined by performing Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging. SEM images were obtained in Grenoble at the Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) using a SEM Zeiss Ultra 55. Fig. 2a shows SEM images of the olivine grains.

Particle size determination is made by hand-counting and contouring particles using ImageJ software (Fig. 2b). To have a good statistic of grain size distribution, we analysed at least 1000 grains on each SEM image. Size is estimated by fitting an ellipse to each particle contoured shape and the semi-major axis of the fitted ellipse is kept as the particle size. The fit is made by adjusting the area, the centre and the orientation of the ellipse on the selection (contoured shape of the grain), as seen. When the grains have a complex shape, as seen on the right of the image of Fig. 2b, the fit can underestimate the real size of the grain. This method presents the advantage to quantify the projected 2D area of the grain, which can be used as a cross section for modelling purpose.

To count and measure each grain on SEM images, grains must be well dispersed and isolated and not forming aggregates on the sample holder. Dispersing grains on the surface of the SEM sample holder also prevents from biases due to overlapping grains that can hide the smallest ones and thus increase the mean value of particle diameter in the grain size distribution. To this aim, a tiny spatula of the powder has been put in 5 mL ethanol and agitated by ultrasonication to destroy the aggregates using a Hielscher 200Ht ultrasonic unit equipped with a 7 mm diameter sonotrode. A small drop of the mixture was then deposited on the SEM sample holder. Grain size distributions determined for several grinding times and samples are available in Appendix; all mean values and largest size observed for these samples are presented in the Table 2. With increasing grinding time, all these samples are showing a diminution of their mean grain size, and more importantly a reduction of their maximum grain size.

As shown on Fig. 2c, the mean value of the particle size distribution is about 0.69 ± 0.47 μm for olivine. This size is well within the range of the

Table 1
Grain size after colloidal grinding as a function of grinding time. All the size distributions are available in the Supplementary Materials. * Because of their disk shape, the presented value corresponds to a disk diameter, but it does not take in account of the thickness of the grains.

	Mean grain size (μm) | Largest size (μm)			
Wet Grinding time (min)	20	40	60	150
Olivine	1.47±1.61| 16.59	1.53±1.51| 11.59	0.69±0.71| 4.48	0.69±0.47| 4.67
Pyroxene	–	–	–	0.41 ± 0.17| 2.28
Silica	1.50±0.63| 4.87	0.54±0.46| 2.08	0.32±0.35| 2.39	–
Smectite-rich	–	–	–	0.18|1.15 *

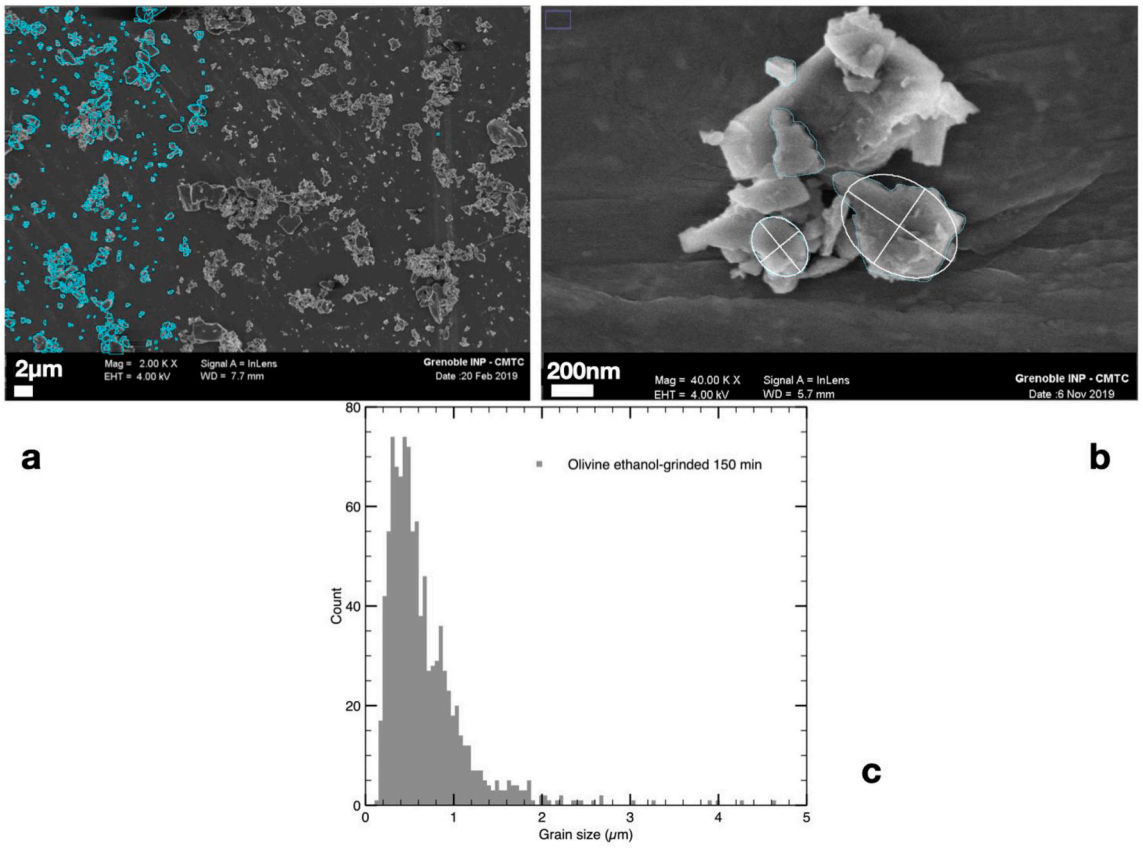

Fig. 2. Determination of the grain size distribution: (a) Scanning Electron Microscopy (SEM) image of olivine grains after 150 min wet-grinding. Part of these grains were counted, contoured by hand, and ellipses were fitted to their contours to estimate their size. The blue lines represent the contours of the grains that have already been contoured and counted; this image was intentionally made during the counting to show the method and the raw SEM image. (b) SEM image of a small aggregate. This is an example of the method used to obtain estimation of the grain size. Ellipse area are adjusted using a least-squared method on the contoured shape of grains. (c) Size distribution of olivine grains, hand-counted from the SEM image, as a function of the major axis of the fitted ellipse. The mean size of this distribution is ~0.4 µm, showing the validity of the grinding protocol. The size distributions of the other mineral samples and those measured to validate this grinding protocol are available in Supplementary Materials. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

measurements made by MIDAS/Rosetta instrument (Bentley et al., 2016; Mannel et al., 2019; Mannel et al., 2016) where grains sizes lie between 0.1 and 4 µm.

2.1.3. *Preparation of hyperporous surfaces: Sublimation residues*

Several laboratory experiments performed since the 70s have shown that when water ice mixed with impurities sublimates under cometary-like conditions (10^{-5}–10^{-6} mbar and 180–240 K) solid ice-free structures are formed after sublimation. These structures, called "sublimation residues", can exhibit high porosities up to about 90% (Dobrovolski and Kajmakov, 1977; Poch et al., 2016; Saunders et al., 1986, Pommerol et al., 2019). In the present study, we produced hyperporous granular surfaces following the same experimental protocol described in Poch et al. (2016) and summarized below.

We only used the smallest grain separates, i.e. the hyperfine grains, to produce the porous surfaces mainly because these grains are more representative of those present on primitive small bodies. The production of the hyperporous surfaces was done in two steps.

The first step was the production of ice particles containing the grains, using the Setup for Production of Icy Planetary Analogues - B (SPIPA-B) detailed in Pommerol et al. (2019). The powder made of sub-micrometre-sized grains was poured into a beaker of ultra-pure liquid water and this suspension was agitated using ultrasound, to prevent formation of aggregates and sedimentation of grains.

Then, the suspension was pumped using a peristaltic pump and nebulised into a bowl filled with liquid nitrogen. As the droplets of water containing grains encounter liquid nitrogen, they froze immediately, so that grains were trapped inside the ice, forming veins between ice crystals (Poch et al., 2016).

Once the beaker was empty, the bowl containing ice and liquid nitrogen was left to evaporate in the fridge at 250 K until all the liquid nitrogen was gone. When this dirty ice was free of liquid nitrogen, it was sieved using a 400-µm sieve over a sample holder to gently depose the ice without pressing or compacting it. This cylindrical sample holder in aluminium was 5 cm in diameter and 2 cm deep.

The second step was the sublimation of the ice and the consecutive formation of the sublimation residue. The sample holder was transferred in the Carbon-IR vacuum chamber (Grisolle et al., 2014). Inside this vacuum chamber, the cell and the sample were maintained at a temperature of 173 K and under a pressure of 10^{-6} mbar, so that the water ice could slowly sublimate. This chamber, closed by a sapphire window and coupled to a spectro-gonio-radiometer, enabled in situ measurements of reflectance spectra of the sample during the whole process which lasts about 100 h.

After complete sublimation of the water ice, only a porous and fragile residue, the so-called sublimation residue, remained inside the sample holder. At this stage, the sample holder was removed from the cold vacuum chamber and allowed to warm slowly to ambient temperature in a dry container filled with dinitrogen. Fragments of the sublimation residue were carefully collected and stored in a desiccator for further measurements.

Table 2
Table reporting the values measured for the band depths, the slopes and the reflectance of NIR continuum of all samples.

	Relative band depths (%)		Relative spectral slopes (%. 100 nm^{-1})	Reflectance factor
Olivine	*at 1.0 μm*		*from 1.74 to 2.2 μm*	*at 1.8 μm*
100–200 μm	76.56		+0.238	0.792
25–50 μm	41.66		+0.047	0.884
0–25 μm	34.87		+0.025	0.902
sub-μm (0.69 μm)	19.25		−0.171	0.829
sub-μm hyperporous	6.72		−0.134	0.707
Pyroxene	*at 0.9 μm*	*at 1.8 μm*	*from 1.30 to 2.36 μm*	*at 1.2 μm*
100–200 μm	18.61	18.92	−0.175	0.27
50–100 μm	19.28	9.71	−0.123	0.33
0–50 μm	22.25	10.78	−0.094	0.44
sub-μm (0.41 μm)	13.10	–	−0.246	0.37
sub-μm hyperporous	8.96	–	−0.121	0.75
Smectite-rich	*at 0.9 μm*	*at 1.9 μm*	*from 1.82 to 2.14 μm*	*at 1.8 μm*
100–200 μm	43.42	45.94	−0.152	0.67
0–50 μm	36.44	39.00	−0.124	0.67
sub-μm	28.52	25.89	−0.203	0.67
sub-μm hyperporous	7.49	3.51	−0.258	0.59
Quartz			*from 1.72 to 2.2 μm*	*at 1.65 μm*
100–200 μm			−0.039	0.87
50–100 μm			−0.046	0.95
0–50 μm			−0.049	0.97
sub-μm (0.32 μm)			−0.305	0.93

2.2. Reflectance measurements

We measured the reflectance spectra of the samples using the SpectropHotometer with variable INcidence and Emergence (SHINE) at IPAG (Brissaud et al., 2004) working in micro-beam mode (as described in section D.2 of Potin et al., 2018). All the samples have been studied under the same geometry: sample surfaces were illuminated on an area of 7.5 mm in diameter by a tuneable monochromatic light source at normal incidence, and the observation angle was set to 30°, resulting in a phase angle of 30°. Two detectors measured the light reflected by the samples in the observation direction over the wavelength range from 0.4 to 4.2 μm. To obtain absolute values of reflectance spectra, the detected signal was calibrated using surfaces made of Spectralon® (in the interval 0.4–2.0 μm) and Infragold® (in the interval 2.0–4.2 μm) as references (Labsphere Inc.). Using these reference measurements, and after applying corrections for the small non-lambertian behaviour of the Spectralon® (Bonnefoy, 2001), we computed the Bidirectional Reflectance Factor (BRF), which is the ratio of the flux reflected by a surface to the flux reflected by an ideal lambertian surface. Spectra measured under vacuum inside Carbon-IR were corrected from the contribution of the sapphire window.

This window induces multiple reflexions between the sample and the window itself. The correction, developed in Pommerol et al., 2009, is based on the fact that the flux detected by the sensor is the sum of the flux reflected by the window, the flux reflected by the sample that goes back through the window, as well as multiple scattering between sample and window that make their way out through the window. This model uses optical index and transmission properties of sapphire.

Compact samples were prepared by depositing the powder inside the sample holder and levelling their surface with a straight spatula.

2.3. Spectral metrics

2.3.1. Band depths

All along this study, we will use the term band depth to indicate the relative band depth (expressed as %), computed as follow:

$$Band\ depth\ (\%) = \left(1 - \frac{R_b}{R_c}\right) \times 100$$

where R_b is the minimum reflectance inside the band and R_c the reflectance of the continuum interpolated at the same wavelength. R_c was estimated by drawing a line between two points at the edges of the band and taking the value on the line at the wavelength of the minimum of the band, as shown in Fig. 6.

2.3.2. Spectral slope

Spectral slope is computed following Fornasier et al. (2015) and Delsanti et al. (2001).

$$Spectral\ slope\ \left(\%.(100\ nm)^{-1}\right) = \frac{R_2 - R_1}{R_1 \times (\lambda_2 - \lambda_1)} \times 10^4$$

where R_n is the reflectance of the continuum at the wavelength λ_n (in nanometres). Because of the presence of deep bands below 1.5 μm and from 2.8 μm in each spectrum, spectral slopes are difficult to estimate. We chose to adapt the slope computation interval outside of the absorption features. Hence the slopes are computed in the near infrared part of the spectra around the water band at 1.9 μm. However, around this water band at 1.9 μm, some absorption due to O—H bond related to the presence of water vapour on the optical path occurs. This absorption results in light increases or decreases of the reflectance between 1.8 and 1.9 μm, but also in the 1.3–1.4 μm and 2.5–2.9 μm regions. We adapted the slope computation range with respect to these water vapour absorptions.

3. Results

3.1. Reflectance spectra of large-grained initial materials (100–200 μm)

Fig. 7 presents the reflectance spectra of the prepared surfaces, constituted of grains of each material (olivine, amorphous silica, smectite-rich material, pyroxene) with decreasing grain sizes from 100 to 200 μm to sub-micrometre.

In all these spectra, a strong absorption feature lies around 3 μm. It corresponds to the absorption of light by water adsorbed on the grains as well as water constitutive of the materials. As the grain size decreases, the specific surface area of the sample increases, and more water vapour can be adsorbed, leading to stronger absorption features above 2.8 μm (Potin et al., 2020). Therefore, around these wavelengths it is difficult to disentangle if the changes of the spectra are due to a new regime of radiative transfer or to an increasing amount of adsorbed water. Controlling the amount of this adsorbed water is difficult and it was not attempted in the present study. Consequently, spectra on Fig. 7 are only presented up to the 2.5 μm.

In this section, we focus on the reflectance spectra of the surfaces made of the largest grain sizes from 100 to 200 μm (dark blue spectra in Fig. 7).

3.1.1. Olivine

The blue spectrum (100–200 μm) shown in Fig. 7a presents a deep absorption feature around 1 μm due to the presence of Fe^{2+} in the mineral. This structured band with 2 shoulders is in fact the combination of 3 bands related to iron. This band will be studied as an indicator of spectral changes. Some small absorption features can also be seen in the 2.2–2.5 μm region. They are more likely related to a minor contamination by phyllosilicates. Olivine powder presents a relatively high reflectance in the Vis-NIR, with a maximum approaching 70%.

3.1.2. Pyroxene

Two absorption bands are present in the dark blue spectrum (100–200 μm) shown in Fig. 7b, around 0.9 and 1.8 μm also due to the presence of Fe^{2+} in the mineral. We will focus on these two bands to follow spectral changes occurring when the grain size is decreased. The pyroxene powder is relatively dark in the Vis-NIR, with a maximum reflectance around 30%.

3.1.3. Smectite-rich material

The spectrum shown in Fig. 7c has a strong absorption feature composed of several bands between 0.5 and 1.5 μm, due to the presence of Fe^{2+} and Fe^{3+} in phyllosilicate and to OH/H_2O. Other bands due to OH/H_2O are present at 1.9 and 2.2 μm. The powder of the smectite-rich material has an intermediate level of reflectance in the Vis-NIR, around 50%.

3.1.4. Silica

The spectrum shown in Fig. 7d displays spectral signature of OH/H_2O at 1.4, 1.9, 2.45 and 2.7 μm. The 2.2–2.5 μm region also displays some features which can be related to the absorption of light by Si-OH bonds. Silica powder is bright in the Vis-NIR, with a visible reflectance around 90%. The powder appears actually white and bright when looking at it with naked eye.

3.2. Reflectance spectra of silicates with a decreasing grain size (25–100 μm)

Fig. 7 shows the changes occurring in the reflectance spectra when the grain size of the different materials is decreasing but still several times larger than 1 μm. We observe qualitatively for each sample:

- an increase of the reflectance level on the whole spectral range,
- a decrease of the band depth. Absorptions bands are shallower for small grains (25–100 μm) than for larger (100–200 μm),
- a decrease of the spectral slope (spectral blueing) especially for the largest wavelength (in the 2–2.5 μm region).

3.3. Reflectance spectra of hyperfine silicate samples (< 1 μm grain)

In Fig. 7 we can notice the similar observations as for grains in the 25–100 μm size range, but more pronounced. Hence, we observe:

- an increase of the reflectance for the shortest wavelengths, although we can observe a decrease in the 1.5–2.5 μm region,
- a strong decrease of the band depth. Powders constituted by sub-micrometre-size (sub-μm) grains present much shallower bands with respect to the powder containing much larger grains. The most striking examples are the spectra of olivine and pyroxene (resp. Fig. 7a, Fig. 7b),
- spectra of hyperfine powders show a much bluer slope than those of powders with large grains (the most noticeable examples are pyroxene and silica Fig. 7b, Fig. 7d).

The spectral blueing occurring for all powders when the grain size decreases is well visible in Fig. 8b. This plot exhibits the ratio between the spectrum of the powders with small grains (< 50 μm) and those with sub-μm grains. Fig. 11 resumes the trend of spectral blueing when the grain size decreases.

For each material, this ratio emphasizes the reduction of band depth and the change of spectral slope (Fig. 8). Figs. 4 to 7 in Supplementary Materials show these ratios for each material.

Inspection of Fig. 8 shows that the slope of these spectral ratios (i.e. the spectral blueing) is similar for each material. Between 1.6 and 2.5 μm the ratio for olivine and silica is very similar. For the pyroxene the spectral blueing is slightly lower but still very close to what we observe with olivine and silica. Smectite-rich ratio's slope (spectral blueing) is hard to determine because of the presence of many absorption bands over most of the spectrum, but it seems analogous to the others in the continuum between 1.6 and 1.8 μm and between 2.1 and 2.3 μm.

Such effects could be explained by an increase of the amorph phase during the grindings, reducing the crystalline fraction, leading to a decrease of the band contrast. We checked the presence and the shape of the silicate feature in the mid-infrared around 10 μm by measuring a pellet of KBr containing a hyperfine powder of olivine (Supplementary Fig. 9). The silicate feature is present and sharp, indicating that the fraction of amorph olivine is low in the powder. Even if it does not prove that the grinding protocol does not amorphize the sample, it clearly indicates that the band contrast decrease is more likely driven by the decrease of the grain size.

3.4. Structure and reflectance of hyperfine and hyperporous silicate samples

3.4.1. Morphological description of the sublimation residues

The structures inside the sublimation residues were observed by SEM imaging. All the residues display a variety of forms and fluffiness at the micrometre scale.

Fig. 4 and Fig. 5 present examples of the fluffy structures and high porosity that can be achieved in sublimation residues. The porosity is estimated by determining the volume occupied by the residue in the sample holder after the sublimation. It is difficult to estimate, but we found that the porosity of sublimation residues lies around 99%.

The mechanical resistance of hyperporous media is likely dependent on the grain size. Indeed, very fine grains present thinner edges, so that short range interactions between grains will be stronger and will help the cohesion of the ensemble. Also, finer grains are lighter than larger grains so the ratio between electrostatic and gravitational interactions allows the preservation of a high-porosity residue. But for larger grains ($\geq$ 50 μm), gravity is probably stronger than the short-range bonds and our experience has shown that samples tend to collapse, reducing the porosity.

These sublimation residues are showing interesting structures such as fine filaments or planes (Fig. 4a).

As seen in previous work (Poch et al., 2016; Saunders et al., 1986) and schematised in Fig. 3, when the ice crystals are formed, the non-ice grains are segregated at interfaces between ice crystals. During the sublimation, these structures can disappear, be modified by the water vapour flows or they can also keep the organization they had inside ice.

All samples present two types of porosity: a macro-porosity (Fig. 5a) and a micro-porosity (Fig. 5b). In contrast to materials science, we define here macro-porosity as a space of a few to tens of micrometres between the aggregates. On the contrary, the micro-porosity is present inside aggregates between the individual grains and is characterized by a spatial scale comparable with the grain size (a few tens to hundreds of nanometres). (See Fig. 4 and 5.)

We produced sublimation residues starting from sub-μm powders of the three materials: olivine, pyroxene and the smectite-rich.

The final samples display different macroscopic surface textures and have different behaviour in the vacuum cell, depending on the ability of the grains to create bonds to each other. Residues containing phyllosilicates, such as those of the smectite-rich material, are more akin to become very fluffy, and they tend not to collapse (Fig. 4). However, they tend to explode if the sublimation rate is too high (if the sample is heated too rapidly). They also form large fluffy chunks of sublimation residues.

Sublimation residues produced only from olivine and silica are very fragile and they tend to collapse to the bottom of the sample holder, so they are supposed to display a smaller porosity than the phyllosilicate ones. They also have to be manipulated with care.

3.4.2. Reflectance spectra of the sublimation residues

Fig. 9 displays the spectra of hyperfine powders of olivine, pyroxene and smectite-rich materials, and the sublimation residues made from

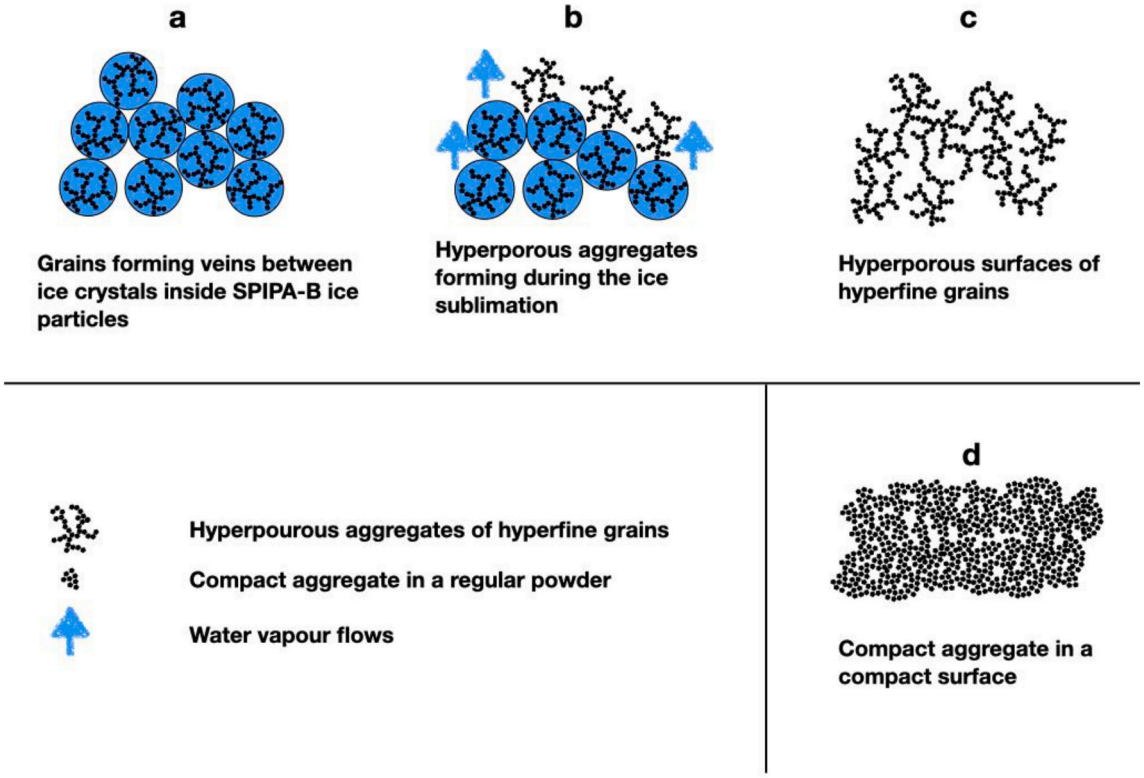

Fig. 3. Diagram of the sublimation process forming hyperporous surfaces. (a) Inside each ice particle produced using SPIPA-B, the mineral grains are forming veins between water crystals. (b) During the sublimation of the ice, the water crystals are replaced by voids between the mineral veins, and the water vapour may move some grains. (c) After complete sublimation of the ice, the grains form a porous structure (with a typical porosity of 99%), called the sublimation residue. (d) Compact surface with the same grain size for comparison.

these three powders.

We are unfortunately not able to present a spectrum for the sublimation residue made from silica. Indeed, this sublimation residue was very fragile: it collapsed in the sample holder, resulting in a very irregular surface layer preventing a reliable measurement of a reflectance spectrum.

Spectra of highly porous sublimation residues have interesting characteristics. They all tend to have shallower bands than the spectra of larger grains and to the compact hyperfine powder. The reflectance of the continuum is also affected when measuring hyperfine and hyperporous sample.

The spectral evolution from hyperfine compact powder to hyperfine and hyperporous powder (Fig. 9) is similar to the evolution seen from large to small grains as absorption bands are shallower for spectra of hyperfine and hyperporous sublimation residues. All the values describing the difference between spectra of powders and sublimation residue for olivine, pyroxene and smectite-rich are available in Table 1. They will be discussed in the following section.

Reflectance level of the spectra of olivine and smectite are very similar for both the compact and the hyperporous surfaces (Fig. 9a, Fig. 9b). However, for the hyperporous surface of pyroxene a constant increase of reflectance of about 10% is observed on the whole spectral range compared to the compact surface (Fig. 9c). This observation may be explained by the non-negligible presence of talc inside this powder: the rearranging of talc during the sublimation might make it more visible than in the compact powder. This rearranging of phyllosilicates has already been described in (Poch et al., 2016).

4. Discussion

4.1. Effect of grain size

As described in the previous section, grain size has a significant influence on the reflectance spectra. With decreasing grain size, we observe three effects:

- an increase of the reflectance in the visible and in the very near infrared (0.6–0.8 μm),
- a decrease of the band contrast (band depths are much shallower),
- a change of spectral slope, which becomes bluer (toward negative values).

When grain size is decreased, at constant porosity, the volume density of grains (the number of grains for a given volume) is increased, and so does the volume density of interfaces (facets of grains) on which light can be reflected. In a geometric optics regime, the probability of a photon to be scattered back to the detector is a competition between probability of scattering and probability of absorption by grains. When grains become smaller, light will be less likely to travel long distances inside grains and then be absorbed. As a consequence, reflectance is generally higher for smaller grains and band depths are smaller, as observed in our experiments for non-hyperfine grains. In the case of the hyperfine grains, the situation is somehow different.

In the case of the sub-μm sized samples, the decrease of band depth continues when compared to larger grains, even if the regime of light-scattering is expected to be different (i.e. no more in the geometric optics regime). The reflectance in the visible is higher or of the order of the reflectance of the larger grains. However, when considering the near infrared wavelengths, the reflectance appears to decrease when compared to the larger grain sizes. This reveals the presence of a spectral

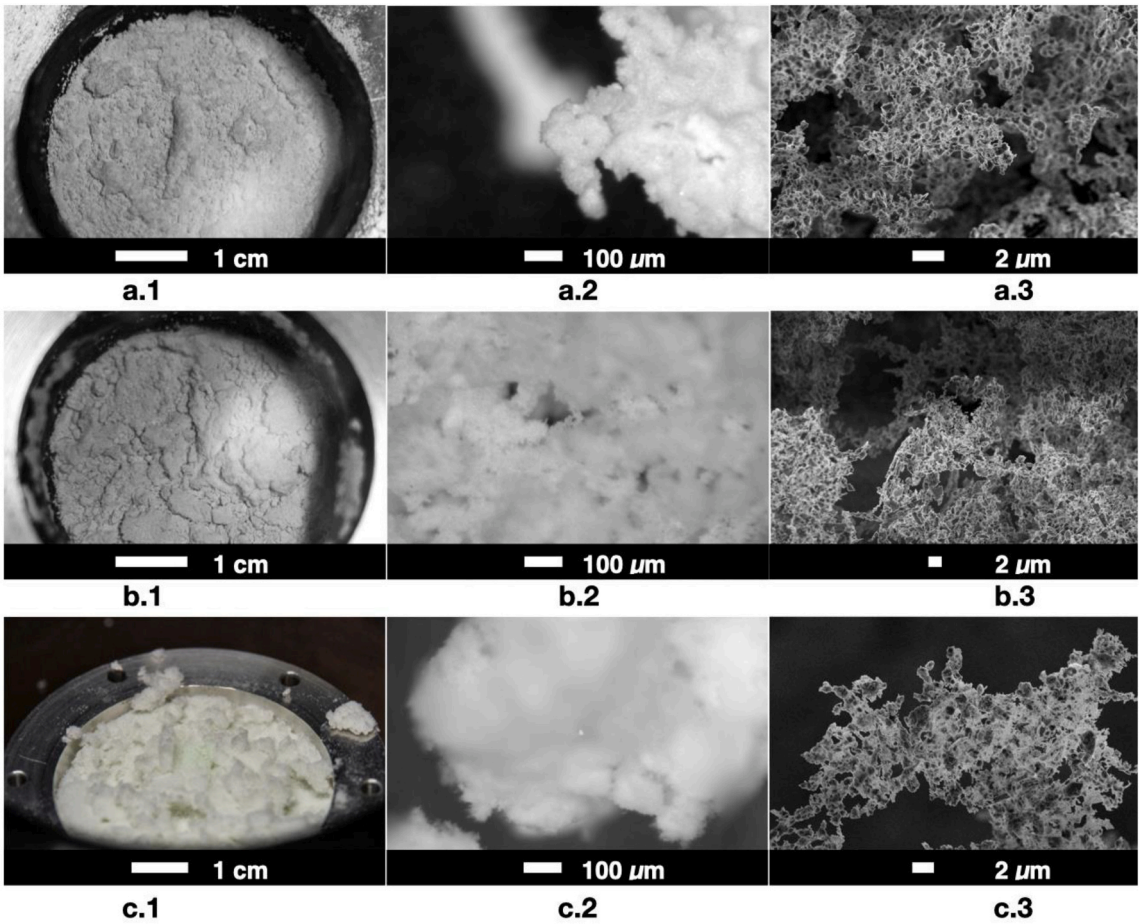

Fig. 4. Sublimation residues produced from (a) olivine, (b) pyroxene and (c) smectite-rich materials. The images have been taken at different scales using, from left to right, a simple camera, a binocular microscope, and a SEM. These images show the different textural aspects with respect to the scale. Macroscopic aspect can be seen in the images taken with a camera (first column), it shows millimetre to centimetre-sized aggregates. Binocular images (second column) highlight the largest part of the macro-porosity (tens to hundreds of micrometres) between aggregates. Aggregates have a woolly texture at this scale, and spikes can be discerned. SEM images (third column) show in more details the macro-porosity between aggregates, and individual grains constituting the aggregates can be spotted, revealing the micro-porosity (tens to hundreds of nanometres) between grains. Grains are forming sheet-like aggregates and spikes of about 10 μm large where each grain is separated by less than 1 μm. Contact between two grains can be reduced to one edge only.

effect, a blueing, related to the presence of hyperfine grains.

The blueing of the spectra may be explained by the fact that with grain sizes smaller than the wavelength, absorption and scattering are not decreasing at the same rate; for a given grain size the scattering efficiency scales with λ^{-4} (Hapke, 1993; Mustard and Hays, 1997; Strutt, 1871) while the absorption efficiency decreases with λ^{-1} (Hapke, 1993; Mustard and Hays, 1997). If both absorption and scattering efficiencies were decreasing at the same rate, light would travel deeper in the particulate surface but would still be able to "escape" back as efficiently to the detector. However, since absorption efficiency does not decrease as fast as scattering efficiency with wavelength, light penetrates deeper in the sample, is absorbed by the particles, which should result in a net decrease of the reflectance with increasing wavelength for a given grain size, so introducing a blue slope in the spectrum. This effect was observed in Mustard and Hays (1997) in the mid-infrared for 0–5 μm olivine grains and is observed here in the Vis-NIR for our 200–400 nm olivine grains. However, the magnitude of the observed blueing effect is modest while wavelength changes by a factor of about 10 across the 0.4–4.2 μm spectral range of our measurements. This suggests that we are probably not in a pure Rayleigh scattering regime. One possible explanation is that grains do not interact with light individually but rather collectively and that the typical scale with which a photon interact if that of the grain aggregate that scatters light coherently (Salisbury and Wald, 1992). This hypothesis can be tested by separating individual grains, which can be done by trying to increase porosity in the sample as discussed in the following section.

4.2. *Effects of porosity*

The spectra of the hyperfine and hyperporous residues show shallower absorption bands (Fig. 9) than hyperfine compact powders. As an example, the band depth of olivine is decreased by about a factor of three between hyperfine compact powder and hyperfine and hyperporous residue.

When increasing the porosity in the sample, we increase on average the space separating grains (we increase both the macro- and the micro-porosities). By doing so, we decrease the amount of large aggregates (of hundreds of micrometres wide containing many grains), and we produce more of the small aggregates a few micrometres large composed of a few grains (see Fig. 12).

This may lead to a reduction in the individual size of the light scatterers toward that of the aggregates (a few micrometres) or to that of the grains (hundreds of nanometres), hence amplifying the effect of the decreasing grain size as we observed on the spectra of sublimation residues (Fig. 9). Such observations were already made by Salisbury and Wald (1992) and Cooper and Mustard (1999). They were explained as a change in the scattering regime; small grains scatter as individual grains when separated by a distance comparable or larger than the wavelength

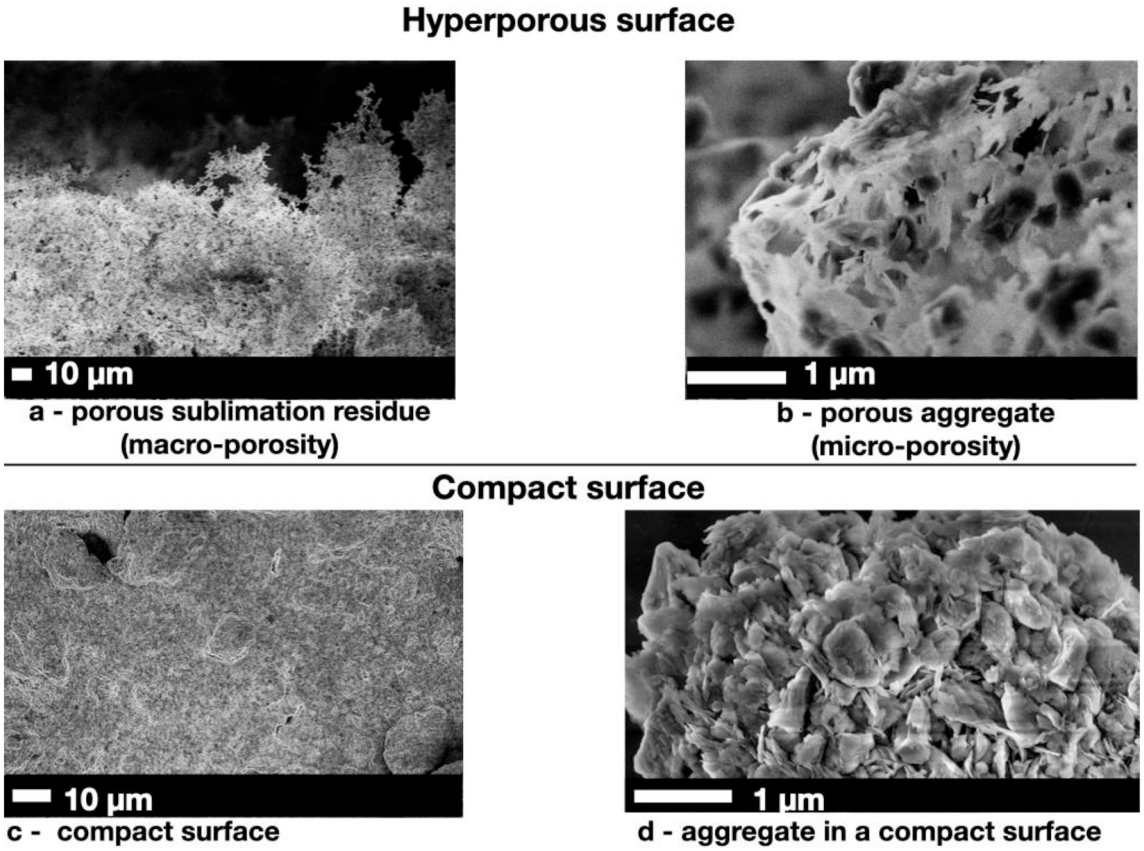

Fig. 5. SEM images showing hyperfine surfaces made of the smectite-rich material. (a) In the hyperporous surfaces (sublimation residue), the estimated porosity is around 99.5%. Grains appear to be organised in aggregates spaced by tens of micrometres, which we refer to as the "macro-porosity". (b) A close-up view on an aggregate show that the material seems to be organised in clusters with average size of hundreds of nanometres (in dark grey) surrounded a by lower density structure less than 50 nm thick (in light grey). The low-density structure is probably made of smectite platelets, and the denser clusters of the other minerals (feldspar, amorphous silica). This image reveals spaces of tens to hundreds of nanometres between individual grains/platelets inside a fluffy aggregate, which we refer to as the "micro-porosity". (c) Image of a compact surface of hyperfine grains of smectite. (d) Composite image of a compact aggregate that can be found in a compact surface of the smectite-rich material.

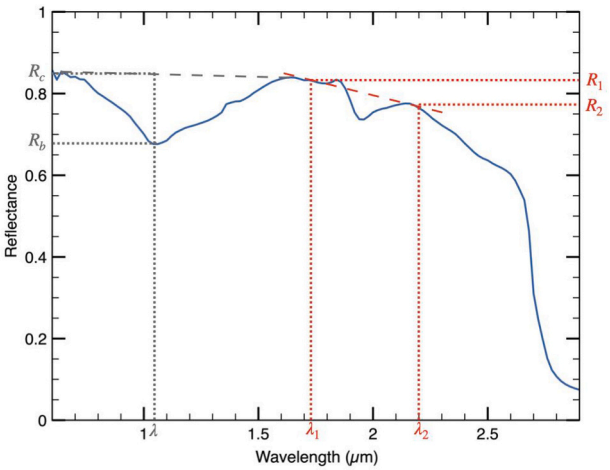

Fig. 6. Example of computation of band depth on the 1-µm band of olivine and of spectral slope. Two points on the edges of the band define the continuum. R_c is the reflectance of the continuum at the spectral position of the band minimum R_b. Two points R_1 and R_2 on the continuum and their wavelength are used to compute the spectral slope.

as in a porous surface. In addition, the size of aggregates is reduced when porosity increases, decreasing their equivalent scattering size.

Interestingly, the behaviour observed is not that of a purely Rayleigh scattering regime, in which a reduction of band depth would also be expected to be associated to a strong blueing of the spectra as well as a strong decrease of reflectance. This is likely related to the fact that the size parameter $X = \frac{2\pi D}{\lambda}$ is not $<< 1$ and that we are rather in the resonant regime discussed by Hapke (1993) which is at the transition between Rayleigh regime and geometrics optics.

4.3. A Mie-theory based model

In order to have a more quantitative understanding of the behaviour observed in our experiments, we performed numerical modelling in the framework of Mie theory, using a Mie code developed by Sumlin et al. (2018). Mie theory enables to describe light scattering by isolated spherical particles in a wide range of grain sizes. We computed the single scattering albedo (SSA) and the phase function (PF) for grains with a size ranging from 0.1 to 5 µm (see resp. Figs. 13 and 14), using the complex refractive index of a San-Carlos olivine from Zeidler et al. (2011), over the 0.5 to 2.5 µm spectral range.

With decreasing grain size, the value of SSA first increases across the whole spectral range until the size parameter $X = \frac{2\pi D}{\lambda}$ approaches 1 (D = 0.5–1 µm). As the SSA increases, the depth of the olivine Fe^{2+} feature progressively decreases, until the absorption band almost disappears. Then, for grain sizes below 0.5 µm a strong blueing and decrease of reflectance in the high wavelength range is observed.

A second important aspect is that the single particle phase function will also change with the size-parameter, which should induce an

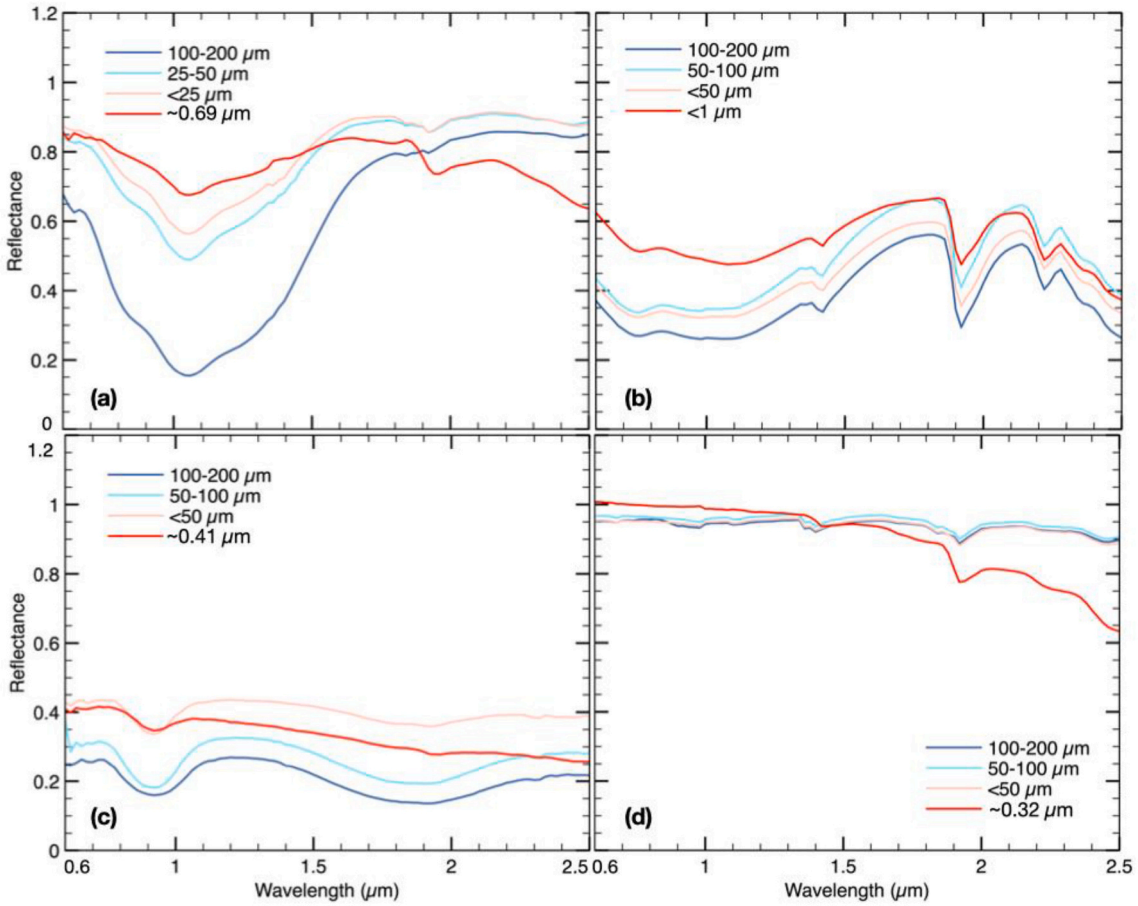

Fig. 7. Reflectance spectra of powders of (a) olivine, (b) smectite-rihch, (c) pyroxene and (d) silica having different grain sizes from 200 μm down to sub-micrometre. This figure shows how the grain size influences the shape, the slope and the band contrast of reflectance spectra of granular surfaces.

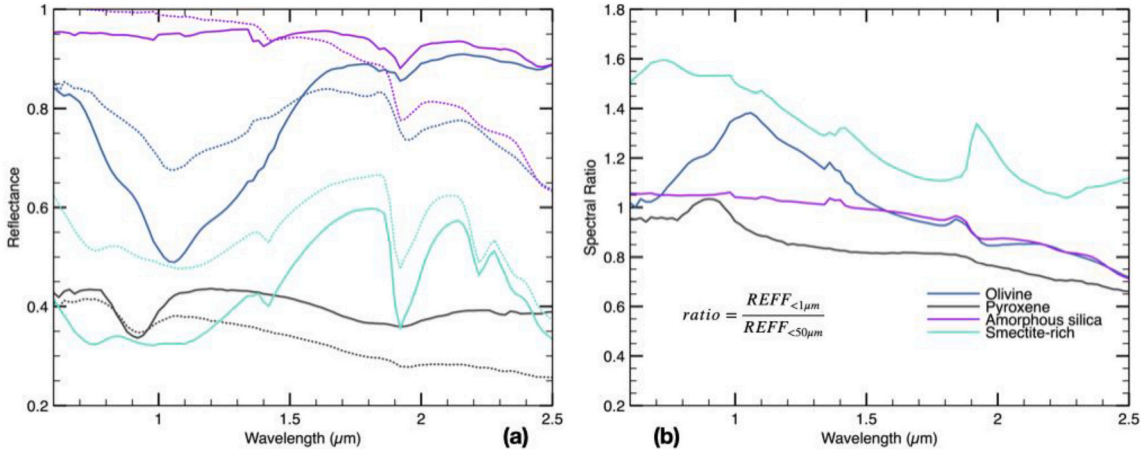

Fig. 8. (a) Reflectance spectra of surfaces made of grains smaller than 50 μm (solid lines) versus surfaces made of sub-micrometre-sized grains (dotted lines), for each material (olivine, pyroxene, silica and smectite-rich). (b) Spectral ratios computed by dividing the spectrum of the <50 μm grains by the spectrum of the hyperfine grains, for each material. These spectral ratios highlight the changes occurring in the spectra when the grain size is decreasing down to the sub-micrometre. All these ratios exhibit a negative slope from 0.6 to 2.3 μm, indicative of a spectral blueing occurring for all samples when the grain size decreases down to the sub-micrometre. This bluing appears to be qualitatively similar for all the materials, although this effect may be more difficult to observe for the smectite-rich sample because of the presence of many broad absorption features. Ratios plotted individually are available in Supplementary Materials.

additional spectral effect on bi-directional reflectance.

As shown in Fig. 14, the single particle phase function presents a strong dependency with both grain size and wavelength. For grains large compared to the wavelength (X>>1), Mie computations predict a strongly forward phase function, because of the diffraction peak. But with decreasing grain size, scattering becomes less forward and tends to be symmetrical when the scatterer size approaches that of the Rayleigh scattering regime (X<<1). In the Rayleigh regime (D < 0.1 μm), the single particle phase function is also independent of grain size.

For a given grain sizes in the 0.5–5 μm range, the single particle

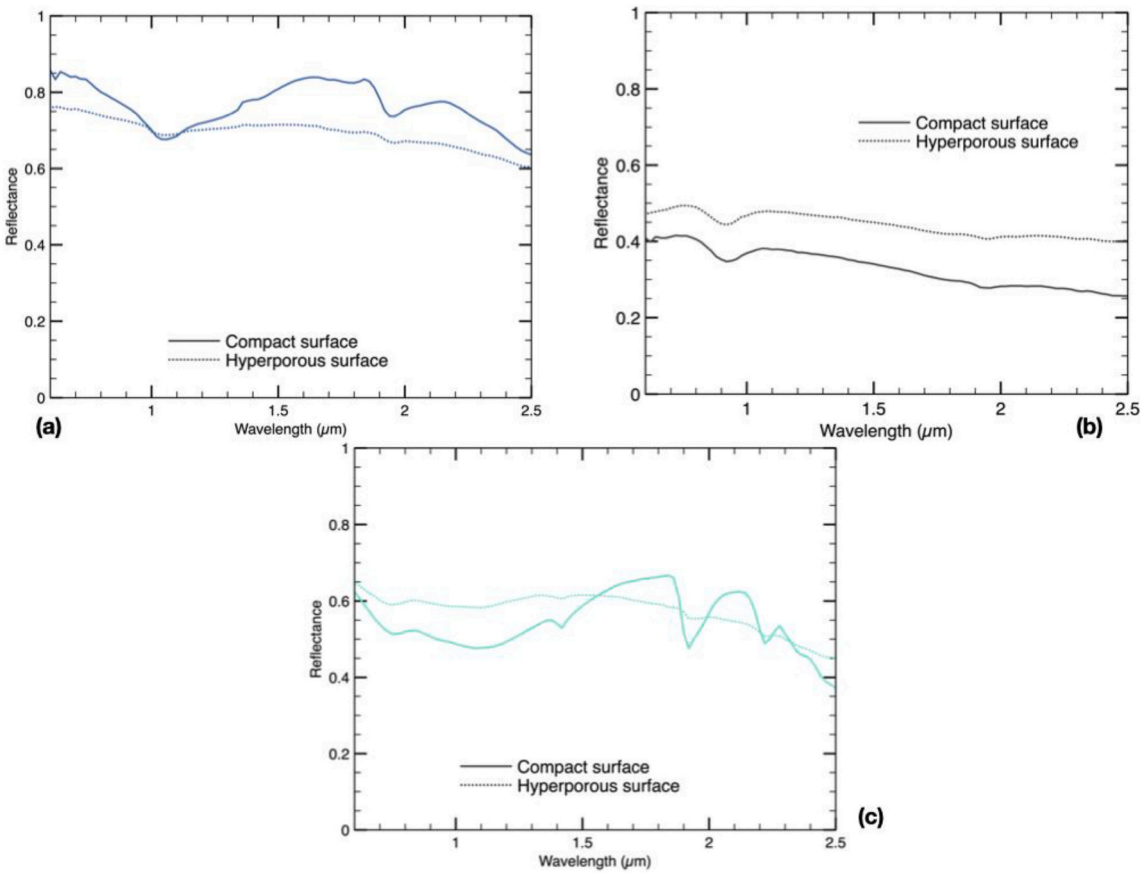

Fig. 9. Spectra of hyperfine grains in hyperporous sublimation residues (solid lines) or compact surfaces (dotted lines) made of (a) olivine, (b) pyroxene, and (c) the smectite-rich material. In each case, the hyperporous surface shows much shallower bands than the compact powder.

phase function strongly depends on the wavelength. As an example, in the case of the 0.5 μm grain diameter, the scattering behaviour is expected to change from forward to symmetrical as wavelength increases from 0.5 to 2.5 μm. When observed in reflectance, this effect should produce a reddening of the spectra.

This Mie modelling enables to show that the spectral behaviour of an isolated grain in the resonant size parameter range will be the competition of two phenomena: the decrease of scattering efficiency with increasing wavelength, and the change in the shape of the single particle phase function. Understanding how these two effects influence the bi-directional reflectance spectra requires more modelling effort, with the simulation of the behaviour of a collection of grains. This will be the subject of a future work.

5. Implications for cometary and asteroidal observations

We have previously shown that the presence of hyperfine scatterers drastically reduces the band depths and modifies the spectral slope of all silicates studied here and that increasing the space between the grains in the surface amplifies these effects.

When interpreting spectral observations in the Vis-NIR, we must consider these effects of grain size and porosity.

5.1. The D-type signature cannot be explained by grain size alone

One of the possible explanations proposed for the low albedo of comets is the presence of a surface composed of hyperfine grains, of sizes below visible wavelength (Greenberg, 1986). Mustard and Hays (1997) already observed this effect for grains finer than 5 μm, although reflectance as low as a few percent were not observed. The reflectance spectra in the mid-infrared of the hyperfine samples studied here, having grain sizes of the order of 200–400 nm, show a similar behaviour, even more pronounced (in a future paper currently under preparation). However, no darkening was observed in the visible for these hyperfine powders. On the contrary, we noticed an increase of the reflectance between 0.6 and 1.2 μm, due to the shrinking width of the absorption features and the larger amount of grain interfaces. The presence of porosity does not help in darkening the sample as shown by our results on sublimation residues. Therefore, an absorbing component is needed in the cometary material to explain the dark nature of cometary dust. Large cometary dust grains (100–600 μm) observed by the COSIMA/Cosiscope were found to be absorbing and porous with a mean free path in the 20–25 μm range (Langevin et al., 2017). This absorbing constituent in the visible range can be carbon-rich compounds, but the presence of small Fe-rich opaques may probably also play a role in order to explain the darkness of the nuclei up to 4 μm at least (Beck et al., 2014; Quirico et al., 2016; Rousseau et al., 2018).

5.2. The small grain spectral degeneracy

The results obtained on hyperfine grains all reveal that absorption bands present in large-grained samples tend to diminish strongly when grain size decreases. This has been shown previously for sieved fractions of various minerals, and the present study shows that this effect continues when considering hyperfine particles. One of the most striking examples is the pyroxene sample (Fig. 7b). For this sample, two deep bands (20–30% depth) with similar depth can be observed at 1 and 2 μm. However, in the case of the hyperfine-grained sublimation residue the 1 μm band depth is reduced to only 9% while the 2 μm band depth is barely detectable. In the case of olivine, while the 1 μm band depth is

almost 80% for the 100–200 μm size fraction, the depth is reduced down to 7% for the sublimation residue made of sub-micrometre-sized grains (Fig. 9 & Fig. 10). These absorptions are due to Fe^{2+} transitions in the silicate crystal field and have values of the extinction coefficient k typically in the range $10^{-5} - 10^{-3}$ for these silicate compositions. This means that for hyperfine grains of compounds with k values in this range, it is expected that any absorption feature will be difficult to detect from reflectance spectra. One compound of special interest with k values in this range is water-ice in the Vis-NIR (Grundy and Schmitt, 1998). Although accurate radiative transfer modelling would be required to assess more firmly this point, our results suggest that reflectance spectra of a particulate surface of hyperfine ice grains (< 200 nm) would show very faint absorptions in the Vis-NIR, if any. Water "ash deposit" from plumes operating at the surface of icy satellites may be difficult to detect for that reason. The case where $k > 0.03$ (i.e. strongly absorbing material) was not investigated in our work except for the smectite-rich sample in the 3 μm region (Fig. 15). In that case, the presence of a significant fraction of phyllosilicate (smectite) explains the presence of a 2.7 μm fundamental OH-stretching absorption. This feature is almost saturated in the large grains spectra we measured (reflectance of 0.01 at the bottom of the band), which is typically what is observed for the OH-feature in phyllosilicates. In the case of its sublimation residue, this band appears significantly desaturated (reflectance of 0.07 at the bottom of the band), but the band remains very strong (relative depth of 68%) as seen in Fig. 15.

If a material is in the form of hyperfine grains in a hyperporous surface, visible and near infrared reflectance spectra from this surface may not show any hint of its presence. Consequently, the absence of the absorption bands of this material on the reflectance spectra of this surface does not imply the absence of this material. Moreover, in the case where absorption bands are observed, the quantification of the material causing these bands could also be strongly complicated by the influences of grain size and porosity on the band depths.

5.3. Can small grains explain the spectra of B-types?

B-type asteroids are a class of dark objects belonging to the C-complex. Their reflectance spectra are reminiscent of that of C-type however with an overall blue spectral slope and the lack of phyllosilicate related absorptions at 0.7, 0.9 and 1.1 μm. Asteroids belonging to the B-type may present phyllosilicates at their surface based on the presence of a 3-μm band, as in the case of Pallas or Bennu (Hamilton et al., 2019). Interestingly, the spectra obtained on our phyllosilicate-rich sublimation residue (the smectite-rich material) shows a blueing together with a decrease of the 0.7–0.9 and 1.1 μm absorption features, while still preserving the OH-band. These results may suggest that the surface of some B-type asteroids may be constituted of hyperporous and hyperfine grained materials. This would imply that such surfaces may be loosely consolidated and would not deliver meteorites but rather IDPs (Vernazza and Beck, 2016). The B-type asteroid most studied to date, Bennu, however does not show strong evidence for the presence of fine grains, but rather large rock fragments with sizes around tens of centimetres to meters (DellaGiustina et al., 2019). Unpowdered meteorite samples (i.e. rock) tend to show blue slopes which may explain the spectral signature of Bennu (DellaGiustina et al., 2019). Because Bennu is a Near-Earth asteroid (NEA), geological processes specific to NEAs may explain a rock-dominated surface (collisional breakup and re-assembly, surface refreshing by close encounters, dust migration due to rotation, etc.). In the case of main-belt asteroids, the surface is expected to be more particulate and a rock-dominated surface is more improbable. In that case, the presence of a hyperfine and hyperporous surface, possibly produced by volatile sublimation or cryo-volcanism, constitutes an interesting alternative to explain the blue slope of B-type.

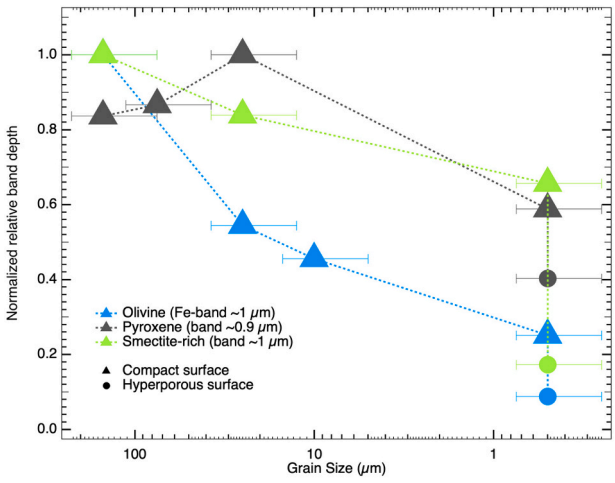

Fig. 10. Normalized relative band depth for the materials with different grain sizes in a compact surface (triangles) as well as with hyperfine grains in a hyperporous surface (circles). All materials have a similar behaviour, the relative band depth decreasing with grain size. When the porosity increases (i.e. hyperporous surface) the bands are even shallower. Values are presented in Table 2.

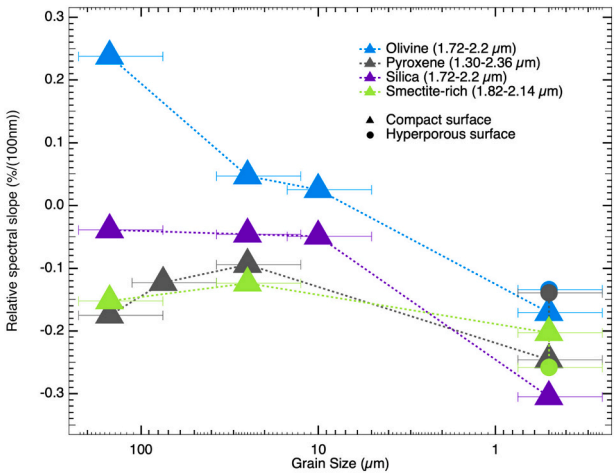

Fig. 11. Relative spectral slopes for the materials with different grain sizes in a compact surface (triangles) as well as with hyperfine grains in a hyperporous surface (circles). Relative spectral slopes present a similar trend for every material when the grain size is decreasing. The spectra become bluer for sub-micrometre-sized grains with respect to the samples constituted of larger grains. However, when the porosity increases, we do not observe a blueing effect with respect to the compact surface of sub-micrometre-sized grains, the slopes are very similar or even redder.

5.4. The surface texture of S- and V-type asteroids

S-type asteroids are a group of undifferentiated asteroids. They are believed to be the main parent bodies reservoir of ordinary chondrites. Reflectance spectra in the Vis-NIR of S-type asteroids are relatively bright (around 10%), present deep absorption bands around 1 and 2.2 μm that can be related to the presence of silicates, and display a strong red spectral slope (DeMeo et al., 2009). V-type are expected to be basalt-covered asteroids, showing strong surface signatures of ortho-pyroxene based on absorption at 0.9 and 2 μm. Vis-NIR spectroscopic measurements on powders constituted of sub-micrometre-sized grains of silicates (both olivine and pyroxene) show very shallow bands around 1 and 2.2 μm, down to 7% for the Fe-band of the olivine. Spectral slopes of these samples also tend toward negative values (blue slope) which are not compatible with reflectance spectra of asteroids of the S-type, since they present a strong red slope. Collisions were the most important geological

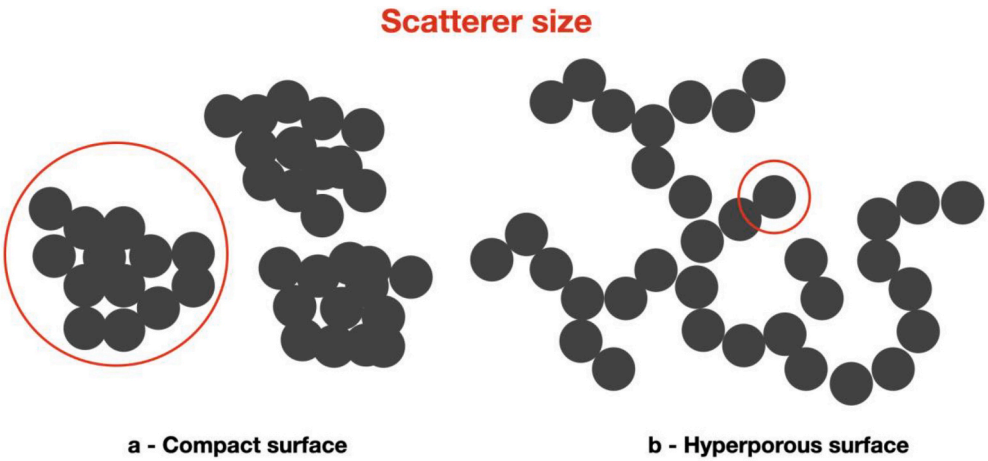

Fig. 12. Diagram explaining the decrease of the scatterer size down to small aggregates or to individual grains when the porosity increases. (a) In a regular powder (compact surface) large compact aggregates containing many grains will scatter light as if they were a single grain of equivalent size. (b) In a sublimation residue (hyperporous surface), the grains are more spaced, and the light will be scattered by smaller aggregates (constituted of a few grains) or by individual grains, amplifying the effects of light scattering by small grains on the reflectance spectra.

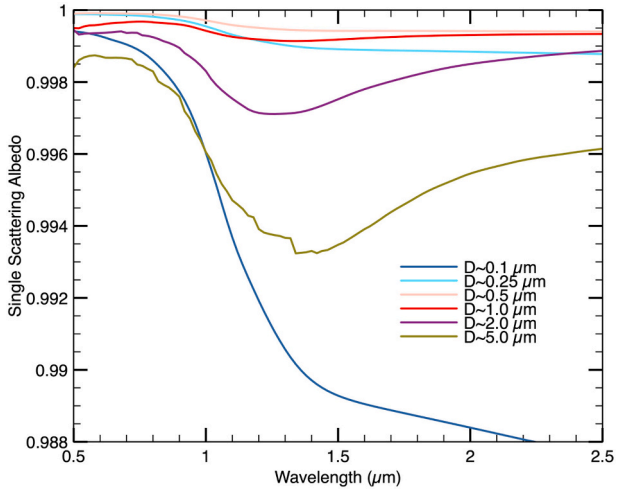

Fig. 13. Variation of the single scattering albedo of olivine grains with wavelength. When the grain diameter (D) decreases and starts to be of the order of the wavelength (D = 0.5–1 μm, size parameter X ≤ 5) the SSA becomes featureless and close to 1 over all the Vis-NIR spectral range (D = 0.5–1 μm). When the size becomes smaller than the wavelength (D = 0.1 μm), the SSA shows a strong blue slope in the NIR part of the spectrum.

process occurring on these surfaces. When a hypervelocity collision occurs, the target experiences a significant comminution and the fragments are expected to have a power-law grain size distribution. The smallest fragments are the most numerous and they can have sizes below 1-μm as revealed by cratering experiments (Buhl et al., 2014). Following that line, one may expect such surfaces to be covered by sub-μm grains, which, according to our experiments, should not display strong spectral signatures. Our results imply that the surfaces of most of S-type asteroids are not constituted of hyperfine grains, but these fine grains may be close-packed together and thus behave optically like larger grains (Fig. 12). This later hypothesis is appealing since impact will also tend to compact the surface material and aggregate finer grains to each other.

6. Conclusion

In this article we attempted to synthesize surfaces presenting similarities to what is and might be observed on comets and C-, P- and D-type asteroids, in terms of texture, micro-structures and spectral characteristics, and to determine precisely the effects of grain size and surface porosity on Vis-NIR reflectance spectra.

We first elaborated an experimental protocol to produce powders made of grains with an individual size smaller than the micrometre. Analogues of cometary dust micro-structures have been made by increasing the porosity of these powders by sublimation of "dirty" water ice particles, a method that mimics the process occurring on cometary surfaces.

Spectroscopic measurements on powders of decreasing grain size from 200 μm to 25 μm have shown that grain size strongly influences the shape of reflectance spectra by reducing the depth of the absorption features and changing the spectral slope toward negative values (spectral blueing). When the grain size decreases even more and becomes smaller than about one micrometre, these changes continue and become even more marked. We have also shown that porosity amplifies the decrease of band contrast so much that the weakest absorption features tend to disappear.

We explain these spectral changes by a change in scattering regime due to the reduction in size of the scatterers when grains become hyperfine. In addition, the amplification of these effects when the surface porosity increases may come from a further reduction of the size of individual scatterers, from large (tens to hundreds of micrometres) and compact aggregates of tens to hundreds of grains in the compact surfaces, to tiny (some micrometres) and porous aggregates of only few submicrometre-sized grains in the hyperporous sublimation residues.

This work highlights that studies of composition from spectroscopic observations on small bodies might not be as simple as a search for spectral signatures (absorption bands of components). Indeed, submicrometre grain size and surface porosity can hide the spectral signatures of some components since they tend to make most of silicate spectra relatively blue and featureless. Observers must therefore keep in mind that the absence of the absorption band(s) of a component from a spectrum of a small body, does not necessarily means that this component is absent from its surface. The effects highlighted in this paper can also provide insights to better understand the texture, the activity and the formation scenarios of small bodies of the Solar System from the analysis of their spectroscopic observations.

Future experimentations will explore these grain size and hyperporosity effects in mixtures of several relevant endmembers containing dark materials (opaque minerals, organic matter) as well as in even more porous samples to explore light scattering by individual grains, using the non-absorbing optical properties of potassium bromide (KBr).

Data Availability

The data of all the measured reflectance spectra shown in this article can be found on the Grenoble Astrophysics and Planetology Solid Spectroscopy and Thermodynamics (GhoSST) database hosted in the Solid Spectroscopy Hosting Architecture of Databases and Expertise (SSHADE) in Sultana (2018) (https://doi.org/10.26302/SSHA

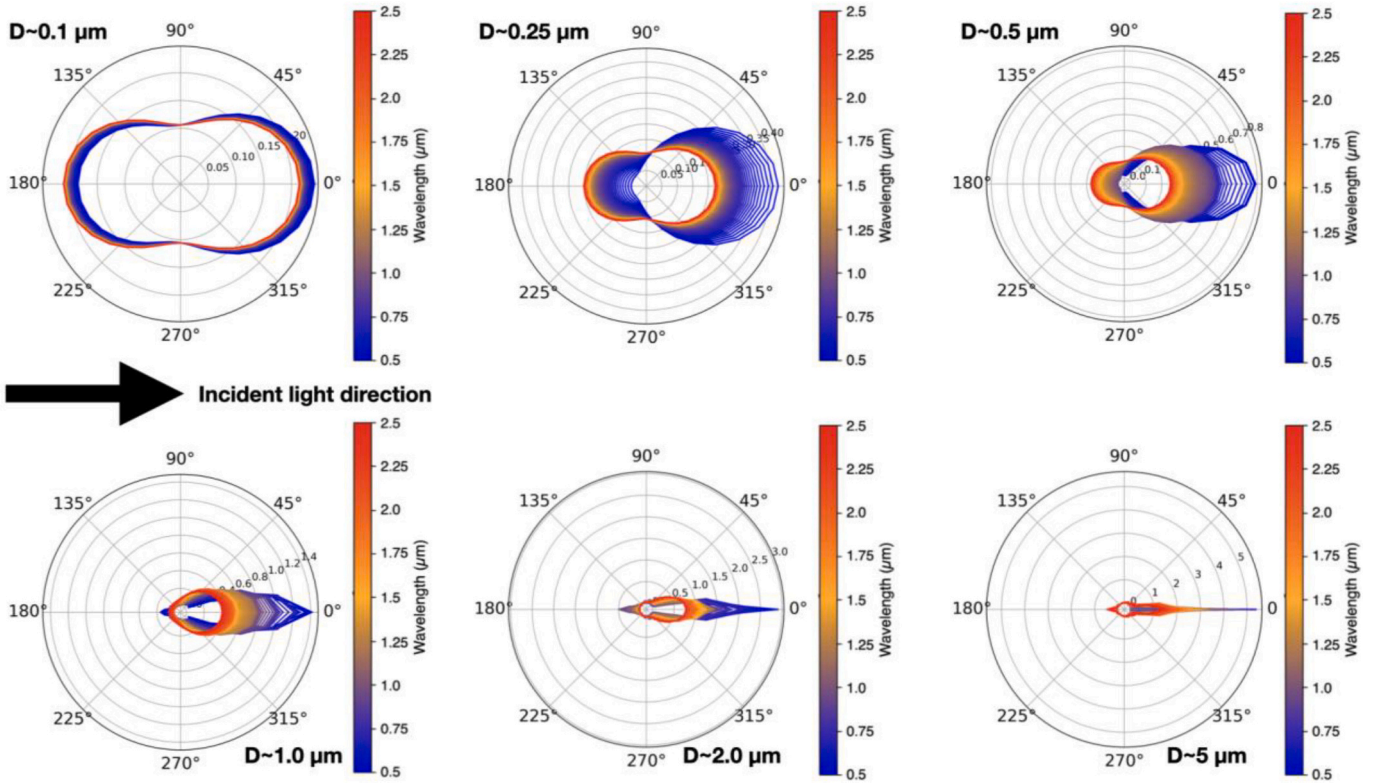

Fig. 14. Normalized single particle phase function computed for a single isolated grain of size *D* over the whole olivine spectrum from 0.5 µm (blue) to 2.5 µm (red). Incident light comes from the left. With the decrease in the grain size, the phase function is less forward scattering and more symmetrical, close to a Rayleigh scattering phase function.

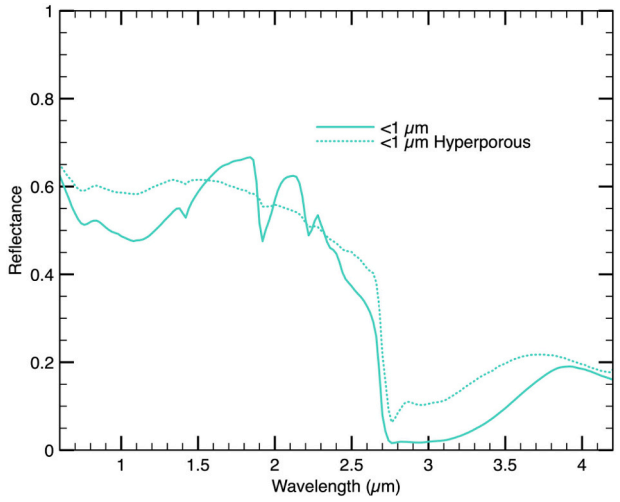

Fig. 15. Reflectance spectra of two surfaces made of the smectite-rich material: a regular (compact) surface of hyperfine grains (solid line) and a sublimation residue of hyperfine grains (dotted line). Around 2.7 µm the phyllosilicate OH absorption feature is significantly reduced in the sublimation residue with respect to the compact surface.

DE/EXPERIMENT_OP_20200908_001).

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgements

This work was funded by the European Research Council under the H2020 framework program/ERC grant agreement no. 771691 (Solarys). Additional support by the Programme National de Planétologie and the Centre National d'Etude Spatiale is acknowledged. This manuscript greatly beneficiated from comments by two reviewers. A special thanks to H. Capelo and C. Cesar from Univesität Bern for providing pyroxene.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.114141.

References

Adams, J.B., Filice, A.L., 1967. Spectral reflectance 0.4 to 2.0 microns of silicate rock powders. J. Geophys. Res. 72, 5705–5715. https://doi.org/10.1029/jz072i022p05705.

Bardyn, A., Baklouti, D., Cottin, H., Fray, N., Briois, C., Paquette, J., Stenzel, O., Engrand, C., Fischer, H., Hornung, K., Isnard, R., Langevin, Y., Lehto, H., Le Roy, L., Ligier, N., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Thirkell, L., Varmuza, K., Zaprudin, B., Kissel, J., Hilchenbach, M., 2017. Carbon-rich dust in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by COSIMA/Rosetta. Mon. Not. R. Astron. Soc. 469, S712–S722. https://doi.org/10.1093/mnras/stx2640.

Beck, P., Garenne, A., Quirico, E., Bonal, L., Montes-Hernandez, G., Moynier, F., Schmitt, B., 2014. Transmission infrared spectra (2-25µm) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV-CK, CR, C2 ungrouped): mineralogy, water, and asteroidal processes. Icarus 229, 263–277. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.10.019.

Bentley, M.S., Schmied, R., Mannel, T., Torkar, K., Jeszenszky, H., Romstedt, J., Levasseur-Regourd, A.-C., Weber, I., Jessberger, E.K., Ehrenfreund, P., Koeberl, C., Havnes, O., 2016. Aggregate dust particles at comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. Nature 537, 73.

Bonnefoy, N., 2001. Développement d'un spectrophoto-goniomètre pour l'étude de la réflectance bidirectionnelle de surfaces géophysiques. Application au soufre et perspectives pour le satellite Io. PhD Thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble I.

Brissaud, O., Schmitt, B., Bonnefoy, N., Douté, S., Rabou, P., Grundy, W., Fily, M., 2004. Spectrogonio radiometer for the study of the bidirectional reflectance and polarization functions of planetary surfaces. 1. Design and tests. Appl. Opt. 43, 1926–1937. https://doi.org/10.1364/AO.43.001926.

Britt, D.T., Cannon, K.M., Donaldson Hanna, K., Hogancamp, J., Poch, O., Beck, P., Martin, D., Escrig, J., Bonal, L., Metzger, P.T., 2019. Simulated asteroid materials based on carbonaceous chondrite mineralogies. Meteorit. Planet. Sci. 54, 2067–2082. https://doi.org/10.1111/maps.13345.

Buhl, E., Sommer, F., Poelchau, M.H., Dresen, G., Kenkmann, T., 2014. Ejecta from experimental impact craters: particle size distribution and fragmentation energy. Icarus 237, 131–142. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.04.039.

Capaccioni, F., Coradini, A., Filacchione, G., Erard, S., Arnold, G., Drossart, P., De Sanctis, M.C., Bockelée-Morvan, D., Capria, M.T., Tosi, F., Leyrat, C., Schmitt, B., Quirico, E., Cerroni, P., Mennella, V., Raponi, A., Ciarniello, M., McCord, T., Moroz, L.V., Palomba, E., Ammannito, E., Barucci, M.A., Bellucci, G., Benkhoff, J., Bibring, J.P., Blanco, A., Blecka, M.I., Carlson, R., Carsenty, U., Colangeli, L., Combes, M., Combi, M., Crovisier, J., Encrenaz, T., Federico, C., Fink, U., Fonti, S., Ip, W.H., Irwin, P., Jaumann, R., Kuehrt, E., Langevin, Y., Magni, G., Mottola, S., Orofino, V., Palumbo, P., Piccioni, G., Schade, U., Taylor, F., Tiphene, D., Tozzi, G.P., Beck, P., Biver, N., Bonal, L., Combe, J.P., Despan, D., Flamini, E., Fornasier, S., Frigeri, A., Grassi, D., Gudipati, M., Longobardo, A., Markus, K., Merlin, F., Orosei, R., Rinaldi, G., Stephan, K., Cartacci, M., Cicchetti, A., Giuppi, S., Hello, Y., Henry, F., Jacquinod, S., Noschese, R., Peter, G., Politi, R., Reess, J.M., Semery, A., 2015. The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta. Science (80-.) 347. https://doi.org/10.1126/science.aaa0628.

Ciarniello, M., Capaccioni, F., Filacchione, G., Raponi, A., Tosi, F., De Sanctis, M.C., Capria, M.T., Erard, S., Bockelee-Morvan, D., Leyrat, C., Arnold, G., Barucci, A., Beck, P., Bellucci, G., Fornasier, S., Longobardo, A., Mottola, S., Palomba, E., Quirico, E., Schmitt, B., 2015. Photometric properties of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from VIRTIS-M onboard Rosetta. Astron. Astrophys. 583, A31. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526307.

Conel, J.E., 1969. Infrared emissivities of silicates: experimental results and a cloudy atmosphere model of spectral emission from condensed particulate mediums. J. Geophys. Res. 74, 1614–1634. https://doi.org/10.1029/JB074i006p01614.

Cooper, C.D., Mustard, J.F., 1999. Effects of very fine particle size on reflectance spectra of Smectite and Palagonitic soil. Icarus 142, 557–570. https://doi.org/10.1006/icar.1999.6221.

Coradini, A., Capaccioni, F., Drossart, P., Arnold, G., Ammannito, E., Angrilli, F., Barucci, A., Bellucci, G., Benkhoff, J., Bianchini, G., Bibring, J.P., Blecka, M., Bockelee-Morvan, D., Capria, M.T., Carlson, R., Carsenty, U., Cerroni, P., Colangeli, L., Combes, M., Combi, M., Crovisier, J., Desanctis, M.C., Encrenaz, E.T., Erard, S., Federico, C., Filacchione, G., Fink, U., Fonti, S., Formisano, V., Ip, W.H., Jaumann, R., Kuehrt, E., Langevin, Y., Magni, G., McCord, T., Mennella, V., Mottola, S., Neukum, G., Palumbo, P., Piccioni, G., Rauer, H., Saggin, B., Schmitt, B., Tiphene, D., Tozzi, G., 2007. Virtis: an imaging spectrometer for the Rosetta mission. Space Sci. Rev. 128, 529–559. https://doi.org/10.1007/s11214-006-9127-5.

Crovisier, J., Brooke, T.~.Y., Hanner, M.~.S., Keller, H.~.U., Lamy, P.~.L., Altieri, B., Bockelée-Morvan, D., Jorda, L., Leech, K., Lellouch, E., 1996. The infrared spectrum of comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) at 4.6 AU from the sun. Astron. Astophys. 315, L385–L388. https://doi.org/10.3724/SP.J.1145.2011.00521.

DellaGiustina, D.N., Emery, J.P., Golish, D.R., Rozitis, B., Bennett, C.A., Burke, K.N., Ballouz, R.L., Becker, K.J., Christensen, P.R., Drouet d'Aubigny, C.Y., Hamilton, V.E., Reuter, D.C., Rizk, B., Simon, A.A., Asphaug, E., Bandfield, J.L., Barnouin, O.S., Barucci, M.A., Bierhaus, E.B., Binzel, R.P., Bottke, W.F., Bowles, N.E., Campins, H., Clark, B.C., Clark, B.E., Connolly, H.C., Daly, M.G., Leon, J. de, Delbo', M., Deshapriya, J.D.P., Elder, C.M., Fornasier, S., Hergenrother, C.W., Howell, E.S., Jawin, E.R., Kaplan, H.H., Kareta, T.R., Le Corre, L., Li, J.Y., Licandro, J., Lim, L.F., Michel, P., Molaro, J., Nolan, M.C., Pajola, M., Popescu, M., Garcia, J.L.R., Ryan, A., Schwartz, S.R., Shultz, N., Siegler, M.A., Smith, P.H., Tatsumi, E., Thomas, C.A., Walsh, K.J., Wolner, C.W.V., Zou, X.D., Lauretta, D.S., Highsmith, D.E., Small, J., Vokrouhlický, D., Brown, E., Donaldson Hanna, K.L., Warren, T., Brunet, C., Chicoine, R.A., Desjardins, S., Gaudreau, D., Haltigin, T., Millington-Veloza, S., Rubi, A., Aponte, J., Gorius, N., Lunsford, A., Allen, B., Grindlay, J., Guevel, D., Hoak, D., Hong, J., Schrader, D.L., Bayron, J., Golubov, O., Sánchez, P., Stromberg, J., Hirabayashi, M., Hartzell, C.M., Oliver, S., Rascon, M., Harch, A., Joseph, J., Squyres, S., Richardson, D., McGraw, L., Ghent, R., Asad, M.M.A., Johnson, C.L., Philpott, L., Susorney, H.C.M., Cloutis, E.A., Hanna, R.D., Ciceri, F., Hildebrand, A. R., Ibrahim, E.M., Breitenfeld, L., Glotch, T., Rogers, A.D., Ferrone, S., Fernandez, Y., Chang, W., Cheuvront, A., Trang, D., Tachibana, S., Yurimoto, H., Brucato, J.R., Poggiali, G., Dotto, E., Epifani, E.M., Crombie, M.K., Lantz, C., Izawa, M.R.M., de Leon, J., Clemett, S., Thomas-Keprta, K., Van wal, S., Yoshikawa, M., Bellerose, J., Bhaskaran, S., Boyles, C., Chesley, S.R., Farnocchia, D., Harbison, A., Kennedy, B., Knight, A., Martinez-Vlasoff, N., Mastrodemos, N., McElrath, T., Owen, W., Park, R., Rush, B., Swanson, L., Takahashi, Y., Velez, D., Yetter, K., Thayer, C., Adam, C., Antreasian, P., Bauman, J., Bryan, C., Carcich, B., Corvin, M., Geeraert, J., Hoffman, J., Leonard, J.M., Lessac-Chenen, E., Levine, A., McAdams, J., McCarthy, L., Nelson, D., Page, B., Pelgrift, J., Sahr, E., Stakkestad, K., Stanbridge, D., Wibben, D., Williams, B., Williams, K., Wolff, P., Hayne, P., Kubitschek, D., Fulchignoni, M., Hasselmann, P., Merlin, F., Praet, A., Billett, O., Boggs, A., Buck, B., Carlson-Kelly, S., Cerna, J., Chaffin, K., Church, E., Coltrin, M., Daly, J., Deguzman, A., Dubisher, R., Eckart, D., Ellis, D., Falkenstern, P., Fisher, A., Fisher, M.E., Fleming, P., Fortney, K., Francis, S., Freund, S., Gonzales, S., Haas, P., Hasten, A., Hauf, D., Hilbert, A., Howell, D., Jaen, F., Jayakody, N., Jenkins, M., Johnson, K., Lefevre, M., Ma, H., Mario, C., Martin, K., May, C., McGee, M., Miller, B., Miller, C., Miller, G., Mirfakhrai, A., Muhle, E., Norman, C., Olds, R., Parish, C., Ryle, M., Schmitzer, M., Sherman, P., Skeen, M., Susak, M., Sutter, B., Tran, Q., Welch, C., Witherspoon, R., Wood, J., Zareski, J., Arvizu-Jakubicki, M., Audi, E., Bandrowski, R., Becker, T.L., Bendall, S., Bloomenthal, H., Blum, D., Boynton, W. V., Brodbeck, J., Chojnacki, M., Colpo, A., Contreras, J., Cutts, J., Dean, D., Diallo, B., Drinnon, D., Drozd, K., Enos, H.L., Enos, R., Fellows, C., Ferro, T., Fisher, M.R., Fitzgibbon, G., Fitzgibbon, M., Forelli, J., Forrester, T., Galinsky, I., Garcia, R., Gardner, A., Habib, N., Hamara, D., Hammond, D., Hanley, K., Harshman, K., Herzog, K., Hill, D., Hoekenga, C., Hooven, S., Huettner, E., Janakus, A., Jones, J., Kidd, J., Kingsbury, K., Balram-Knutson, S.S., Koelbel, L., Kreiner, J., Lambert, D., Lewin, C., Lovelace, B., Loveridge, M., Lujan, M., Maleszewski, C.K., Malhotra, R., Marchese, K., McDonough, E., Mogk, N., Morrison, V., Morton, E., Munoz, R., Nelson, J., Padilla, J., Pennington, R., Polit, A., Ramos, N., Reddy, V., Riehl, M., Roper, H.L., Salazar, S., Selznick, S., Stewart, S., Sutton, S., Swindle, T., Tang, Y.H., Westermann, M., Worden, D., Zega, T., Zeszut, Z., Bjurstrom, A., Bloomquist, L., Dickinson, C., Keates, E., Liang, J., Nifo, V., Taylor, A., Teti, F., Caplinger, M., Bowles, H., Carter, S., Dickenshied, S., Doerres, D., Fisher, T., Hagee, W., Hill, J., Miner, M., Noss, D., Piacentine, N., Smith, M., Toland, A., Wren, P., Bernacki, M., Munoz, D.P., Watanabe, S.I., Sandford, S.A., Aqueche, A., Ashman, B., Barker, M., Bartels, A., Berry, K., Bos, B., Burns, R., Calloway, A., Carpenter, R., Castro, N., Cosentino, R., Donaldson, J., Dworkin, J.P., Cook, J.E., Emr, C., Everett, D., Fennell, D., Fleshman, K., Folta, D., Gallagher, D., Garvin, J., Getzandanner, K., Glavin, D., Hull, S., Hyde, K., Ido, H., Ingegneri, A., Jones, N., Kaotira, P., Liounis, A., Lorentson, C., Lorenz, D., Lyzhoft, J., Mazarico, E.M., Mink, R., Moore, W., Moreau, M., Mullen, S., Nagy, J., Neumann, G., Nuth, J., Poland, D., Rhoads, L., Rieger, S., Rowlands, D., Sallitt, D., Scroggins, A., Shaw, G., Swenson, J., Vasudeva, P., Wasser, M., Zellar, R., Grossman, J., Johnston, G., Morris, M., Wendel, J., Burton, A., Keller, L.P., McNamara, L., Messenger, S., Nakamura-Messenger, K., Nguyen, A., Righter, K., Queen, E., Bellamy, K., Dill, K., Gardner, S., Giuntini, M., Key, B., Kissell, J., Patterson, D., Vaughan, D., Wright, B., Gaskell, R.W., Molaro, J.L., Palmer, E.E., Tricarico, P., Weirich, J.R., Ireland, T., Tait, K., Bland, P., Anwar, S., Bojorquez-Murphy, N., Haberle, C.W., Mehall, G., Rios, K., Franchi, I., Beddingfield, C.B., Marshall, J., Brack, D.N., French, A.S., McMahon, J.W., Scheeres, D.J., McCoy, T.J., Russell, S., Killgore, M., Chodas, M., Lambert, M., Masterson, R.A., Freemantle, J., Seabrook, J.A., Craft, K., Daly, R.T., Ernst, C., Espiritu, R.C., Holdridge, M., Jones, M., Nair, A.H., Nguyen, L., Peachey, J., Perry, M.E., Plescia, J., Roberts, J.H., Steele, R., Turner, R., Backer, J., Edmundson, K., Mapel, J., Milazzo, M., Sides, S., Manzoni, C., May, B., Libourel, G., Thuillet, F., Marty, B., 2019. Properties of rubble-pile asteroid (101955) Bennu from OSIRIS-REx imaging and thermal analysis. Nat. Astron. 3, 341–351. https://doi.org/10.1038/s41550-019-0731-1.

Delsanti, A.C., Boehnhardt, H., Barrera, L., Meech, K.J., Sekiguchi, T., Hainaut, O.R., 2001. $\vec{BV\!RI}$ photometry of 27 Kuiper Belt objects with ESO/very large telescope. Astron. Astrophys. 380, 347–358. https://doi.org/10.1051/0004-6361:20011432.

DeMeo, F.E., Binzel, R.P., Slivan, S.M., Bus, S.J., 2009. An extension of the Bus asteroid taxonomy into the near-infrared. Icarus 202, 160–180. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.02.005.

Dobrică, E., Engrand, C., Leroux, H., Rouzaud, J.N., Duprat, J., 2012. Transmission Electron microscopy of CONCORDIA ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMS): mineralogical properties. Geochim. Cosmochim. Acta 76, 68–82. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.025.

Dobrovolski, O.-V., Kajmakov, E.-A, 1977. Surface phenomena in simulated cometary nuclei. Comets, asteroids, meteorites: Interrelations, evolution and origins; Proceedings of the Thirty-ninth International Colloquium. University of Toledo, Toledo, Ohio, pp. 37–45.

Drake, M.J., 2001. Presidential address: the eucrite/Vesta story. Meteorit. Planet. Sci. 36, 501–513. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2001.tb01892.x.

Emery, J.P., Cruikshank, D.P., Van Cleve, J., 2006. Thermal emission spectroscopy (5.2-38 μm) of three Trojan asteroids with the Spitzer space telescope: detection of fine-grained silicates. Icarus 182, 496–512. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.01.011.

Engrand, C., Duprat, J., Dartois, E., Benzerara, K., Leroux, H., Baklouti, D., Bardyn, A., Briois, C., Cottin, H., Fischer, H., Fray, N., Godard, M., Hilchenbach, M., Langevin, Y., Paquette, J.A., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Stenzel, O., Thirkell, L., 2016. Variations in cometary dust composition from Giotto to Rosetta , clues to their formation mechanisms. Mon. Not. R. Astron. Soc. 462, S323–S330. https://doi.org/10.1093/mnras/stw2844.

Feynman, R.P., 1964. Volume 2: Mainly electromagnetism and matter. Feynman lectures on physics, 2. Addison–Wesley.

Fornasier, S., Hasselmann, P.H., Barucci, M.A., Feller, C., Besse, S., Leyrat, C., Lara, L., Gutierrez, P.J., Oklay, N., Tubiana, C., Scholten, F., Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P. L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., Keller, H.U., Agarwal, J., A'Hearn, M.F., Bertaux, J.-L., Bertini, I., Cremonese, G., Da Deppo, V., Davidsson, B., Debei, S., De Cecco, M., Fulle, M., Grousin, O., Güttler, C., Hviid, S.F., Ip, W., Jorda, L., Knollenberg, J., Kovacs, G., Kramm, R., Kührt, E., Küppers, M., La Forgia, F., Lazzarin, M., Moreno, J.J.L., Marzari, F., Matz, K.-D., Michalik, H., Moreno, F., Mottola, S., Naletto, G., Pajola, M., Pommerol, A., Preusker, F., Shi, X., Snodgrass, C., Thomas, N., Vincent, J.-B., 2015. Spectrophotometric Properties of the Nucleus of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from the OSIRIS Instrument Onboard the ROSETTA Spacecraft 30. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201525901.

Gail, H. -P., Hoppe, P., 2010. The origins of protoplanetary dust and the formation of accretion disks. Protoplanetary Dust: Astrochemical and Cosmochemical Perspectives. Cambridge University Press, Cambridge.

Greenberg, J., 1986. Predicting that comet Halley is dark. Nature 321, 385. https://doi.org/10.1038/321385a0.

Grisolle, F., Schmitt, B., Beck, P., Philippe, S., Brissaud, O., 2014. Experimental simulation of the condensation and metamorphism of seasonal CO2 condensates under martian conditions. EPSC Abstr. 9. EPSC2014-635.

Grundy, W.M., Schmitt, B., 1998. The temperature-dependent near-infrared absorption spectrum of hexagonal H2O ice. J. Geophys. Res. E Planets 103, 25809–25822. https://doi.org/10.1029/98JE00738.

Güttler, C., Mannel, T., Rotundi, A., Merouane, S., Fulle, M., Bockelée-Morvan, D., Lasue, J., Levasseur-Regourd, A.-C., Blum, J., Naletto, G., Sierks, H., Hilchenbach, M., Tubiana, C., Capaccioni, F., Paquette, J.~.A., Flandes, A., Moreno, F., Agarwal, J., Bodewits, D., Bertini, I., Tozzi, G.P., Hornung, K., Langevin, Y., Krüger, H., Longobardo, A., Della Corte, V., Tóth, I., Filacchione, G., Ivanovski, S.~.L., Mottola, S., Rinaldi, G., 2019. Synthesis of the morphological description of Cometary dust at comet 67P. arXiv e-prints. arXiv:1902.10634.

Hamilton, V.E., Simon, A.A., Christensen, P.R., Reuter, D.C., Clark, B.E., Barucci, M.A., Bowles, N.E., Boynton, W.V., Brucato, J.R., Cloutis, E.A., Connolly, H.C., Donaldson Hanna, K.L., Emery, J.P., Enos, H.L., Fornasier, S., Haberle, C.W., Hanna, R.D., Howell, E.S., Kaplan, H.H., Keller, L.P., Lantz, C., Li, J.Y., Lim, L.F., McCoy, T.J., Merlin, F., Nolan, M.C., Praet, A., Rozitis, B., Sandford, S.A., Schrader, D.L., Thomas, C.A., Zou, X.D., Lauretta, D.S., Highsmith, D.E., Small, J., Vokrouhlický, D., Bowles, N.E., Brown, E., Donaldson Hanna, K.L., Warren, T., Brunet, C., Chicoine, R. A., Desjardins, S., Gaudreau, D., Haltigin, T., Millington-Veloza, S., Rubi, A., Aponte, J., Gorius, N., Lunsford, A., Allen, B., Grindlay, J., Guevel, D., Hoak, D., Hong, J., Schrader, D.L., Bayron, J., Golubov, O., Sánchez, P., Stromberg, J., Hirabayashi, M., Hartzell, C.M., Oliver, S., Rascon, M., Harch, A., Joseph, J., Squyres, S., Richardson, D., Emery, J.P., McGraw, L., Ghent, R., Binzel, R.P., Asad, M.M.A., Johnson, C.L., Philpott, L., Susorney, H.C.M., Cloutis, E.A., Hanna, R. D., Connolly, H.C., Ciceri, F., Hildebrand, A.R., Ibrahim, E.M., Breitenfeld, L., Glotch, T., Rogers, A.D., Clark, B.E., Ferrone, S., Thomas, C.A., Campins, H., Fernandez, Y., Chang, W., Cheuvront, A., Trang, D., Tachibana, S., Yurimoto, H., Brucato, J.R., Poggiali, G., Pajola, M., Dotto, E., Mazzotta Epifani, E., Crombie, M.K., Lantz, C., Izawa, M.R.M., de Leon, J., Licandro, J., Garcia, J.L.R., Clemett, S., Thomas-Keprta, K., Van wal, S., Yoshikawa, M., Bellerose, J., Bhaskaran, S., Boyles, C., Chesley, S.R., Elder, C.M., Farnocchia, D., Harbison, A., Kennedy, B., Knight, A., Martinez-Vlasoff, N., Mastrodemos, N., McElrath, T., Owen, W., Park, R., Rush, B., Swanson, L., Takahashi, Y., Velez, D., Yetter, K., Thayer, C., Adam, C., Antreasian, P., Bauman, J., Bryan, C., Carcich, B., Corvin, M., Geeraert, J., Hoffman, J., Leonard, J.M., Lessac-Chenen, E., Levine, A., McAdams, J., McCarthy, L., Nelson, D., Page, B., Pelgrift, J., Sahr, E., Stakkestad, K., Stanbridge, D., Wibben, D., Williams, B., Williams, K., Wolff, P., Hayne, P., Kubitschek, D., Deshapriya, J.D.P., Fornasier, S., Fulchignoni, M., Hasselmann, P., Merlin, F., Praet, A., Bierhaus, E.B., Billett, O., Boggs, A., Buck, B., Carlson-Kelly, S., Cerna, J., Chaffin, K., Church, E., Coltrin, M., Daly, J., Deguzman, A., Dubisher, R., Eckart, D., Ellis, D., Falkenstern, P., Fisher, A., Fisher, M.E., Fleming, P., Fortney, K., Francis, S., Freund, S., Gonzales, S., Haas, P., Hasten, A., Hauf, D., Hilbert, A., Howell, D., Jaen, F., Jayakody, N., Jenkins, M., Johnson, K., Lefevre, M., Ma, H., Mario, C., Martin, K., May, C., McGee, M., Miller, B., Miller, C., Miller, G., Mirfakhrai, A., Muhle, E., Norman, C., Olds, R., Parish, C., Ryle, M., Schmitzer, M., Sherman, P., Skeen, M., Susak, M., Sutter, B., Tran, Q., Welch, C., Witherspoon, R., Wood, J., Zareski, J., Arvizu-Jakubicki, M., Asphaug, E., Audi, E., Ballouz, R.L., Bandrowski, R., Becker, K.J., Becker, T.L., Bendall, S., Bennett, C.A., Bloomenthal, H., Blum, D., Boynton, W.V., Brodbeck, J., Burke, K.N., Chojnacki, M., Colpo, A., Contreras, J., Cutts, J., Drouet d'Aubigny, C.Y., Dean, D., DellaGiustina, D. N., Diallo, B., Drinnon, D., Drozd, K., Enos, H.L., Enos, R., Fellows, C., Ferro, T., Fisher, M.R., Fitzgibbon, G., Fitzgibbon, M., Forelli, J., Forrester, T., Galinsky, I., Garcia, R., Gardner, A., Golish, D.R., Habib, N., Hamara, D., Hammond, D., Hanley, K., Harshman, K., Hergenrother, C.W., Herzog, K., Hill, D., Hoekenga, C., Hooven, S., Howell, E.S., Huettner, E., Janakus, A., Jones, J., Kareta, T.R., Kidd, J., Kingsbury, K., Balram-Knutson, S.S., Koelbel, L., Kreiner, J., Lambert, D., Lauretta, D.S., Lewin, C., Lovelace, B., Loveridge, M., Lujan, M., Maleszewski, C.K., Malhotra, R., Marchese, K., McDonough, E., Mogk, N., Morrison, V., Morton, E., Munoz, R., Nelson, J., Nolan, M.C., Padilla, J., Pennington, R., Polit, A., Ramos, N., Reddy, V., Riehl, M., Rizk, B., Roper, H.L., Salazar, S., Schwartz, S.R., Selznick, S., Shultz, N., Smith, P.H., Stewart, S., Sutton, S., Swindle, T., Tang, Y.H., Westermann, M., Wolner, C.W.V., Worden, D., Zega, T., Zeszut, Z., Bjurstrom, A., Bloomquist, L., Dickinson, C., Keates, E., Liang, J., Nifo, V., Taylor, A., Teti, F., Caplinger, M., Bowles, H., Carter, S., Dickenshied, S., Doerres, D., Fisher, T., Hagee, W., Hill, J., Miner, M., Noss, D., Piacentine, N., Smith, M., Toland, A., Wren, P., Bernacki, M., Munoz, D.P., Watanabe, S.I., Sandford, S.A., Aqueche, A., Ashman, B., Barker, M., Bartels, A., Berry, K., Bos, B., Burns, R., Calloway, A., Carpenter, R., Castro, N., Cosentino, R., Donaldson, J., Dworkin, J.P., Elsila Cook, J., Emr, C., Everett, D., Fennell, D., Fleshman, K., Folta, D., Gallagher, D., Garvin, J., Getzandanner, K., Glavin, D., Hull, S., Hyde, K., Ido, H., Ingegneri, A., Jones, N., Kaotira, P., Lim, L.F., Liounis, A., Lorentson, C., Lorenz, D., Lyzhoft, J., Mazarico, E. M., Mink, R., Moore, W., Moreau, M., Mullen, S., Nagy, J., Neumann, G., Nuth, J., Poland, D., Reuter, D.C., Rhoads, L., Rieger, S., Rowlands, D., Sallitt, D., Scroggins, A., Shaw, G., Simon, A.A., Swenson, J., Vasudeva, P., Wasser, M., Zellar, R., Grossman, J., Johnston, G., Morris, M., Wendel, J., Burton, A., Keller, L.P., McNamara, L., Messenger, S., Nakamura-Messenger, K., Nguyen, A., Righter, K., Queen, E., Bellamy, K., Dill, K., Gardner, S., Giuntini, M., Key, B., Kissell, J., Patterson, D., Vaughan, D., Wright, B., Gaskell, R.W., Le Corre, L., Li, J.Y., Molaro, J. L., Palmer, E.E., Siegler, M.A., Tricarico, P., Weirich, J.R., Zou, X.D., Ireland, T., Tait, K., Bland, P., Anwar, S., Bojorquez-Murphy, N., Christensen, P.R., Haberle, C. W., Mehall, G., Rios, K., Franchi, I., Rozitis, B., Beddingfield, C.B., Marshall, J., Brack, D.N., French, A.S., McMahon, J.W., Scheeres, D.J., Jawin, E.R., McCoy, T.J., Russell, S., Killgore, M., Bottke, W.F., Hamilton, V.E., Kaplan, H.H., Walsh, K.J., Bandfield, J.L., Clark, B.C., Chodas, M., Lambert, M., Masterson, R.A., Daly, M.G., Freemantle, J., Seabrook, J.A., Barnouin, O.S., Craft, K., Daly, R.T., Ernst, C., Espiritu, R.C., Holdridge, M., Jones, M., Nair, A.H., Nguyen, L., Peachey, J., Perry, M.E., Plescia, J., Roberts, J.H., Steele, R., Turner, R., Backer, J., Edmundson, K., Mapel, J., Milazzo, M., Sides, S., Manzoni, C., May, B., Delbo', M., Libourel, G., Michel, P., Ryan, A., Thuillet, F., Marty, B., 2019. Evidence for widespread hydrated minerals on asteroid (101955) Bennu. Nat. Astron. 3, 332–340. https://doi.org/10.1038/s41550-019-0722-2.

Hapke, B., 1993. Theory of reflectance and Emittance spectroscopy, theory of reflectance and Emittance spectroscopy, second edition. Cambridge University Press, Cambridge. https://doi.org/10.1017/CBO9781139025683.

Hapke, B.W., 2012. Bidirectional reflectance spectroscopy 7. In: The single particle phase function hockey stick relation. Icarus, 221, pp. 1079–1083. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.10.022.

Herique, A., Kofman, W., Beck, P., Bonal, L., Buttarazzi, I., Heggy, E., Lasue, J., Levasseur-Regourd, A.-C., Quirico, E., Zine, S., 2016. Cosmochemical implications of CONSERT permittivity characterization of 67P/CG. Mon. Not. R. Astron. Soc. 462, S516–S532. https://doi.org/10.1093/mnras/stx040.

Hsieh, H., 2020. Active asteroids, in: Oxford research encyclopedia of planetary science. Oxford university press, pp. 1–31. https://doi.org/10.1093/acrefore/9780190647926.013.188.

Hunt, G.R., Vincent, R.K., 1968. The behavior of spectral features in the infrared emission from particulate surfaces of various grain sizes. J. Geophys. Res. 73, 6039–6046. https://doi.org/10.1029/JB073i018p06039.

Kofman, W., Goutail, J.-P., Pasquero, P., Sierks, H., Preusker, F., Svedhem, H., Van Zyl, J., Edenhofer, P., Herique, A., Ciarletti, V., Heggy, E., Eyraud, C., Elachi, C., Barbin, Y., Zine, S., Kofman, W., Clifford, S., Statz, C., Williams, I., Levasseur-Regourd, A.-C., Jorda, L., Puget, P., Plettemeier, D., Nielsen, E., Lasue, J., Barriot, J.-P., Rogez, Y., 2015. Properties of the 67P/Churyumov-Gerasimenko interior revealed by CONSERT radar. Science (80-.) 349, aab0639. https://doi.org/10.1126/science.aab0639.

Langevin, Y., Hilchenbach, M., Vincendon, M., Merouane, S., Hornung, K., Ligier, N., Engrand, C., Schulz, R., Kissel, J., Rynö, J., 2017. Optical properties of cometary particles collected by the COSIMA mass spectrometer on-board Rosetta during the rendezvous phase around comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. Mon. Not. R. Astron. Soc. 469, S535–S549. https://doi.org/10.1093/mnras/stx2070.

Le Bras, A., Erard, S., 2003. Reflectance spectra of regolith analogs in the mid-infrared: effects of grain size. Planet. Space Sci. 51, 281–294. https://doi.org/10.1016/S0032-0633(03)00017-5.

Levasseur-Regourd, A.C., Agarwal, J., Cottin, H., Engrand, C., Flynn, G., Fulle, M., Gombosi, T., Langevin, Y., Lasue, J., Mannel, T., Merouane, S., Poch, O., Thomas, N., Westphal, A., 2018. Cometary dust, space science reviews. Springer science+ business media B.V., part of springer nature. https://doi.org/10.1007/s11214-018-0496-3.

Lyon, R.J.P., 1963. Evaluation of Infrared Spectrophotometry for Compositional Analysis of Lunar and Planetary Soils.

Mannel, T., Levasseur-Regourd, A.-C., Bentley, M.S., Romstedt, J., Torkar, K., Jeszenszky, H., Schmied, R., 2016. Fractal cometary dust – a window into the early solar system. Mon. Not. R. Astron. Soc. 462, S304–S311. https://doi.org/10.1093/mnras/stw2898.

Mannel, T., Bentley, M.S., Boakes, P.D., Jeszenszky, H., Ehrenfreund, P., Engrand, C., Koeberl, C., Romstedt, J., Schmied, R., Torkar, K., Weber, I., 2019. Dust of Comet 67P / Churyumov-Gerasimenko Collected by Rosetta / MIDAS: Classification and Extension to the Nanometer Scale.

Mustard, J.F., Hays, J.E., 1997. Effects of hyperfine particles on reflectance spectra from 0.3 to 25 μm. Icarus 125, 145–163. https://doi.org/10.1006/icar.1996.5583.

Nakamura, T., Noguchi, T., Tanaka, M., Zolensky, M.E., Kimura, M., Tsuchiyama, A., Nakato, A., Ogami, T., Ishida, H., Uesugi, M., Yada, T., Shirai, K., Fujimura, A., Okazaki, R., Sandford, S.A., Ishibashi, Y., Abe, M., Okada, T., Ueno, M., Mukai, T., Yoshikawa, M., Kawaguchi, J., 2011. Itokawa dust particles: A direct link between S-type asteroids and ordinary chondrites. Science (80-.) 333, 1113–1116. https://doi.org/10.1126/science.1207758.

Nakashima, D., Kita, N.T., Ushikubo, T., Noguchi, T., Nakamura, T., Valley, J.W., 2013. Oxygen three-isotope ratios of silicate particles returned from asteroid Itokawa by the Hayabusa spacecraft: A strong link with equilibrated LL chondrites. Earth Planet. Sci. Lett. 379, 127–136. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.08.009.

Pieters, C.M., 1983. Strength of mineral absorption features in the transmitted component of near-infrared reflected light: first results from Relab. J. Geophys. Res. 88, 9534–9544. https://doi.org/10.1029/JB088iB11p09534.

Poch, O., Pommerol, A., Jost, B., Carrasco, N., Szopa, C., Thomas, N., 2016. Sublimation of water ice mixed with silicates and tholins: evolution of surface texture and reflectance spectra, with implications for comets. Icarus 267, 154–173. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.12.017.

Pieters, C.M., Fischer, E.M., Rode, O., Basu, A., 1993. Optical Effects of Space Weathering' The Role of the Finest Fraction. J. Geophys. Res. 98, 20817–20824. https://doi.org/10.1029/93JE02467.

Poch, O., Istiqomah, I., Quirico, E., Beck, P., Schmitt, B., Theulé, P., Faure, A., Hily-Blant, P., Bonal, L., Raponi, A., Ciarniello, M., Rousseau, B., Potin, S., Brissaud, O., Flandinet, L., Filacchione, G., Pommerol, A., Thomas, N., Kappel, D., Mennella, V., Moroz, L., Vinogradoff, V., Arnold, G., Erard, S., Bockelée-Morvan, D., Leyrat, C., Capaccioni, F., De Sanctis, M.C., Longobardo, A., Mancarella, F., Palomba, E., Tosi, F., 2020. Ammonium salts are a reservoir of nitrogen on a cometary nucleus and possibly on some asteroids. Science (80-.) 367. https://doi.org/10.1126/science.aaw7462 eaaw7462.

Pommerol, A., Schmitt, B., Beck, P., Brissaud, O., 2009. Water sorption on martian regolith analogs: thermodynamics and near-infrared reflectance spectroscopy. Icarus 204, 114–136. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.06.013.

Pommerol, A., Thomas, N., El-Maarry, M.R., Pajola, M., Groussin, O., Auger, A.-T., Oklay, N., Fornasier, S., Feller, C., Davidsson, B., Gracia-Berná, A., Jost, B., Marschall, R., Poch, O., Barucci, M.A., Bertaux, J.-L., La Forgia, F., Keller, H.U.,

Kührt, E., Lowry, S.C., Mottola, S., Naletto, G., Sierks, H., Barbieri, C., Lamy, P.L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., Agarwal, J., A'Hearn, M.F., Bertini, I., Boudreault, S., Cremonese, G., Da Deppo, V., De Cecco, M., Debei, S., Güttler, C., Fulle, M., Gutierrez, P.J., Hviid, S.F., Ip, W.-H., Jorda, L., Knollenberg, J., Kovacs, G., Kramm, J.-R., Küppers, E., Lara, L., Lazzarin, M., Lopez Moreno, J.L., Marzari, F., Michalik, H., Preusker, F., Scholten, F., Tubiana, C., Vincent, J.-B., 2015. OSIRIS observations of meter-sized exposures of H 2 O ice at the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko and interpretation using laboratory experiments. Astron. Astrophys. 583, A25. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201525977.

Pommerol, A., Jost, B., Poch, O., Yoldi, Z., Brouet, Y., Gracia-Berná, A., Cerubini, R., Galli, A., Wurz, P., Gundlach, B., Blum, J., Carrasco, N., Szopa, C., Thomas, N., 2019. Experimenting with mixtures of water ice and dust as analogues for icy planetary material: recipes from the ice Laboratory at the University of Bern. Space Sci. Rev. 215 https://doi.org/10.1007/s11214-019-0603-0.

Potin, S., Brissaud, O., Beck, P., Schmitt, B., Magnard, Y., Correia, J.-J., Rabou, P., Jocou, L., 2018. SHADOWS: a spectro-gonio radiometer for bidirectional reflectance studies of dark meteorites and terrestrial analogs: design, calibrations, and performances on challenging surfaces. Appl. Opt. 57, 8279. https://doi.org/10.1364/AO.57.008279.

Potin, S., Beck, P., Usui, F., Bonal, L., Vernazza, P., Schmitt, B., 2020. Style and intensity of hydration among C-complex asteroids: A comparison to desiccated carbonaceous chondrites. Icarus 348, 113826. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113826.

Price, M.C., Kearsley, A.T., Burchell, M.J., Hörz, F., Borg, J., Bridges, J.C., Cole, M.J., Floss, C., Graham, G., Green, S.F., Hoppe, P., Leroux, H., Marhas, K.K., Park, N., Stroud, R., Stadermann, F.J., Telisch, N., Wozniakiewicz, P.J., 2010. Comet 81P/wild 2: the size distribution of finer (sub-10-μm) dust collected by the stardust spacecraft. Meteorit. Planet. Sci. 45, 1409–1428. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01104.x.

Quirico, E., Moroz, L.V., Schmitt, B., Arnold, G., Faure, M., Beck, P., Bonal, L., Ciarniello, M., Capaccioni, F., Filacchione, G., Erard, S., Leyrat, C., Bockelée-Morvan, D., Zinzi, A., Palomba, E., Drossart, P., Tosi, F., Capria, M.T., De Sanctis, M. C., Raponi, A., Fonti, S., Mancarella, F., Orofino, V., Barucci, A., Blecka, M.I., Carlson, R., Despan, D., Faure, A., Fornasier, S., Gudipati, M.S., Longobardo, A., Markus, K., Mennella, V., Merlin, F., Piccioni, G., Rousseau, B., Taylor, F., 2016. Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko: insights from the VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer. Icarus 272, 32–47. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.02.028.

Riedler, W., Torkar, K., Jeszenszky, H., Romstedt, J., Alleyne, H.S.C., Arends, H., Barth, W., Biezen, J.V.D., Butler, B., Ehrenfreund, P., Fehringer, M., Fremuth, G., Gavira, J., Havnes, O., Jessberger, E.K., Kassing, R., Klöck, W., Koeberl, C., Levasseur-Regourd, A.C., Maurette, M., Rüdenauer, F., Schmidt, R., Stangl, G., Steller, M., Weber, I., 2007. MIDAS - the micro-imaging dust analysis system for the Rosetta mission. Space Sci. Rev. 128, 869–904. https://doi.org/10.1007/s11214-006-9040-y.

Rietmeijer, F.J.M., 1993. Size distributions in two porous chondritic micrometeorites. Earth Planet. Sci. Lett. 117, 609–617. https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90106-J.

Rousseau, B., Érard, S., Beck, P., Quirico, E., Schmitt, B., Brissaud, O., Montes-Hernandez, G., Capaccioni, F., Filacchione, G., Bockelée-Morvan, D., Leyrat, C., Ciarniello, M., Raponi, A., Kappel, D., Arnold, G., Moroz, L.V., Palomba, E., Tosi, F., 2018. Laboratory simulations of the Vis-NIR spectra of comet 67P using sub-μm sized cosmochemical analogues. Icarus 306, 306–318. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.10.015.

Salisbury, J.W., Eastes, J.W., 1985. The effect of particle size and porosity on spectral contrast in the mid-infrared. Icarus 64, 586–588. https://doi.org/10.1016/0019-1035(85)90078-8.

Salisbury, J.W., Wald, A., 1992. The role of volume scattering in reducing spectral contrast of reststrahlen bands in spectra of powdered minerals. Icarus 96, 121–128. https://doi.org/10.1016/0019-1035(92)90009-V.

Saunders, S.R., Fanale, F.P., Parker, T.J., Stephens, J.B., Sutton, S., 1986. Properties of filamentary sublimation residues from dispersions of clay in ice. Icarus 66, 94–104. https://doi.org/10.1016/0019-1035(86)90009-6.

Serventi, G., Carli, C., 2017. The role of very fine particle sizes in the reflectance spectroscopy of plagioclase-bearing mixtures: new understanding for the interpretation of the finest sizes of the lunar regolith. Icarus 293, 157–171. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.04.018.

Strutt, J.W., 1871. On the Light from the Sky, its Polarization and Colour, in: Scientific Papers. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 87–103. https://doi.org/10.1017/CBO9780511703966.009.

Sultana, Robin, 2018. Vis-NIR reflectance spectra of powdered olivine, pyroxene, smectite and silica at 4 different grain sizes (from sub-μm to 200 μm) and with sub-μm grains in compact or porous surfaces. SSHADE/GhoSST (OSUG Data Center) (Dataset/Spectral Data). https://doi.org/10.26302/SSHADE/EXPERIMENT_OP_20200908_001.

Sumlin, B.J., Heinson, W.R., Chakrabarty, R.K., 2018. Retrieving the aerosol complex refractive index using PyMieScatt: A Mie computational package with visualization capabilities. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 205, 127–134. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.10.012.

Tsuchiyama, A., Uesugi, M., Uesugi, K., Nakano, T., Noguchi, R., Matsumoto, T., Matsuno, J., Nagano, T., Imai, Y., Shimada, A., Takeuchi, A., Suzuki, Y., Nakamura, T., Noguchi, T., Abe, M., Yada, T., Fujimura, A., 2014. Three-dimensional microstructure of samples recovered from asteroid 25143 Itokawa: comparison with LL5 and LL6 chondrite particles. Meteorit. Planet. Sci. 49, 172–187. https://doi.org/10.1111/maps.12177.

Vernazza, P., Beck, P., 2016. Composition of Solar System Small Bodies.

Vernazza, P., Delbo, M., King, P.L., Izawa, M.R.M., Olofsson, J., Lamy, P., Cipriani, F., Binzel, R.P., Marchis, F., Merín, B., Tamanai, A., 2012. High surface porosity as the origin of emissivity features in asteroid spectra. Icarus 221, 1162–1172. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.04.003.

Vernazza, P., Marsset, M., Beck, P., Binzel, R.P., Birlan, M., Brunetto, R., Demeo, F.E., Djouadi, Z., Dumas, C., Merouane, S., Mousis, O., Zanda, B., 2015. Interplanetary dust particles as samples of icy asteroids. Astrophys. J. 806 (2), 204. https://doi.org/10.1088/0004-637X/806/2/204.

Yurimoto, H., Abe, K., Abe, M., Ebihara, M., Fujimura, A., Hashiguchi, M., Hashizume, K., Ireland, T.R., Itoh, S., Katayama, J., Kato, C., Kawaguchi, J., Kawasaki, N., Kitajima, F., Kobayashi, S., Meike, T., Mukai, T., Nagao, K., Nakamura, T., Naraoka, H., Noguchi, T., Okazaki, R., Park, C., Sakamoto, N., Seto, Y., Takei, M., Tsuchiyama, A., Uesugi, M., Wakaki, S., Yada, T., Yamamoto, K., Yoshikawa, M., Zolensky, M.E., 2011. Oxygen and magnesium isotopic compositions of asteroid 25143 Itokawa returned by the Hayabusa Mission. Science (80-.) 333, 116–119.

Zeidler, S., Posch, T., Mutschke, H., Richter, H., Wehrhan, O., 2011. Near-infrared absorption properties of oxygen-rich stardust analogs: the influence of coloring metal ions. Astron. Astrophys. 526, 1–10. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201015219.

Zolensky, M., Zega, T.J., Yano, H., Wirick, S., Westphal, A.J., Weisberg, M.K., Weber, I., Warren, J.L., Velbel, M.A., Tsuchiyama, A., Tsou, P., Toppani, A., Tomioka, N., Tomeoka, K., Telisch, N., Taheri, M., Susini, J., Stroud, R., Stephan, T., Stadermann, F.J., Snead, C.J., Simon, S.B., Simionovici, A., See, T.H., Robert, F., Rietmeijer, F.J.M., Rao, W., Perronnet, M.C., Papanastassiou, D.A., Okudaira, K., Ohsumi, K., Ohnishi, I., Nakamura-Messenger, K., Nakamura, T., Mostefaoui, S., Mikouchi, T., Meibom, A., Matrajt, G., Marcus, M.A., Leroux, H., Lemelle, L., Le, L., Lanzirotti, A., Langenhorst, F., Krot, A.N., Keller, L.P., Kearsley, A.T., Joswiak, D., Jacob, D., Ishii, H., Harvey, R., Hagiya, K., Grossman, L., Grossman, J.H., Graham, G. A., Gounelle, M., Gillet, P., Genge, M.J., Flynn, G., Ferroir, T., Fallon, S., Ebel, D.S., Dai, Z.R., Cordier, P., Clark, B., Chi, M., Butterworth, A.L., Brownlee, D.E., Bridges, J.C., Brennan, S., Brearley, A., Bradley, J.P., Bleuet, P., Bland, P.A., Bastien, R., 2006. Mineralogy and petrology of comet 81P/wild 2 nucleus samples. Science (80-.) 314, 1735–1739. https://doi.org/10.1126/science.1135842.

nature COMMUNICATIONS

ARTICLE

https://doi.org/10.1038/s41467-020-20494-5 OPEN

Dwarf planet (1) Ceres surface bluing due to high porosity resulting from sublimation

Stefan E. Schröder[1✉], Olivier Poch[2], Marco Ferrari[3], Simone De Angelis[3], Robin Sultana[2], Sandra M. Potin[2], Pierre Beck[2], Maria Cristina De Sanctis[3] & Bernard Schmitt[2]

The Dawn mission found that the dominant colour variation on the surface of dwarf planet Ceres is a change of the visible spectral slope, where fresh impact craters are surrounded by blue (negative spectral-sloped) ejecta. The origin of this colour variation is still a mystery. Here we investigate a scenario in which an impact mixes the phyllosilicates present on the surface of Ceres with the water ice just below. In our experiment, Ceres analogue material is suspended in liquid water to create intimately mixed ice particles, which are sublimated under conditions approximating those on Ceres. The sublimation residue has a highly porous, foam-like structure made of phyllosilicates that scattered light in similar blue fashion as the Ceres surface. Our experiment provides a mechanism for the blue colour of fresh craters that can naturally emerge from the Ceres environment.

[1] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Berlin 12489, Germany. [2] University Grenoble Alpes, CNRS, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG), Grenoble 38000, France. [3] Istituto di Astrofisica e Planetologia Spaziali-INAF, Rome 00133, Italy. ✉email: stefanus.schroeder@dlr.de

When Dawn arrived at dwarf planet (1) Ceres, it quickly became clear that the dominant colour variation over the surface is a variation of the spectral slope from the visible to the near-infrared (near-IR)[1–4]. Material that we refer to as blue is characterized by a negative spectral slope, both in absolute and relative sense. The average spectrum of Ceres is almost flat and featureless from the visible up to 2.7 µm, where a complex of bands beyond 2.7 µm indicates the presence of ammoniated phyllosilicates[5], likely of the smectite group[6]. The widespread distribution of these aqueous alteration products points to a global distribution of liquid water in the interior of Ceres in the past[7]. Presently, water ice appears to be abundant just below the surface[8–10], and the crust may hold up to 25% of water ice by volume[11]. Blue material on Ceres is uniquely associated with fresh features, predominantly young impact craters[4,12,13]. Some of the strongest blue signatures are associated with Haulani, a 34 km diameter crater located at 10. 8°E, 5. 8°N, which can be clearly recognized at the centre of the global map in Fig. 1 (ref. [4]). Haulani is one of the youngest craters on Ceres, with an estimated age of 2 Ma[12,14], and both its interior and ejecta are blue. Figure 2 shows Haulani as it appeared to Dawn's Visual Infrared Mapping Spectrometer (VIR)[15]. The plot shows the reflectance spectra at two locations, one in the blue interior and the other outside the crater at a location about two crater radii distant, where bluing is not evident[4]. The ratio spectrum reveals that the blue nature of Haulani is characterized by the introduction of a negative spectral slope over the visible and near-IR range, up to 3 µm. Beyond 3 µm the spectrum is increasingly dominated by thermal emission. The blue trend in the ratio spectrum in the thermal IR reflects the fact that Haulani is colder than its surroundings[16].

The origin of the blue colour is not yet understood. On comet 67P/Churyumov-Gerasimenko, a bluing of the spectral slope is interpreted as meaning enriched in water ice[17], but water ice is not stable on the surface of Ceres[18], apart from permanently shadowed regions on the poles[19]. Schröder et al.[4] proposed an explanation on the basis of an experiment by Poch et al.[20], in which sublimation of a mixture of montmorillonite and water ice resulted in an extremely porous sublimation residue that was bluer than the original material. When smectite phyllosilicates like montmorillonite are mixed with liquid water, hydration of the inter-layer space will lead to partial delamination, resulting in suspended nano-sized platelets and aggregates thereof. Freezing the suspension leads to the growth of water ice crystals, with platelets concentrating at the crystal interfaces[21]. Subsequent sublimation replaces the ice crystals with voids, and only the phyllosilicate platelets remain to form a porous network, or foam. Poch et al. tentatively attributed the bluing in their sublimation residue to Rayleigh scattering by sub-µm-sized scattering centres in the foam.

On Ceres, impacts would mix the phyllosilicates on the surface with water ice below to create ejecta of icy mud, which sublimation residue could be similarly porous and blue[4]. Stephan et al.[13] instead argued that it is the impacts themselves that pulverize the phyllosilicates into dust, out of which aggregates spontaneously form to scatter light in Rayleigh fashion. The latter model is based on grinding experiments with antigorite by Bishop et al.[22]. In both explanations, the bluing is attributed to Rayleigh scattering by fine phyllosilicate structures, but they differ in how these structures are formed. Bluing due to the presence of salts, which have been identified on the surface of Ceres[23], is problematic because it would be accompanied by a strong increase in brightness. Rayleigh scattering in a particulate surface was first proposed by Clark et al.[24] to explain the blue reflectance spectrum of the icy surface of Dione. Models incorporating Rayleigh scattering have since been developed to interpret observations of bluing on other planetary surfaces[25,26]. The question remains how structures of ultra-fine phyllosilicate particles come into being. It is the goal of this paper to demonstrate that such structures can form naturally and in large quantities under Ceres conditions.

Here, we show experiments in support of the hypothesis that the blue colour results from a high porosity of the surface, induced by sublimation of an ice–phyllosilicate mixture produced by impacts[4]. We create ice particles with a compositional analogue of Ceres surface material and sublimated the sample under pressure and temperature conditions representative for Ceres. After completion, we determine the physical state and mechanical properties of the sublimation residue. Reflectance spectra of the sample are acquired throughout the experiment.

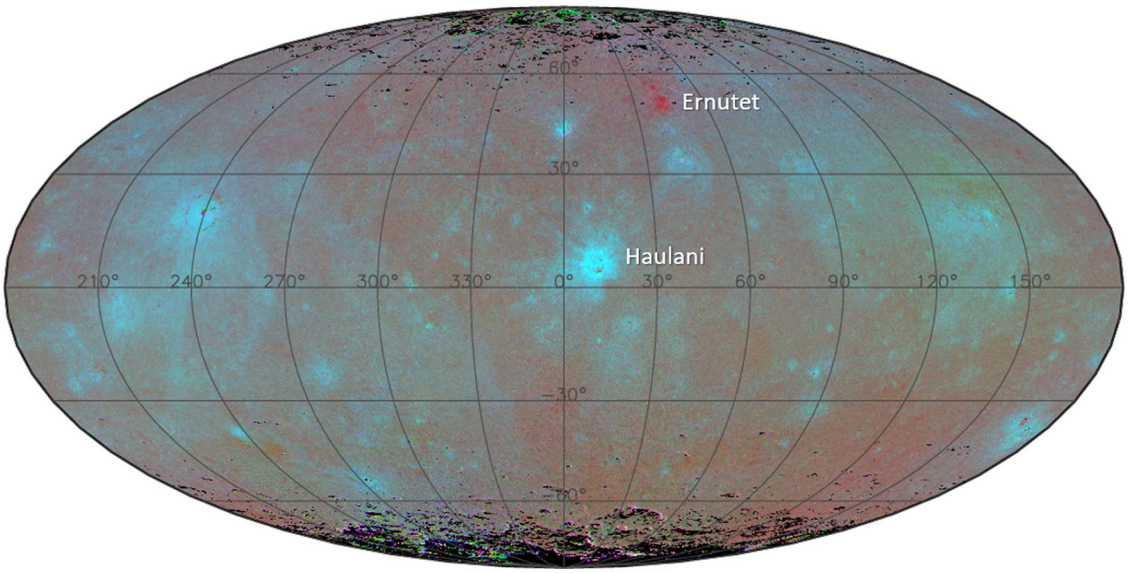

Fig. 1 Global distribution of blue material on Ceres, with longitude (horizontal) and latitude (vertical) indicated. Shown is a global false colour composite with the photometrically corrected reflectance ratios of 965/749, 555/749, and 438/749 nm in the RGB colour channels, respectively[4]. This colour coding scheme emphasizes variations in spectral slope, with blue and red areas having a negative and positive spectral slope, respectively. One of the bluest areas on Ceres is Haulani crater, whereas the reddest area is associated with Ernutet crater[53]. The horizontal extent of the map is 3030 km.

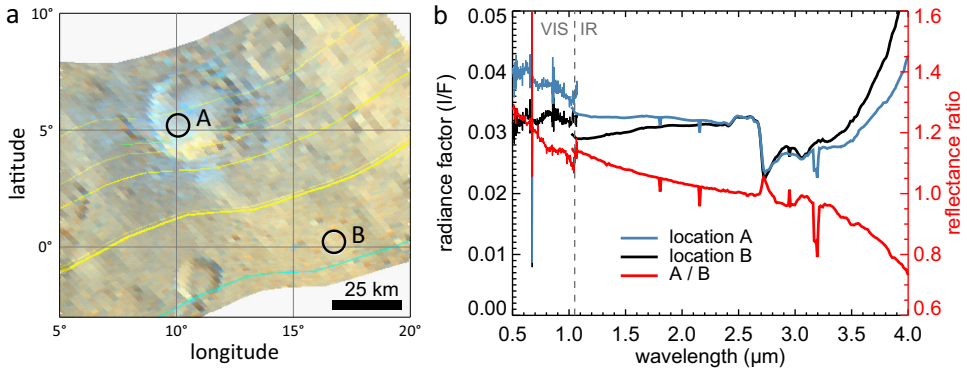

Fig. 2 Bluing in Haulani crater. a A map of Haulani and its surroundings from VIR cube 494731110 (red: 2.25 μm, green: 1.75 μm, blue: 1.25 μm). We derived the average reflectance in two encircled locations with 8 km diameter: (A) inside the crater and (B) at some distance. **b** Reflectance spectra of the areas A and B and their ratio. The phase angle of observation ($\alpha = 33°$) was the same at both locations within 1°. Data below and above 1.05 μm were acquired with separate detectors (VIS and IR). The IR spectrum was calibrated with corrections from ref. [54]. Remaining calibration artifacts, visible as yellow and cyan coloured lines in the colour composite and narrow spikes in the spectra, do not affect the spectral slope.

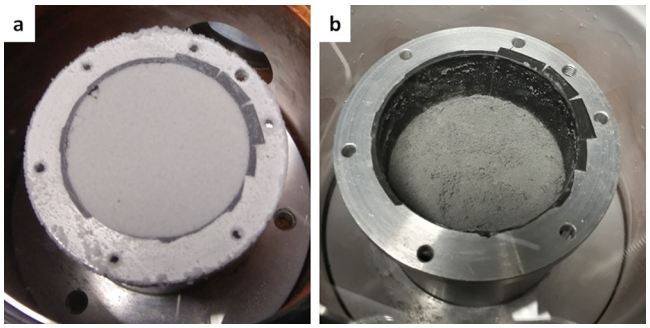

Fig. 3 The experimental sample seen through the sapphire window. a The container filled with the mixture of ice and Ceres analogue material at the start of the sublimation experiment. **b** The same container with the sublimation residue after 133 h under high vacuum at 173 K.

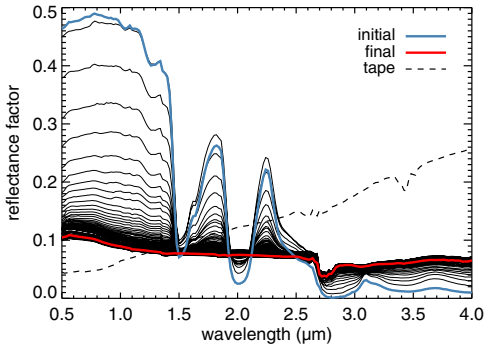

Fig. 4 Spectral changes during the Ceres analogue sublimation experiment. Spectra of the ice sample under vacuum at 173 K were acquired in hourly intervals at the standard geometry of $(\iota, \epsilon, \alpha) = (0°, 30°, 30°)$. The first and last spectrum in the series are highlighted in blue and red, respectively. The initial spectrum is that recorded at the start of the experiment under medium vacuum. The final spectrum is the last one of the series recorded after 133 h under high vacuum. The dashed line is the spectrum of the empty container, which is coated with black aluminium tape.

Results

Sublimation phase. At the start of the sublimation experiment, the icy sample of the Ceres analogue material appeared pale grey to the eye (Fig. 3a). In the following days, the surface of the sample receded towards the bottom of the container and developed what looked like a crust, dotted with tiny (mm-sized) sublimation pits. After 6 days the sample had descended all the way towards the bottom of the container, yet the black aluminium tape at the bottom of the container was not visible through the residue. After opening the chamber window, we removed the container for physical and mechanical characterization of the residue. The residue surface was flat and pitted (Fig. 3b). It appeared grey to the eye and brighter than the original Ceres analogue material. The residue thickness was about 1 mm, and no water ice was found to remain below.

Figure 4 shows all SHINE spectra acquired from the beginning to the end of the 133 h long sublimation experiment. The first reflectance spectrum (blue curve) is that of the icy sample under medium vacuum. The reflectance of the sample is expected to be stable under these conditions, as they induce only minimal sublimation. The spectrum shows strong water ice absorption bands at 1.5 and 2.0 μm. After applying high vacuum, these bands disappeared while the ice sublimated and were less than 10% of their original depth after 24 h. During the 50-min spectral acquisition, the sample would evolve. The spectrometer would record the resulting spectral changes as it progressed along the wavelengths. The depth of the ice bands would typically decrease during the acquisition, leading to an asymmetric appearance of the absorption bands. Occasional small jumps in reflectance over the entire wavelength range probably resulted from changes in the surface structure in the SHINE field of view, like the appearance of the aforementioned pits. The last spectra in the series are virtually identical and show no evidence of water ice bands (red curve in Fig. 4). Since the residue was so thin (1 mm), the last spectra may be affected by reflected light from the black aluminium tape just below. The reflectance spectrum of the tape (dashed curve in Fig. 4) has a red slope, which makes the tape more reflective than the residue beyond 1.3 μm. It also features absorption bands around 2.7 and 3.5 μm. The absence of these bands from the reflectance spectrum of the residue implies that the contribution of the tape is minor. If it does contribute to some extent, it makes the residue appear redder than it really is. The absence of a clear spectral contribution of the black aluminium tape demonstrates that reflected light mostly originates in the top 1 mm of the residue surface.

Residue properties. The sublimation residue had greatly increased in volume compared to the original material (estimated by a factor 5–10), and was lightweight with a foam-like texture (Fig. 5a). It was easily compressed, yet flexible with some internal

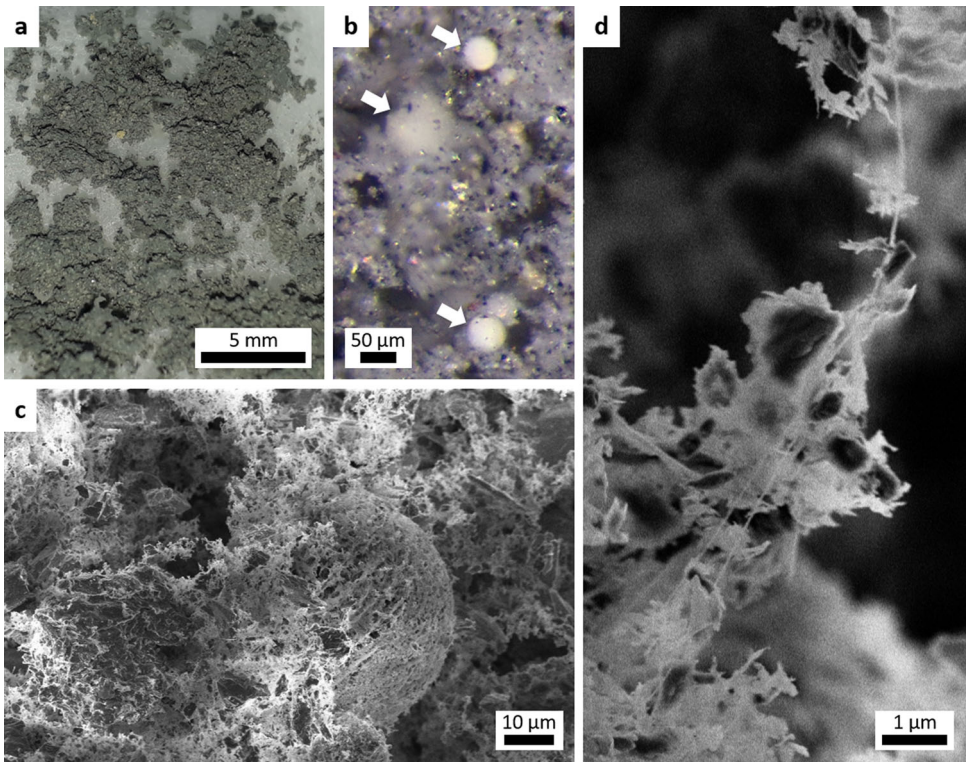

Fig. 5 Micrographs of the Ceres analogue sublimation residue. a Close-up photo of the residue on cotton wool. **b** OM image showing pale spheres (arrows) embedded in a grey matrix. **c** SEM image revealing the high porosity of the residue. **d** SEM close-up of a filament.

cohesion (higher tensile strength than compressive strength); we cut it to obtain fragments. We characterized the residue with an optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The OM image (Fig. 5b) shows pale spheres of about 50 µm size on a grey background, in which we can distinguish small, black particles (mostly magnetite) and larger, yellowish particles or concretions. We identify these spheres as former ice particles. They appear bright because they are exclusively composed of nontronite (only the nontronite was incorporated into the ice particles, see section 'Sample preparation'). The grey material incorporated the other mineral particles that were mixed in with the ice. The SEM images in Fig. 5c and Supplementary Figs. 7–10 show the residue in greater detail. It is entirely porous and is composed of a network of filaments with sub-µm structure (Fig. 5d). The spheres can be distinguished from the background material only by their roughly spherical outline, suggesting the latter originates from broken spheres. Compact particles are found scattered throughout the network, but only outside the spheres. SEM images of the nontronite-only sublimation residue show a similar network of spheres and sphere fragments that appears to be even more porous (Supplementary Figs. 12 and 13). The extremely porous structure of the residues was also noted in earlier sublimation experiments with smectite phyllosilicates[20,21].

Micrographs in Fig. 6 show compositional maps of the residue that reveal the fate of the minerals in the original material. The energy-dispersive X-ray spectroscopy coupled with the SEM allows mapping the distribution of several elements. The SEM images (Fig. 6a, b) show that the original material is composed of angular particles, whereas the sublimation residue is composed of angular particles and spherical objects set in a porous matrix. The elemental maps (Fig. 6c, d) show the distribution of Fe (red), Ca (green), and Si (blue). Fe mostly traces magnetite, which particles appear bright in the backscattered SEM image. Magnetite was not dispersed and is present as angular particles in both the original material and sublimation residue. Ca traces dolomite, which is

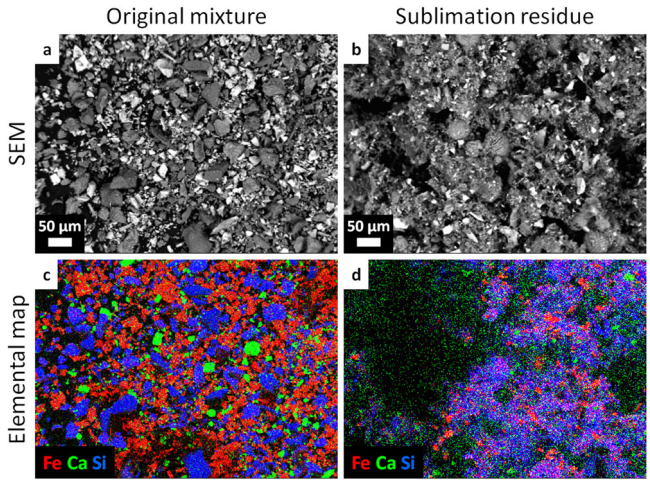

Fig. 6 Mineral distribution in the Ceres analogue sample, pre-and post-sublimation. SEM (backscattered electrons) images (**a**, **b**) and corresponding elemental maps (**c**, **d**) of the original Ceres analogue material (**a**, **c**) and the sublimation residue (**b**, **d**). The elements Fe, Ca, and Si are mapped in red, green, and blue, respectively. The 3D-structure of the residue leads to some parts of the scene in **b** not registering in the elemental map **d**.

found dispersed as fine particles in the sublimation residue. Si traces antigorite and nontronite. The phyllosilicate particles completely dispersed during the experiment and their material makes up most of the porous network in the residue, including the spheres. Whereas the surface in Fig. 6a, c) is a flat, thin layer of solid particles, the surface in Fig. 6b, d is a porous, three-dimensional structure. The elemental map (Fig. 6d) has little depth and shows only the top layer of the residue; the deeper layers seen at left in Fig. 6b are not recognized in Fig. 6d. Because

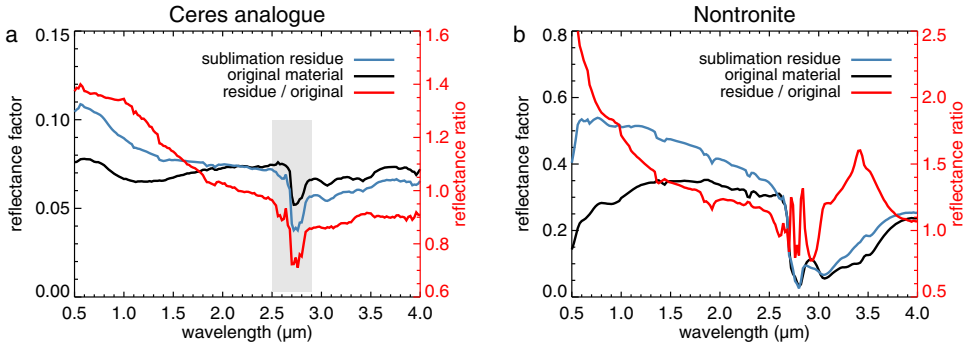

Fig. 7 Spectral changes induced by the sublimation process at the standard geometry. a Ceres analogue sample. The reflectance of the sublimation residue features absorption bands associated with water vapour, which affects the band depth in the range indicated by the grey box. **b** Pure nontronite sample (Supplementary Note 1). The ratio spectra are characterized by negative spectral slopes up to about 2.5 μm, meaning that the sublimation residues are bluer than the original material.

the volume of the nontronite foam in the residue is so much larger than that of the original nontronite particles, the number density of magnetite particles (red) is much lower in Fig. 6d than in Fig. 6c.

Spectral changes. The sublimation experiment led to changes in the spectrum of the Ceres analogue material. Figure 7a shows the last spectrum acquired during the sublimation experiment (blue) as well as the spectrum of the original material (black) and their ratio (red). In the visible range, the sublimation residue is about 40% brighter than the original material. The ratio spectrum has a negative slope over the visible and near-IR wavelength range, meaning that the residue is bluer than the original material. The sublimation residue of pure nontronite is also brighter and bluer than the original powder (Fig. 7b), which suggest a critical role for the foamy structure. The brightening and bluing of the residues may be due to the presence of abundant scattering centres in the porous nontronite network that are small enough to scatter in the Rayleigh regime[20,26]. For Rayleigh scattering to occur, the scattering centres need to be smaller than the wavelength (≪1 μm) and scatter independently, i.e., be separated by a distance larger than the wavelength[24,25]. The filaments in Fig. 5d appear to be small enough (<200 nm), and the high porosity of the nontronite foam naturally provides the necessary distance between the scattering centres (Fig. 5c). In this way, the nontronite foam is perhaps similar to aerogel, which blue appearance is attributed to Rayleigh scattering[27]. The bluing is less strong for the Ceres analogue residue than the nontronite residue, which is probably related to the presence of the other mineral particles. Beyond 3 μm, the spectral shape is similar for both materials, with the residue being 10% darker, perhaps because of the presence of pits on the surface. The 2.7 μm absorption band is pronounced in the ratio spectrum, indicating that it is deeper for the residue. However, the residue spectrum is affected by absorption bands associated with water vapour present in the optical path (Supplementary Note 3), which renders the depth of the 2.7 μm band uncertain. The montmorillonite residue studied by Poch et al.[20] had spectra with hardly detectable absorption bands of adsorbed water and OH groups that were clearly present in the spectrum of the original montmorillonite.

Comparing the spectral changes observed in our experiment with those in Haulani crater on Ceres (Fig. 2), we find that they are similar in character. In both cases, the reflectance has increased at visible wavelengths and the reflectance ratio spectrum features a negative slope from the visible to the near-IR up to 3 μm (bluing). The experimental slope is steeper by about a factor two. Knowing that bluing lessens over time on Ceres[12], this may be related to the fact that the experimental residue is fresh, whereas Haulani's age is estimated to be at least 1 Ma[12,14]. Other possible reasons are the lower albedo of the Haulani blue material and differences in the ice-to-phyllosilicate ratio.

Discussion

On Ceres, any sufficiently large impact would intimately mix the phyllosilicates present on the surface[5,7] with the water ice present just metres below[8–10] and expose this muddy suspension on the surface, at least partly in a liquid state[28]. Flow features associated with craters like Occator and Haulani have been interpreted as impact melt involving liquid water[29,30]. In a recent experiment under low-pressure conditions, a frozen crust quickly formed on the surface of a flowing, low viscosity mud by evaporative cooling, akin to basaltic lavas flows on Earth[31]. Vigorous boiling was observed, which did not impede formation of the crust. As crust formation should be even more efficient in vacuum, the surface of the ejecta of fresh craters on Ceres is expected to freeze quickly[31]. This provides the opportunity for sublimation and the formation of a porous residue. The mud immediately below the crust will freeze at leisure, providing a reservoir for later sublimation after removal of the crust by small meteorite impacts. The time it takes to sublimate ice from the surface down to about a metre depth has been estimated at about 2 Ma at the equator and 20 Ma at 40° latitude, assuming a porosity of 0.5 (ref. [18]). The residue in our experiment was extremely porous, as experimental constraints limited the concentration of phyllosilicate in the ice to 1% by weight. On Ceres, the residue may be of higher density and thereby less porous, but still offer increased (vacuum) insulation through its low thermal conductivity[21]. Depending on the thickness of the porous layer, water ice could be stable at lower depths on Ceres than previously assumed.

Our experiment suggests that sub-μm-sized filaments of phyllosilicate composition inside the residue scatter light in a similarly blue fashion as observed on Ceres, with the foam-like structure providing the necessary distance between the scattering filaments for Rayleigh scattering to occur[24,25]. A porous network is required, because a surface made of sub-μm-sized particles in close contact would merely reflect like a slab[25]. Apart from their blue colour and higher reflectance, there is some evidence that the ejecta of fresh craters are in a different physical state than their surroundings. The blue ejecta of Azacca crater possess an unusually narrow opposition effect[32]. If it is due to shadow hiding, expected for a material this dark, Hapke's theory predicts a high porosity[33]. A similarly narrow opposition peak for the moon Europa was interpreted in terms of a very high porosity, assuming shadow hiding[34].

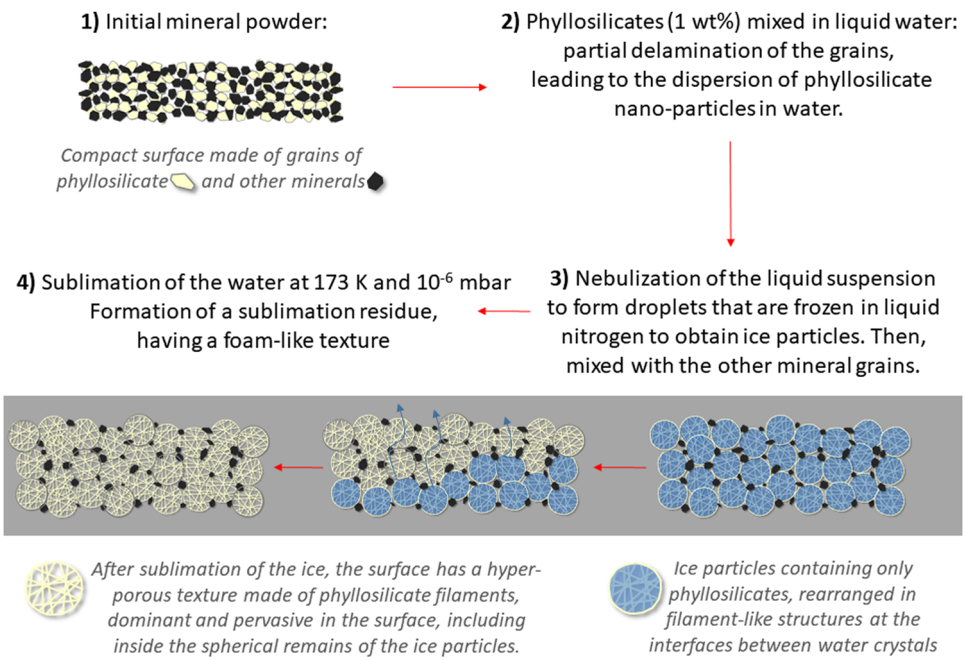

Fig. 8 Diagram showing the sublimation process for the Ceres analogue material. Inside each spherical ice particle produced through the experimental SPIPA-B protocol, phyllosilicate platelets formed veins between the water ice crystals. During the sublimation of the ice, the water crystals were replaced by voids and the platelets remained to form a porous network. In some cases, the desiccated structure retained the spherical shape of the original ice particle. More often, spheres fragmented into a disordered fluffy medium of platelets and filaments.

The space environment will erode the sublimation residue over time, leading to the observed decrease of the blue spectral slope of the Ceres spectrum over millions of years[12]. Our experimental results suggest that the reflected light mostly originates in the upper 1 mm of the residue surface. How would space weathering affect a top layer of porous phyllosilicate? The Ceres analogue residue was flexible and had an internal cohesion that made it resilient[21]. The mechanical properties of the much thicker nontronite residue layer were easier to study, and we found it to be cohesive, sticky, and spongy (Supplementary Note 1). The residue would be insensitive to thermal stresses, so erosion would mostly result from particle impact. Space weathering by particles has been studied extensively for lunar rocks returned by Apollo project. Energetic particles leave tracks in the solid rock, whereas micrometeorites create mm-sized pits on the surface[35,36]. The top few mm are dominated by tracks caused by alpha particles and protons from solar flares, whereas heavy nuclei from galactic cosmic rays leave tracks at a depth of more than 5 mm. The action of these particles is expected to erode lunar rocks by ~1 mm per million years[35]. It is not clear how energetic, charged particles would interact with the porous sublimation residue. Solar particles may gradually break down the phyllosilicate structure, also because the introduction of charge may affect electrostatic and ionic bonding forces. However, they will be less effective than on the Moon due to the larger distance of Ceres from the Sun. Cosmic rays might essentially be absorbed by the residue, travelling deep into the interior before depositing their energy. Likewise, compact micrometeorites might also barely interact with the top layer of the residue; the residue's low compressive strength will allow such particles to punch right through and only gradually release kinetic energy on their way down, akin to the penetration tracks in the aerogel carried by the Stardust mission[37]. If they reach as far down as the ice layer, any resulting mini-explosions may expose fresh muddy ice and refresh the residue surface rather than erode it. Small, very blue craters on the blue ejecta of Ikapati crater demonstrate this process on a larger scale[29]. We can only speculate on the exact nature of the fading of the blue colour. Other possibilities are alteration of the physical structure or chemistry of the blue material by energetic particles, or mixing with underlying or nearby regolith by impacts[38,39].

The origin that we propose for the blue colour is not the only one possible. An alternative explanation holds that phyllosilicate aggregates spontaneously form on the ejecta of fresh craters, providing the spacing between the scattering centres that is necessary for Rayleigh scattering[13]. But, if impacts pulverize phyllosilicates to produce large quantities of very fine particles, aggregates would not form spontaneously. Structures called fairy castles, for example, are formed by gently sprinkling the powder[40,41]. If micrometeorites can produce such aggregates, we would expect all of Ceres to be blue. It is also not clear how aggregates would form in muddy ejecta[29,30], if not through the mechanism that we propose.

In conclusion, we argue that a porous network of phyllosilicate filaments is responsible for the blue colour of fresh craters on Ceres. Our experiment provides support for a natural origin for such structure: Impacts produce a phyllosilicate slurry that quickly freezes on the surface and gradually sublimates, leading to the formation of a porous residue. The residue provides a network of sub-μm-sized scattering centres, whose spacing is sufficiently wide for Rayleigh scattering to occur. The blue colour will fade over time as the network is gradually destroyed by space weathering.

Methods

Experimental setup. The experiment was performed in April 2019 at the Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble in Grenoble, France, using the Cold Surface Spectroscopy (CSS) facility (https://cold-spectro.sshade.eu/). We produced and sublimated ice particles by following the protocol of Poch et al.[20]. The experimental procedure is outlined in Fig. 8. The first step was to suspend the analogue material in water and produce ice particles with help of liquid nitrogen. Keeping this icy sample in a cryogenic chamber under conditions of low pressure and temperature over the course of several days resulted in the formation of a sublimation residue. A spectro-gonio radiometer monitored the residue during the experiment. After opening the chamber at the end of the experiment, we

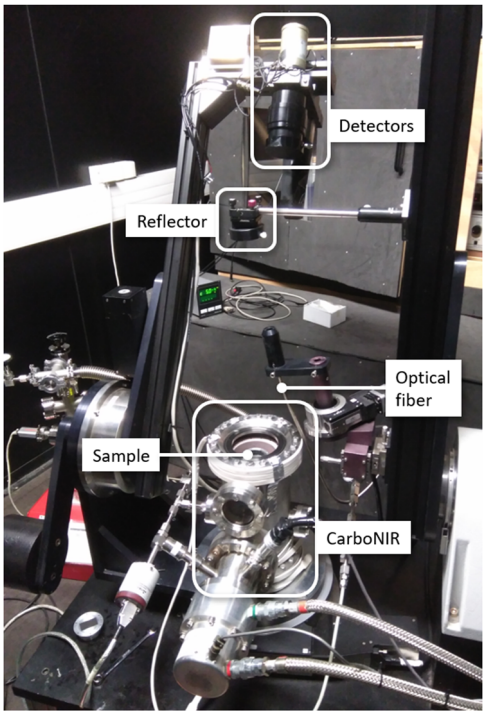

Fig. 9 Setup of the sublimation experiment: The SHINE spectro-gonio radiometer with the icy sample inside the CarboNIR environmental chamber. Light originating in a monochromator (not visible) is led through an optical fibre to a reflector to illuminate the sample at 0° incidence angle. Detectors at the end of an arm of SHINE captures light reflected by the sample at an angle of 30°.

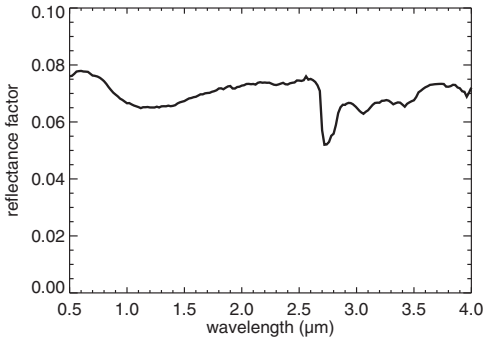

Fig. 10 Reflectance spectrum of the Ceres analogue material acquired at the standard geometry. The measurement uncertainty (standard deviation of 10 repeats) is smaller than the width of the drawn line over the entire range.

characterized the residue morphologically and recorded its mechanical properties. We performed the experiment twice: first with pure nontronite and then with Ceres analogue material. Here we report on the results of the Ceres analogue experiment, as the pure nontronite experiment was primarily performed to practice the procedure. Nevertheless, the nontronite sublimation residue had relevant structural, mechanical, and optical properties that we will occasionally refer to. The nontronite experiment is described in Supplementary Note 1.

The experimental setup with spectro-gonio radiometer and cryogenic chamber is shown in Fig. 9a. The icy sample was held by a cylindrical container of 4.8 cm diameter and 2.0 cm depth, which had been coated with black matte aluminium tape on the inside to limit secondary reflections. The container was kept inside CarboNIR, a cylindrical environmental chamber designed for analysing surfaces at low temperature[42]. The copper chamber has high thermal conductivity and can be cooled by a cryostat to stabilized temperatures down to 77 K. CarboNIR is located in the centre of a larger stainless steel chamber that is connected to a vacuum pump. The chamber can either be put under medium vacuum (~0.14 mbar of gaseous nitrogen) or high vacuum (~1.5×10^{-6} mbar). It has a removable lid on top with a transparent, sapphire window, through which the reflectance of the sample was measured by the spectro-gonio radiometer SHINE (SpectropHotometer with variable INcidence and Emergence)[43]. The instrument operated in the special Gognito mode, optimized for dark targets, in which the sample illumination and observation areas are disks with a diameter of 7.1 and 20 mm, respectively[44]. The monochromatic light used for illuminating the sample is modulated and the detection synchronous. Thereby, SHINE measures light reflected by the sample only, and is neither sensitive to scattered light from external sources nor thermal emission. The accuracy of its absolute radiometric calibration is better than 0.1% over the 0.4–2.5 μm range. The spectra were recorded over the 0.4–4.2 μm range with a fixed sampling of 20 nm and a spectral resolution of 3.2 nm below 0.68 μm, 6.3 nm below 1.4 μm, 13 nm below 3.0 μm, and 26 nm above 3.0 μm. For each wavelength interval, the intensity was recorded by a 300 ms integration repeated 10 times. The calibrated reflectance factor was derived from the average of these 10 values, and their standard deviation (typically <0.5%) was adopted as the associated uncertainty. The time needed to acquire a single spectrum was about 50 min, during which time the spectrometer progressed along the wavelengths. Prior measurements of reference surfaces allowed calibration of the measurements to reflectance factor (Supplementary Note 2). All measurements in this experiment were performed at the standard geometry of (ι, ϵ, α) = (0°, 30°, 30°), with incidence angle ι, emission angle ϵ, and phase angle α. For this geometry, the reflectance factor (REFF) is identical to the radiance factor (I/F). The presence of the sapphire window over the sample induces secondary reflections between sample and window, which reduces the measured reflectance and contrast of absorption features. The calibration includes a correction for this effect[45]. We verified the accuracy of the SHINE spectra of the original sample and sublimation residue by repeating the measurements with SHADOWS (Spectrophotometer with cHanging Angles for the Detection Of Weak Signals), which is a similar spectro-gonio radiometer optimized for dark surfaces[44].

Sample preparation. The Ceres analogue material was produced as a fine powder (grain size <36 μm) at the Istituto di Astrofisica e Planetologia Spaziali-INAF in Rome, Italy. This analogue material was a mixture composed of 44 vol% (63 wt%) of magnetite (Fe_3O_4), 35 vol% (22 wt%) of NH_4-bearing nontronite, 13 vol% (9 wt %) of antigorite ($(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$), and 8 vol% (6 wt%) of dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). The NH_4-bearing nontronite was produced according to Ferrari et al.[6,46], starting from the NH_4-free nontronite (NAu-1)[47]. SEM images of both samples are provided in Supplementary Figs. 6 and 11. The analogue material appeared very dark to the eye and was about twice as bright as the average Ceres surface[3], with a reflectance of around 0.07 at the standard geometry (Fig. 10). After spending several hours in an oven at 90 °C under medium vacuum to remove the most labile water molecules adsorbed to the phyllosilicates, SHINE acquired a spectrum of the analogue material in the CarboNIR chamber under high vacuum and room temperature.

We aimed to make an icy intra-mixture, in which all components of the analogue material are present as inclusions in the water ice grains (as opposed to an inter-mixture, in which the material particles are mixed with pure water ice particles)[20], and followed the protocol and setup for production of icy planetary analogues as described and reviewed by Pommerol et al.[48]. On Tuesday 23 April, we added 0.581 g material to 58.5 ml ultra-pure water in a glass beaker on a magnetic stirrer to achieve a 1% suspension by weight. We chose a 1 wt% concentration for practical reasons; it had been proven to work[20], and higher concentrations would run the risk of clogging the tubes and the sonotrode. The analogue material was not easily dispersed, and we resorted to ultrasound to disrupt and suspend floating aggregate particles. Then, we led the suspensions through an ultrasonic nebulizer equipped with a sonotrode, which produced a spray of fine droplets. The spray was aimed towards liquid nitrogen in a container that had been placed inside a large freezer. The freezer was kept at −30 °C and also held the tools used for manipulating the ice sample, immersed in liquid nitrogen at all times. Contact of the spray with the liquid nitrogen resulted in the formation of icy particles. These particles, produced according to the SPIPA-B protocol, are ice spheres with a diameter of 67 ± 31 μm[20,49,50]. After emptying the beaker of most of the Ceres analogue suspension, a dark, particulate residue was left behind. We dried the residue in an oven under vacuum at 90 °C and momentarily kept the powder apart. Furthermore, magnetite particles had attached themselves to the rotating magnet of the stirrer. After drying, we carefully separated the magnetite from the stirrer magnet with the help of a stronger magnet behind a piece of paper. We then added the magnetite particles to the other residual powder. The mineral residue (now including 81 wt% magnetite) was weighed at 0.468 g, meaning that only ~20 wt% of the analogue material had been incorporated in the ice particles. The similarity of this number to the abundance of nontronite in the original sample (22 wt%) suggests that only nontronite was incorporated into the ice. We mixed the residue with the ice particles in an aluminium bottle, pre-cooled with liquid nitrogen, using a vortex shaker. In all, 0.178 g of residue was combined with 22.31 g of ice particles to meet our original goal of a 1 wt% solid-to-ice mixture. Thus, the final analogue ice sample was a combination of an intra- and inter-mixture, having the same mineral weight proportions as the original analogue material. Inside the freezer, we sieved the ice mixture (mesh size 400 μm) to fill the 2-cm-deep sample holder to the rim, smoothing the surface with a spatula. The holder and spatula had been pre-cooled with liquid nitrogen. A spectrum of the empty sample holder had been acquired at 173 K and high vacuum to verify that the sample was optically

thick over the course of the experiment. The full sample holder was quickly transferred from the freezer to the CarboNIR cryogenic chamber inside a polystyrene box cooled with liquid nitrogen.

Sublimation experiment. We put the icy sample in the CarboNIR chamber around 18:00 h on Tuesday 23 April. Initially, we held it under medium vacuum in order to record a spectrum of the mixture under stable conditions. We proceeded to high vacuum after about 2 h to start the sublimation of the ice. The chamber interior was kept at a temperature of 173 ± 1 K throughout the experiment, which is in the range of the mean surface temperatures experienced on Ceres at lower latitudes[18]. During the experiment, SHINE acquired one spectrum every hour and we visually inspected the sample through the window twice per day. The first and last spectrum in the series were acquired on 23 April, 19:40 h and 29 April, 08:40 h, respectively. After 6 days, the hourly spectra showed no perceptible changes and the ice absorption bands had disappeared completely. We inferred the absence of water ice below the surface from the duration of the sublimation experiment (by comparison with previous sublimation experiments) and the absence of any motions on the surface of the residue caused by the passing flow of water vapour. We removed the sample from the CarboNIR chamber while it was still at 173 K. To keep it cold and dry, we temporarily kept it in a box with liquid nitrogen for an initial characterization. We measured the sample thickness to be slightly less than 1 mm using a ruler. When lifting the dust mantle, we found no water ice below. The sample was then warmed to room temperature for further characterization.

Data availability

All laboratory spectra are available in the Cold Surfaces Spectroscopy Facility (CSS) on SSHADE[51,52]. Global colour maps of Ceres used in Fig. 1 that were derived from Dawn framing camera images are available at https://doi.org/10.5281/zenodo.4251217. Dawn VIR calibrated (level 1b) data used in Fig. 2 are from the HAMO orbit (cycle 2) and are available at https://sbn.psi.edu/pds/resource/dawn/dwncvirL1.html.

Received: 31 January 2020; Accepted: 4 December 2020;
Published online: 12 January 2021

References

1. Russell, C. T. et al. Dawn arrives at Ceres: exploration of a small, volatile-rich world. *Science* **353**, 1008–1010 (2016).
2. Nathues, A. et al. FC colour images of dwarf planet Ceres reveal a complicated geological history. *Planet. Space Sci.* **134**, 122–127 (2016).
3. Ciarniello, M. et al. Spectrophotometric properties of dwarf planet Ceres from the VIR spectrometer on board the Dawn mission. *Astron. Astrophys.* **598**, A130 (2017).
4. Schröder, S. E. et al. Resolved spectrophotometric properties of the Ceres surface from Dawn Framing Camera images. *Icarus* **288**, 201–225 (2017).
5. de Sanctis, M. C. et al. Ammoniated phyllosilicates with a likely outer solar system origin on (1) Ceres. *Nature* **528**, 241–244 (2015).
6. Ferrari, M. et al. Reflectance spectroscopy of ammonium-bearing phyllosilicates. *Icarus* **321**, 522–530 (2019).
7. Ammannito, E. et al. Distribution of phyllosilicates on the surface of Ceres. *Science* **353**, aaf4279 (2016).
8. Prettyman, T. H. et al. Extensive water ice within Ceres' aqueously altered regolith: evidence from nuclear spectroscopy. *Science* **355**, 55–59 (2017).
9. Schmidt, B. E. et al. Geomorphological evidence for ground ice on dwarf planet Ceres. *Nat. Geosci.* **10**, 338–343 (2017).
10. Combe, J.-P. et al. Exposed H_2O-rich areas detected on Ceres with the dawn visible and infrared mapping spectrometer. *Icarus* **318**, 22–41 (2019).
11. Fu, R. R. et al. The interior structure of Ceres as revealed by surface topography. *Earth Planet. Sci. Lett.* **476**, 153–164 (2017).
12. Schmedemann, N. et al. Timing of optical maturation of recently exposed material on Ceres. *Geophys. Res. Lett.* **43**, 11,987–11,993 (2016).
13. Stephan, K. et al. An investigation of the bluish material on Ceres. *Geophys. Res. Lett.* **44**, 1660–1668 (2017).
14. Krohn, K. et al. The unique geomorphology and structural geology of the Haulani crater of dwarf planet Ceres as revealed by geological mapping of equatorial quadrangle Ac-6 Haulani. *Icarus* **316**, 84–98 (2018).
15. de Sanctis, M. C. et al. The VIR spectrometer. *Space Sci. Rev.* **163**, 329–369 (2011).
16. Tosi, F. et al. Mineralogy and temperature of crater Haulani on Ceres. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 1902–1924 (2018).
17. Fornasier, S. et al. Rosetta's comet 67P/Churyumov-Gerasimenko sheds its dusty mantle to reveal its icy nature. *Science* **354**, 1566–1570 (2016).
18. Fanale, F. P. & Salvail, J. R. The water regime of asteroid (1) Ceres. *Icarus* **82**, 97–110 (1989).
19. Schorghofer, N. et al. The permanently shadowed regions of dwarf planet Ceres. *Geophys. Res. Lett.* **43**, 6783–6789 (2016).
20. Poch, O. et al. Sublimation of water ice mixed with silicates and tholins: evolution of surface texture and reflectance spectra, with implications for comets. *Icarus* **267**, 154–173 (2016).
21. Saunders, R. S., Fanale, F. P., Parker, T. J., Stephens, J. B. & Sutton, S. Properties of filamentary sublimation residues from dispersions of clay in ice. *Icarus* **66**, 94–104 (1986).
22. Bishop, J. L., Dyar, M. D., Sklute, E. C. & Drief, A. Physical alteration of antigorite: a Mössbauer spectroscopy, reflectance spectroscopy and TEM study with applications to Mars. *Clay Miner.* **43**, 55–67 (2008).
23. de Sanctis, M. C. et al. Bright carbonate deposits as evidence of aqueous alteration on (1) Ceres. *Nature* **536**, 54–57 (2016).
24. Clark, R. N. et al. Compositional mapping of Saturn's satellite Dione with Cassini VIMS and implications of dark material in the Saturn system. *Icarus* **193**, 372–386 (2008).
25. Clark, R. N. et al. The surface composition of Iapetus: mapping results from Cassini VIMS. *Icarus* **218**, 831–860 (2012).
26. Brown, A. J. Spectral bluing induced by small particles under the Mie and Rayleigh regimes. *Icarus* **239**, 85–95 (2014).
27. Hunt, A. J. Light scattering for aerogel characterization. *J. Non Crystalline Solids* **225**, 303–306 (1998).
28. Bowling, T. J. et al. Post-impact thermal structure and cooling timescales of Occator crater on asteroid 1 Ceres. *Icarus* **320**, 110–118 (2019).
29. Krohn, K. et al. Cryogenic flow features on Ceres: implications for crater-related cryovolcanism. *Geophys. Res. Lett.* **43**, 11,994–12,003 (2016).
30. Schenk, P. et al. The central pit and dome at Cerealia Facula bright deposit and floor deposits in Occator crater, Ceres: morphology, comparisons and formation. *Icarus* **320**, 159–187 (2019).
31. Brož, P. et al. Experimental evidence for lava-like mud flows under martian surface conditions. *Nat. Geosci.* **13**, 403–407 (2020).
32. Schröder, S. E. et al. Ceres' opposition effect observed by the Dawn framing camera. *Astron. Astrophys.* **620**, A201 (2018).
33. Hapke, B. Bidirectional reflectance spectroscopy 4. The extinction coefficient and the opposition effect. *Icarus* **67**, 264–280 (1986).
34. Domingue, D. L., Hapke, B. W., Lockwood, G. W. & Thompson, D. T. Europa's phase curve: implications for surface structure. *Icarus* **90**, 30–42 (1991).
35. Crozaz, G. et al. Solid state studies of the radiation history of lunar samples. *Science* **167**, 563–566 (1970).
36. Hörz, F., Hartung, J. B. & Gault, D. E. Micrometeorite craters and related features on lunar rock surfaces. *Earth Planet. Sci. Lett.* **10**, 381–386 (1971).
37. Hörz, F. et al. Impact features on stardust: implications for comet 81P/Wild 2 dust. *Science* **314**, 1716 (2006).
38. Pieters, C. M. et al. Distinctive space weathering on Vesta from regolith mixing processes. *Nature* **491**, 79–82 (2012).
39. Stein, N. T. et al. The formation and evolution of bright spots on Ceres. *Icarus* **320**, 188–201 (2019).
40. Hapke, B. & van Horn, H. Photometric studies of complex surfaces, with applications to the Moon. *J. Geophys. Res.* **68**, 4545–4570 (1963).
41. Schröder, S. E. et al. Laboratory observations and simulations of phase reddening. *Icarus* **239**, 201–216 (2014).
42. Grisolle, F. *Les condensats saisonniers de Mars: étude expérimentale de la formation et du métamorphisme de glaces de CO_2*. Ph.D. thesis, Archive ouverte HAL (2013).
43. Brissaud, O. et al. Spectrogonio radiometer for the study of the bidirectional reflectance and polarization functions of planetary surfaces. 1. Design and tests. *Appl. Opt.* **43**, 1926–1937 (2004).
44. Potin, S. et al. SHADOWS: a spectro-gonio radiometer for bidirectional reflectance studies of dark meteorites and terrestrial analogs: design, calibrations, and performances on challenging surfaces. *Appl. Opt.* **57**, 8279 (2018).
45. Pommerol, A. *Hydratation minérale à la surface de Mars: caractérisation spectroscopique, thermodynamique et application à la télédétection*. Ph.D. thesis, Grenoble (2009).
46. De Angelis, S. et al. IR spectroscopy of ammoniated phyllosilicates and mixtures with relevance for dwarf planet (1) Ceres. In *European Planetary Science Congress*, Vol. 11, EPSC2017-830, Riga, Latvia (2017).
47. Keeling, J. L., Raven, M. D. & Gates, W. P. Geology and characterization of two hydrothermal nontronites from weathered metamorphic rocks at the Uley graphite mine, South Australia. *Clays Clay Miner.* **48**, 537–548 (2000).
48. Pommerol, A. et al. Experimenting with mixtures of water ice and dust as analogues for icy planetary material. recipes from the Ice Laboratory at the University of Bern. *Space Sci. Rev.* **215**, 37 (2019).
49. Yoldi, Z. et al. VIS-NIR reflectance of water ice/regolith analogue mixtures and implications for the detectability of ice mixed within planetary regoliths. *Geophys. Res. Lett.* **42**, 6205–6212 (2015).
50. Poch, O. et al. Sublimation of ice-tholins mixtures: a morphological and spectro-photometric study. *Icarus* **266**, 288–305 (2016).

51. Schröder, S., Poch, O., Ferrari, M. & DeAngelis, S. Vis-NIR reflectance spectra of a mixture of magnetite, NH4-nontronite, antigonite and folomite, pure, mixed with water ice, during and after ice sublimation. SSHADE/CSS (OSUG Data Center) dataset/spectral data. https://www.sshade.eu/data/EXPERIMENT_OP_20200623_001 (2020).
52. Schröder, S., Poch, O., Ferrari, M. & DeAngelis, S. Vis-NIR reflectance spectra of Nontronite NAu-1, pure, mixed with water ice, during and after ice sublimation. SSHADE/CSS (OSUG Data Center) dataset/spectral data. https://www.sshade.eu/data/EXPERIMENT_OP_20200701_001 (2020).
53. Pieters, C. M. et al. Geologic constraints on the origin of red organic-rich material on Ceres. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 1983–1998 (2018).
54. Carrozzo, F. G. et al. Artifacts reduction in VIR/Dawn data. *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 124501 (2016).

Acknowledgements

The experimental work was performed in the Europlanet 2020 RI framework, which has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 654208. O.P. acknowledges a postdoctoral fellowship from the Centre National d'Études Spatiales (CNES) for funding. S.M.P. is supported by Université Grenoble Alpes (IRS IDEX/UGA). P.B. and O.P. acknowledge funding from the European Research Council under grant SOLARYS (77169). This work has been supported by the Italian Space Agency (ASI) through grant ASI I/004/12/2. We thank Frédéric Charlot for assisting with the SEM.

Author contributions

S.E.S. analysed the data and prepared the manuscript. O.P., S.E.S., and R.S. performed the experiment, with S.M.P. providing support. S.D.A. and M.F. prepared the samples. R.S. acquired SEM images. P.B., M.C.D.S., B.S., and all other authors reviewed the manuscript and provided comments and input at all stages.

Funding

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary information is available for this paper at https://doi.org/10.1038/s41467-020-20494-5.

Correspondence and requests for materials should be addressed to S.E.S.

Peer review information *Nature Communications* thanks Roger Clark, Kerri Donaldson Hanna and Bruce Hapke for their contribution to the peer review of this work. Peer reviewer reports are available.

Reprints and permission information is available at http://www.nature.com/reprints

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

© The Author(s) 2021