



**HAL**  
open science

# Analyses spectroscopiques multi-techniques avec SuperCam, Mars 2020 : application à l'étude des carbonates

Elise Clavé

► **To cite this version:**

Elise Clavé. Analyses spectroscopiques multi-techniques avec SuperCam, Mars 2020 : application à l'étude des carbonates. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0036 . tel-04136304

**HAL Id: tel-04136304**

**<https://theses.hal.science/tel-04136304>**

Submitted on 21 Jun 2023

**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 PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR**  
**DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Laser, Matière et Nanosciences

Par **Élise CLAVÉ**

Analyses spectroscopiques multi-techniques avec SuperCam, Mars 2020

Application à l'étude des carbonates

Sous la direction de : **Bruno BOUSQUET**

Soutenue le 06 mars 2023

Membres du jury :

Mme Véronique JUBERA	Professeur	Université de Bordeaux	Présidente
M. John CARTER	Astronome Adjoint	Université Paris-Saclay	Rapporteur
M. Jean-Baptiste SIRVEN	Ingénieur de Recherche	Université Paris-Saclay, CEA	Rapporteur
M. Etienne BALAN	Professeur	Sorbonne Université	Examineur
M. Olivier GASNAULT	Chargé de Recherche	CNRS, Toulouse	Examineur
M. Olivier MUSSET	Professeur	Université de Bourgogne	Examineur
M. Christian MUSTIN	Docteur	CNES, Paris	Invité
Mme Susanne SCHRÖDER	Docteur	DLR, Berlin	Invitée



Analyses spectroscopiques multi-techniques avec  
SuperCam, Mars 2020

Application à l'étude des carbonates

Elise Clavé



14 - Je me représente la vaste enceinte des sciences comme un grand terrain parsemé de places obscures et de places éclairées. Nos travaux doivent avoir pour but, ou d'étendre les limites des places éclairées, ou de multiplier sur le terrain les centres de lumières. [...]

15 - Nous avons trois moyens principaux : l'observation de la nature, la réflexion et l'expérience. L'observation recueille les faits, la réflexion les combine, l'expérience vérifie le résultat de la combinaison. Il faut que l'observation de la nature soit assidue, que la réflexion soit profonde, et que l'expérience soit exacte. [...]

*Pensées sur l'observation de la nature, Diderot, 1753*

Alors toi aussi, tu viens du ciel ?

De quelle planète es-tu ?

*Le Petit Prince, Antoine de Saint Exupéry, 19xx*



---

# Remerciements

---

Ce travail de thèse de l'Université de Bordeaux a été rendu possible grâce au financement du Centre national de Recherche Spatiale (CNES) et de la Région Nouvelle-Aquitaine. L'essentiel de ces travaux de thèse a été effectué au Centre de Lasers Intenses et Applications (CELIA) de l'Université de Bordeaux, du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies (CEA) et du Conseil National de Recherche Scientifique (CNRS), avec l'aide du CNES.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse, et en particulier les rapporteurs pour leur lecture détaillée de ce mémoire. Merci pour le temps passé, pour vos retours et pour ces discussions intéressantes!

On m'a donné l'opportunité incroyable de travailler sur Mars pendant trois ans, et l'expérience s'est révélée encore plus extraordinaire que ce j'anticipais. Parce qu'au-delà de l'excellence scientifique, de ce cadre si stimulant et riche, propice à toute une variété d'apprentissages, j'ai eu la chance de travailler avec des gens extraordinaires : brillants, mais aussi humains, généreux, attentifs, bienveillants. Un immense merci pour tout ce que vous m'avez apporté!!

Bruno, j'espère que tu sais combien je te suis reconnaissante. J'ai adoré travailler avec toi, j'ai apprécié chaque jour au labo (et quand on connaît nos conditions de travail au A4, ce n'est pas peu dire), chacune de nos discussions - autour d'un café, d'un déjeuner, de mon bureau ou de la table optique. Merci de m'avoir accompagnée, si simplement, si gentiment, tout au long de cette thèse; de m'avoir transmis ton amour des manips et, je l'espère, un peu de ta rigueur scientifique. Merci d'avoir fait en sorte que cette thèse soit une expérience aussi riche et diversifiée, malgré le covid : manips à Paris, Toulouse et Grenoble, opérations martiennes au CNES ou à distance, congrès (de chimie, spectroscopie, planétologie, géologie, ...) et *team meetings*, études numériques et expérimentales, communications grand public et enseignement, ...; tu m'as permis d'expérimenter tant d'aspects du travail de chercheur! Tu as su me challenger et me faire progresser; tu m'as rassurée quand je n'étais pas sûre que j'y arriverais; tu as cru en moi tout du long, me permettant d'y croire aussi.

Sylvestre, tu m'as inspirée! Tu m'as fait rêver de Mars, et tu m'y as emmenée. Merci pour toutes les opportunités incroyables que tu m'as offertes, pour tes conseils et ta gentillesse; merci d'avoir cru en moi et de m'avoir intégrée à cette équipe extraordinaire – par ses qualités scientifiques, mais aussi humaines – que tu as constituée et que tu fais vivre.

Je veux également remercier l'ensemble de l'équipe SuperCam, du fond du coeur! It's a privilege to be part of such a wonderful team. Aux toulousains, d'hier et d'aujourd'hui : merci pour votre accueil dès mon stage à l'OMP et à chaque passage depuis! Merci pour la bonne humeur et l'ambiance géniale que vous apportez partout avec vous – en congrès, en *team meetings* et surtout, à Saint Lary! En particulier Agnès & Paolo, Olivier F. et Olivier G., Pierre-Yves et Jérémie (pour une soirée musique inoubliable!), Baptiste (oui, tu seras toujours un toulousain!) : merci pour toutes nos discussions, vos conseils, votre



---

aide. Merci aussi à Amaury, Gaétan, Mattéo, William, Gwenaël et Marjorie! Merci Olivier B. pour ton accueil à Paris pour ces manips; merci pour tous nos échanges – par MatterMost, téléphone, mails, ... –; merci pour tes conseils, tes retours sur mes *abstracts*, présentations, ..., et pour tes encouragements! Merci Karim pour ton aide inestimable – et d’avoir supporté mes sollicitations incessantes – pour le papier carbonate! Merci Pierre pour ton accueil en manips, et nos discussions. Merci Cécile pour tous tes conseils et encouragements, en particulier au début de ma thèse, et pour tes échantillons. Merci Lucia et Clément pour vos conseils et le travail ensemble; merci Cathy et Erwin! Merci Gilles et Gilles pour les échantillons LGL et pour nos échanges! Danke Susanne und David für unsere Diskussionen über LIBS und molekulare Emissionen (I hope that makes sense ...), et merci Susanne pour ton accueil à Berlin et toutes nos interactions! J’ai hâte de venir à Berlin poursuivre ces efforts! (Although you’re not exactly part of the SuperCam team, I think it’s the right place to thank Kristin : thanks for sharing your data, the nice discussions on data fusion and machine learning methods, and this lovely walk in Berlin!) Merci Guillermo d’avoir mené si efficacement les discussions Raman et pour tous nos échanges (désolée, je ne parle pas espagnol ...). And of course, huge thanks to Roger for welcoming me into the team and for your support (and the time you spent correcting my English mistakes in abstracts and papers)! Thanks to Ann and Sam for interesting discussions, especially in Stony Brook (good book choices, Ann!) and at SciX 2022 (thanks, Sam!).

Thanks to the whole Mars 2020 team for the extraordinary adventures that we shared on Mars; I hope to keep collaborating with you for many more years! Special thanks to Peter Willis for your kind advice on career management, as well as the fascinating discussions on the nature of the different features in Raman spectra.

Merci à mes collègues du SLAM! Lionel, Yannick pour vos conseils et encouragements; pour les pauses déjeuners ou cafés, et les *afterworks* aux Halles. Julian et Alain, Laura et Joëlle, Raphaël, Yann, Matthis – merci d’avoir transformé les diverses situations improbables dont le bâtiment A4 à le secret en sujets de plaisanteries. Merci pour les pauses, les encouragements, et bonne chance pour la suite!

Et un grand merci à Céline et Sonia pour votre gentillesse et à Nikita pour son aide avec l’enceinte martienne!

Merci Vincent Motto-Ros pour tes gentils conseils et ton aide pour le papier PIL (et les jolies figures!). Thanks to Michael Gaft for numerous discussions on luminescence, and the fluorite sample that so intrigued us! Merci aux personnes rencontrées en congrès, en particulier la communauté LIBS (Ludovic, Vincent, Alessandro, Jorg, Josette, Paul, Kevin, ...).

Je souhaite également remercier les professeurs qui m’ont formée, guidée, accompagnée tout au long de mon parcours. En particulier Stéphanie Lizy-Destrez pour votre gentillesse et parce que vous vous rendez toujours disponible pour accompagner personnellement les étudiants qui vous le demandent.

Je remercie également tous les amis qui m’ont soutenue dans cette aventure, qui ont compris mes horaires absurdes et qui ont accepté mes contraintes ... martiennes, et en particulier ceux qui ont eu le courage de relire une partie de ce mémoire pour traquer les fautes. Merci Mathilde, Charles-Éric, Olivier et Éric pour votre fidélité – on n’a pas été réguliers sur les séjours en Bretagne ces dernières années, il va falloir reprendre le rythme! Merci mes cos préférés, Aldéric et Louis! Merci Victoria, parce que ça fait toujours plaisir d’avoir de tes nouvelles et de te croiser en conférence!! Merci au Chœur Notre Dame et à la Schola; parce que vous m’avez fourni ma pause hebdomadaire, pour changer d’air, revenir momentanément sur Terre et avancer ensemble. Merci Luc, Clément et Paul pour votre incroyable générosité, pour votre temps

---

et votre implication, et pour les belles choses que vous nous permettez de faire ensemble ! Merci à tous les choristes : je ne liste pas tous vos noms, mais je remercie chacun d'entre vous de m'avoir accueillie à Bordeaux et pour tous ces beaux moments partagés. Cyrielle & Clément - merci de votre amitié et pour toutes les soirées passées ensemble (pauses très nécessaires!!). Je vous souhaite le meilleur! Corentin – merci de ta gentillesse; de m'avoir accueillie à Bordeaux, aidée à m'installer et surtout partagé tes bon plans chorales!!! Noémie – merci d'être aussi généreuse et attentive et de me montrer comment rester disponible à ses proches tout en gérant un travail prenant! Paul, Victor et Ombeline, merci pour les weekends dans le Médoc, parmi les plus reposants de ces trois dernières années!

Enfin, merci à ma famille : Papa et Maman, Marion et Geo, Amélie et Guillaume, Grand-Père et Mina, Papy et Mamy, Karine. Merci d'être là pour moi, toujours; de croire en moi, de vous intéresser à mes histoires improbables, malgré le jargon scientifique; de me changer les idées et de me soutenir; de m'inspirer, de me donner envie de me dépasser – professionnellement mais surtout personnellement. À Alix, Isaure et Napoléon : j'espère pouvoir vous raconter tout ça et vous donner envie de comprendre l'univers!



---

# Résumé

---

Dans le cadre de la mission Mars 2020 (NASA), l'instrument SuperCam permet la caractérisation de cibles géologiques à plusieurs mètres de distance autour du *rover*, notamment *via* des techniques de spectroscopie basées sur l'utilisation d'impulsions laser – LIBS, Raman, luminescence – et de la spectroscopie de réflectance du rayonnement solaire dans les domaines visible et infrarouge (VISIR). Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire traitent de l'intérêt de combiner ces différentes techniques pour renforcer les interprétations géologiques, en particulier pour la caractérisation des carbonates. Pour cela, nous cherchons à approfondir la compréhension des processus physiques mis en jeu, des données spectrales, et des outils numériques qui permettent d'en extraire l'information. Nous avons mis en place un nouveau banc de test, pour tirer parti de la résolution temporelle dans le cadre des spectroscopies LIBS, Raman et de luminescence, en conditions atmosphériques martiennes. À travers l'étude de la luminescence induite par plasma, et de sa faisabilité sur Mars, nous avons exploré la diversité des émissions associées au plasma d'ablation, les régimes d'excitation, et l'influence des conditions atmosphériques. En revanche, l'analyse du fond continu détecté dans les spectres Raman reste à approfondir. Par ailleurs, nous avons assemblé une base de données LIBS - Raman - VISIR pour explorer différentes stratégies d'analyse de données mono- ou multi-techniques. Notre approche numérique, basée sur des forêts aléatoires, a mis à jour des biais liés à la base de données d'apprentissage ou à l'algorithme, mais surtout des situations dans lesquelles la fusion de données permet de renforcer les performances de classification et de révéler des corrélations entre les variables des différentes techniques. Nous avons ensuite appliqué les leçons tirées de ces études aux analyses effectuées sur Mars avec SuperCam. En particulier, nous avons identifié plusieurs phases de carbonates dans le cratère Jezero, montrant l'efficacité de la synergie des techniques spectroscopiques de SuperCam pour cette étude, et permettant de tracer de multiples épisodes d'altération aqueuse dans le cratère.

**Mots clés :** Spectroscopie, Mars, LIBS, Raman, fusion de données, carbonates



---

# Abstract

---

The SuperCam instrument, onboard the Perseverance rover, enables the characterization of rocks on the surface of Mars, at a distance of several meters from the rover, *via* laser-based spectroscopy techniques – LIBS, Raman and luminescence – and using the reflectance of sunlight in the visible and infrared ranges (VISIR). We study the combination of these spectroscopy techniques, to optimize the acquisition and processing of multi-technique data and ultimately reinforce the geological interpretation derived from the spectra, with a specific focus on the characterization of carbonates. To do so, we developed a new laboratory setup, to study time-resolved LIBS, Raman and luminescence spectroscopy. Through the study of plasma-induced luminescence, and its applicability on Mars, we investigated the diversity of emissions associated to the ablation plasma, the excitation regimes and the influence of atmospheric conditions. However, the continuum signal in Raman spectra remains hard to interpret. In parallel, we studied numerical strategies for multi-technique data analysis. We assembled a LIBS - Raman - VISIR database on natural rock samples, and used it to train supervised classification models based on random forests. Studying different models, we identified risks and biases related to the database or the algorithm itself, but also cases where low-level data fusion improves the classification performances and reveals correlations throughout the multi-technique data. Finally, the lessons learned from these studies have been applied to Mars data. In particular, we developed a specific strategy to identify and characterize carbonates based on SuperCam LIBS, Raman and VISIR data. We thus showed the strength of the synergy of SuperCam investigation techniques, and identified several carbonate phases in Jezero crater, which record multiple alteration episodes.

**Keywords** : Spectroscopy, Mars, LIBS, Raman, data fusion, carbonates



---

# Table des Matières

---

<b>Introduction générale &amp; contexte</b>	<b>1</b>
<b>1 Contexte</b>	<b>5</b>
1.1 L'exploration martienne	6
1.1.1 Pourquoi explorer Mars ?	6
1.1.2 Les outils de l'étude de Mars	8
1.1.3 Que sait-on de Mars aujourd'hui ?	9
1.1.3.1 Mars, aujourd'hui	10
1.1.3.2 L'histoire de Mars	12
1.1.3.3 L'enjeu des carbonates dans l'exploration martienne	14
1.2 La mission Mars 2020	15
1.2.1 Les objectifs de la mission	15
1.2.2 Le choix du site d'atterrissage : contexte géologique	15
1.2.3 Les instruments et démonstrations technologiques	17
1.2.4 Organisation de la mission	18
1.2.5 Après 600 sols sur Mars : bilan et perspectives	20
1.3 L'instrument SuperCam	25
1.3.1 Architecture de l'instrument et organisation de l'équipe	25
1.3.1.1 Présentation de l'instrument : architecture	25
1.3.1.2 Stratégies générales	27
1.3.1.3 Organisation de l'équipe SuperCam	29
1.3.2 La spectroscopie de plasma d'ablation laser (LIBS)	29
1.3.3 La spectroscopie Raman et de luminescence résolue en temps (TRR-LS)	33
1.3.4 La spectroscopie de réflectance visible et infra-rouge (VISIR)	41
1.3.5 Micro-imagerie (RMI)	43
1.3.6 Le microphone	45
1.3.7 Stratégies d'observation et combinaison des techniques	45
1.3.8 Conclusion & perspectives	49
<b>2 Études expérimentales</b>	<b>51</b>
2.1 Banc de test du CELIA	52
2.1.1 Le laser	52
2.1.2 Le spectromètre et l'acquisition	54
2.1.2.1 Instrument et caractéristiques spectrales	54
2.1.2.2 Acquisition des spectres	54
2.1.3 Contrôle des conditions d'analyse	56



2.1.4	Gestion des conditions atmosphériques . . . . .	57
2.1.5	Exemples de spectres . . . . .	58
2.2	Diversité des signaux accessibles en LIBS résolue en temps . . . . .	60
2.2.1	LIBS résolue en temps et luminescence induite par plasma : état des lieux et limites . . . . .	60
2.2.1.1	Évolution temporelle d'un plasma d'ablation et de ses émissions . . . . .	60
2.2.1.2	Luminescence induite par plasma – état de l'art, usage et limites . . . . .	63
2.2.2	De nouvelles configurations pour observer la luminescence par plasma, et de nouvelles perspectives . . . . .	65
2.2.2.1	Séparer l'ablation de la luminescence, le <i>side PIL</i> . . . . .	66
2.2.2.2	Influence de la composition de la cible ablatée sur le spectre PIL . . . . .	68
2.2.2.3	La configuration <i>remote PIL</i> . . . . .	71
2.2.2.4	Conclusions & perspectives pour la LIBS résolue en temps et la PIL au laboratoire . . . . .	74
2.2.3	Vers l'utilisation de la PIL sur Mars . . . . .	74
2.2.3.1	État de l'art : influence des conditions atmosphériques sur la LIBS . . . . .	75
2.2.3.2	Méthode . . . . .	76
2.2.3.3	Influence de la pression sur les spectres LIBS & PIL intégrés dans le temps . . . . .	77
2.2.3.4	Influence de la composition du gaz ambiant – air vs $CO_2$ . . . . .	81
2.2.3.5	Évolution temporelle des émissions LIBS et implications pour la PIL . . . . .	82
2.2.3.6	Conclusion & perspectives . . . . .	86
2.3	Les défis de la spectroscopie Raman sur Mars . . . . .	87
2.3.1	Défis des analyses à distance . . . . .	88
2.3.1.1	La taille des grains . . . . .	88
2.3.1.2	La poussière . . . . .	89
2.3.1.3	Lumière "parasite" : lumière du jour, luminescence et fluorescence organique . . . . .	91
2.3.1.4	Dégradations liées à l'irradiation . . . . .	91
2.3.1.5	Hétérogénéités et complexité des échantillons naturels . . . . .	92
2.3.2	Caractérisation de roches naturelles au laboratoire – influence de la taille des grains ? . . . . .	92
2.3.2.1	Caractérisation de la taille des grains par micro-imagerie . . . . .	93
2.3.2.2	Taille des grains, continuum et signal Raman . . . . .	94
2.3.2.3	Évolution du spectre Raman au cours du temps . . . . .	95
2.3.2.4	Discussion . . . . .	97
2.4	Synthèse & Perspectives . . . . .	98
<b>3</b>	<b>Stratégies d'analyse des données LIBS, Raman et VISIR</b> . . . . .	<b>99</b>
3.1	Stratégies d'analyse des données SuperCam . . . . .	100
3.1.1	Description des données SuperCam . . . . .	100
3.1.2	Vers des analyses statistiques . . . . .	102
3.1.2.1	Analyses mono-variées & paramètres spectraux . . . . .	102
3.1.2.2	Modèles statistiques, réduction de dimensionalité et apprentissage automatique . . . . .	105
3.1.3	Décomposition de signaux complexes . . . . .	107
3.1.3.1	Application à la LIBS, pseudo-quantification . . . . .	108
3.1.3.2	Application aux données Raman : signatures d'intérêt . . . . .	110
3.1.4	Quantification à partir des données LIBS : la MOC . . . . .	116

---

3.1.4.1	La question de la base de données d'apprentissage et de la représentativité des données . . . . .	116
3.1.4.2	Les SCCTs comme référence . . . . .	119
3.1.4.3	Sujets à approfondir . . . . .	121
3.1.4.4	La quantification à partir des données Raman et VISIR . . . . .	124
3.1.5	Combinaison de données multi-techniques . . . . .	124
3.1.6	Conclusion & perspectives . . . . .	128
3.2	Base de données CRAPS . . . . .	129
3.2.1	L'analyse de carbonates en LIBS, Raman et VISIR . . . . .	129
3.2.2	Les échantillons . . . . .	130
3.2.3	Spectres micro-Raman – LGL . . . . .	131
3.2.4	Spectres Raman à distance – IMPMC . . . . .	131
3.2.5	Spectres LIBS en conditions martiennes – IRAP . . . . .	133
3.2.6	Spectres VISIR – IPAG . . . . .	135
3.2.7	Bilan des données acquises . . . . .	136
3.2.8	Observation des données, <i>outliers</i> et pré-traitement . . . . .	136
3.2.8.1	ICA sur les données LIBS . . . . .	136
3.2.8.2	Observation des données Raman après soustraction du continuum . . . . .	139
3.2.8.3	Observation des données VISIR, utilisation de spectres dérivés . . . . .	142
3.2.9	Discussion & perspectives . . . . .	144
3.3	Vers la combinaison de données multi-techniques . . . . .	145
3.3.1	Arbres de décisions – Intelligibilité des modèles et simplicité de l'algorithme . . . . .	146
3.3.1.1	Généralités sur les arbres de décision . . . . .	146
3.3.1.2	Génération automatique d'arbres de décision pour la classification . . . . .	147
3.3.1.3	Discussion & application . . . . .	150
3.3.2	Forêts aléatoires – Plus de variabilité pour plus de robustesse . . . . .	150
3.3.2.1	Principe . . . . .	150
3.3.2.2	Importance des variables . . . . .	151
3.3.3	Implémentation de l'algorithme . . . . .	152
3.3.3.1	Exemple : arbre de décision, forêt aléatoire et utilisation des figures de mérite . . . . .	152
3.3.3.2	Biais de l'algorithme . . . . .	154
3.3.3.3	Influence du pré-traitement . . . . .	157
3.3.4	Quelques précautions à prendre pour la fusion <i>low-level</i> des données . . . . .	161
3.3.5	Classification à partir de données multi-techniques fusionnées . . . . .	163
3.3.6	Modèles hiérarchiques et questions binaires . . . . .	166
3.3.6.1	Modification de l'importance Gini des variables pour des questions binaires . . . . .	166
3.3.6.2	Application aux données CRAPS LIBS et Raman . . . . .	167
3.3.6.3	Discussion sur les modèles hiérarchiques et les problèmes binaires . . . . .	170
3.4	Discussion & perspectives . . . . .	170
<b>4</b>	<b>Application aux données martiennes</b> . . . . .	<b>175</b>
4.1	Fond continu dans les spectres Raman acquis sur Mars avec SuperCam . . . . .	178
4.1.1	Identification des spectres présentant un fond continu par ICA . . . . .	178
4.1.2	Caractérisation des cibles correspondantes . . . . .	180
4.1.3	Durée de vie du signal . . . . .	184

4.1.4	Synthèse et discussion . . . . .	184
4.1.5	Conclusion & Perspectives . . . . .	186
4.2	Recherche de carbonates avec SuperCam dans le cratère Jezero . . . . .	187
4.2.1	Les carbonates martiens . . . . .	188
4.2.2	Comment détecter les carbonates avec SuperCam ? . . . . .	189
4.2.2.1	Caractérisation du signal de C en LIBS . . . . .	189
4.2.2.2	Caractérisation des carbonates en LIBS – éléments majeurs et mineurs d'intérêt . . . . .	191
4.2.2.3	Caractérisation des carbonates en VISIR . . . . .	193
4.2.2.4	Caractérisation des carbonates en Raman . . . . .	193
4.2.3	Validation de la méthode à l'aide des cibles de calibration . . . . .	194
4.2.3.1	Les cibles de calibration carbonatées . . . . .	194
4.2.3.2	Observation de la SCCT de calcite sur Mars et caractérisation des signa- tures de carbonate . . . . .	194
4.2.4	Caractérisation des carbonates dans le fond du cratère . . . . .	196
4.2.4.1	Observations générales . . . . .	196
4.2.4.2	Seitah . . . . .	198
4.2.4.3	Membre Content . . . . .	205
4.2.4.4	Maaz . . . . .	205
4.2.4.5	Bilan des détections de carbonates avec SuperCam dans le fond du cra- tère Jezero . . . . .	207
4.2.4.6	Mise en contexte : comparaison de nos résultats avec les carbonates martiens présentés ailleurs . . . . .	209
4.2.4.7	Discussion & implications pour la formation des carbonates dans le cra- tère Jezero . . . . .	211
4.2.5	Discussion sur la méthode & perspectives . . . . .	215
4.2.5.1	Discussion . . . . .	215
4.2.5.2	Suites de cette étude et perspectives . . . . .	218
4.3	Conclusions & Perspectives . . . . .	219
<b>Conclusion</b>		<b>221</b>
<b>A Compléments au chapitre 2</b>		<b>225</b>
A.1	Extraction des intensités des émissions du continuum, atomiques, moléculaires et PIL . . . . .	225
A.2	PIL au laboratoire . . . . .	227
A.2.1	Décroissance de la signature d' $Eu^{2+}$ . . . . .	227
A.2.2	Maximum d'émission de la signature . . . . .	228
A.2.3	Conclusion sur l'étude de la fluorite en <i>side</i> et <i>remote PIL</i> . . . . .	231
A.2.4	Analyses complémentaires . . . . .	231
A.3	Caractérisation du fond continu dans les spectres Raman . . . . .	233
A.3.1	Contribution de la poussière martienne . . . . .	233
A.3.2	Extraction des contours des grains dans des images haute résolution pour carac- tériser la texture . . . . .	234

<b>B Compléments au chapitre 3</b>	<b>239</b>
B.1 Données LIBS de SuperCam . . . . .	240
B.1.1 Émission des diodes de pompage laser dans les spectres LIBS . . . . .	240
B.1.2 Scores ICA et diagrammes en étoile . . . . .	241
B.1.3 MOC . . . . .	244
B.1.3.1 Effets de la distance . . . . .	244
B.1.3.2 Autres observations sur la MOC : compositions des SCCTs et MOC tir à tir . . . . .	246
B.2 Complément d'informations sur les données Raman de SuperCam . . . . .	248
B.2.1 Détections de perchlorate et d'anhydrite . . . . .	248
B.2.1.1 Détections de perchlorate de sodium . . . . .	248
B.2.1.2 Anhydrite de type II dans Reids_Gap . . . . .	250
B.2.2 Quelques modèles ICA supplémentaires, à partir des données Raman de SuperCam	251
B.3 Analyse de différents carbonates au laboratoire . . . . .	253
B.3.1 Pour en savoir plus sur les échantillons LGL . . . . .	253
B.3.2 Quelques échantillons supplémentaires : les carbonates de Cécile . . . . .	254
B.4 Compléments d'informations sur les arbres de décision et les forêts aléatoires . . . . .	257
B.4.1 Choix de la question à l'aide du gain d'information . . . . .	257
B.4.2 Synthèse de l'algorithme CART . . . . .	259
B.4.3 Figures de mérite et observation des forêts aléatoires – Compléments . . . . .	259
B.4.4 Biais de structuration de l'arbre quand une classe est sur-représentée . . . . .	261
<b>C Compléments au chapitre 4</b>	<b>263</b>
C.1 Fond continu dans les spectres Raman à Hogwallow Flats . . . . .	263
C.1.0.1 Le doublet observé par SHERLOC . . . . .	264
C.1.0.2 Continuum SuperCam . . . . .	266
C.2 Détections de carbonates avec SuperCam . . . . .	268
C.2.1 Compléments sur la méthode . . . . .	268
C.2.2 Caractérisation de la SCCT de calcite – compléments . . . . .	270
C.2.3 Dans le fond du cratère . . . . .	271
C.2.4 Amélioration des outils pour faciliter la caractérisation des carbonates . . . . .	275
C.2.5 Carbonates dans le front du delta, étude préliminaire . . . . .	277
<b>D Publications</b>	<b>281</b>
<b>Acronymes</b>	<b>285</b>



---

# Introduction générale

---

Depuis près de cinquante ans, l'exploration robotique de la planète Mars s'appuie sur des instruments scientifiques développés spécifiquement pour répondre à des questions clés : des questions qui tendent à étendre notre compréhension de la planète rouge, mais plus largement des planètes telluriques, et du système solaire ; des questions sur l'histoire de l'eau, l'origine de la vie.

Pour cela, de nombreuses techniques instrumentales ont été déployées pour caractériser la surface et l'atmosphère de Mars. À bord du dernier *rover* martien de la NASA, l'instrument SuperCam combine pour la première fois six techniques pour caractériser les roches autour du *rover* à plusieurs mètres de distance. La spectroscopie de plasma d'ablation laser (LIBS) permet de caractériser la composition chimique élémentaire des cibles ; les spectroscopies Raman (TRR) et de réflectance visible et infrarouge (VISIR) donnent accès à la minéralogie ; on peut aussi identifier des défauts et des impuretés dans les minéraux grâce à la spectroscopie de luminescence (TRLS) ; la RMI fournit des images de haute résolution pour caractériser les textures des cibles et contextualiser les analyses spectroscopiques ; enfin, le microphone permet de caractériser la dureté des roches analysées en LIBS. Ces techniques sont utilisées de manière combinée pour la première fois sur Mars.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire portent sur la compréhension et l'optimisation de la combinaison des techniques LIBS, TRR/LS et VISIR, tant au niveau de l'acquisition que du traitement des données, dans le but de renforcer les interprétations géologiques, notamment pour la caractérisation des carbonates. Cette étude a été financée par le Centre National d'Études Spatiales (CNES) et la Région Nouvelle-Aquitaine.

Dans cette démarche d'optimisation de la combinaison des techniques, on cherche à approfondir la compréhension des processus physiques mis en jeu, des données spectrales, et des outils numériques que l'on peut utiliser pour en extraire l'information. On s'appuie pour cela sur plusieurs axes. Le premier repose sur des expériences de laboratoire dans le but d'approfondir notre compréhension des spécificités des spectres LIBS et Raman dans les conditions d'enregistrement de SuperCam. Cette approche s'appuie en particulier sur la possibilité de tirer parti de la résolution temporelle pour observer les différentes signatures de façon optimale. En ce sens, les expériences de laboratoire nous permettent d'aller au-delà des conditions standards de SuperCam et d'explorer d'autres régimes de fonctionnement. Le second axe repose sur des études numériques dans le but d'évaluer l'intérêt de combiner les données des différentes techniques spectroscopiques de SuperCam que sont la LIBS, le Raman et le VISIR. Outre le choix de la méthode numérique, ce travail a nécessité de constituer une base de données multi-technique. Enfin, dans une volonté d'apporter des réponses concrètes à la question stratégique des carbonates, les leçons tirées de l'ensemble de ces travaux ont été appliquées à l'analyse des données SuperCam. En effet, dans le contexte de l'exploration martienne, les carbonates présentent un grand intérêt car ils gardent la trace d'épisodes d'interaction entre les roches et de l'eau liquide, ainsi que des conditions de ces interactions : température, pH, quantité d'eau, pression partielle de  $CO_2$ , etc. De plus, les carbonates sont souvent

formés dans des environnements habitables, et peuvent préserver des traces de vie sur de longues périodes de temps ; ces phases minérales possèdent donc un fort potentiel astrobiologique. La mission Mars 2020 a pour objectif d'explorer le cratère Jezero, et en particulier d'y rechercher des traces d'une vie qui aurait pu se développer dans le paléolac contenu dans le cratère il y a plus de 3.5 milliards d'années. L'identification et la caractérisation des carbonates formés dans cet environnement sont donc deux objectifs clés de la mission.

Dans le premier chapitre de ce mémoire (Chapitre 1), je présente le contexte de l'exploration martienne, et plus spécifiquement de la mission Mars 2020 et l'instrument SuperCam. Je présente également l'organisation de l'équipe, au niveau de la mission et au sein de l'équipe scientifique de SuperCam, ainsi que les différents rôles que j'ai tenus, en particulier dans le cadre des opérations martiennes et de l'effort d'analyse et d'interprétation des données. Enfin, je dresse un bilan des premières campagnes scientifiques de la mission, de l'utilisation des différentes techniques d'analyse mises en œuvre par le rover Perseverance et tout particulièrement par SuperCam, et des résultats scientifiques obtenus.

Pour soutenir les efforts d'acquisition et d'analyse des données multi-techniques de SuperCam, un banc de test dédié à l'étude des processus physiques mis en jeu lors des analyses LIBS, Raman et de luminescence résolues en temps a été développé au CELIA. Sans reproduire exactement les conditions d'analyse de SuperCam, ce banc de test permet d'explorer l'usage de la résolution temporelle et l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les spectroscopies LIBS et Raman dans des conditions proches de SuperCam, mais aussi dans des conditions très différentes, dans une logique exploratoire. On présente ce banc de test (Chapitre 2), et la diversité et la richesse des signatures spectrales. On s'intéresse d'abord aux différentes signatures liées à la LIBS résolue en temps : les différentes émissions du plasma d'ablation au cours du temps, mais aussi la luminescence qui peut être excitée dans l'échantillon par le plasma d'ablation. On étudie par la suite les spectres Raman, et en particulier les différents processus qui peuvent générer un fond continu, dont la présence est observée aussi bien dans certains spectres en provenance de Mars que dans d'autres enregistrés au laboratoire.

Considérant la diversité des données spectrales acquises avec SuperCam, il est nécessaire de développer des stratégies pour extraire efficacement les informations de façon automatisée ; c'est l'objet du Chapitre 3. Je présente d'abord les efforts des groupes de travail dédiés aux techniques LIBS, Raman et VISIR pour développer et améliorer en continu les stratégies pour traiter les données SuperCam, en précisant ma contribution et certaines pistes d'amélioration. Ainsi chaque technique spectroscopique a vu se développer sa propre stratégie de traitement des données, indépendamment des autres. Considérant le nombre sans cesse croissant de cibles analysées avec plusieurs techniques de SuperCam, j'explore des stratégies de fusion de données *low-level* pour traiter ces données. Je présente ensuite une base de données multi-technique LIBS - Raman - VISIR acquise sur une sélection de roches riches en carbonates pour valider ces approches de fusion de données. En construisant des modèles de classification à partir de forêts aléatoires, j'ai évalué différentes stratégies de traitement et de combinaison des données multi-techniques.

Enfin, dans le chapitre 4, j'applique les enseignements des études expérimentales et numériques des chapitres précédents aux données acquises avec SuperCam sur Mars. J'étudie deux problématiques différentes. La première concerne la présence de fond continu dans les spectres Raman acquis sur Mars avec SuperCam, nous verrons que de nombreuses questions restent en suspens et que l'interprétation de ce fond continu reste sujet à discussions. La seconde problématique concerne la détection et la caractérisation de carbonates *via* la combinaison des techniques de SuperCam. On illustre ici les défis liés à cette question, qui présente un intérêt stratégique dans la recherche de potentielles traces de vie, et l'avantage de combiner les différentes techniques d'analyse.

Considérant le caractère interdisciplinaire de cette étude, la diversité des sujets abordés, et des outils utilisés au cours de ces travaux de recherche, ce mémoire contient des éléments de contexte et de méthode sur différents axes. L'objectif est de permettre à des lecteurs venant de différents domaines d'appréhender les problématiques, stratégies et résultats présentés; chaque lecteur est donc invité à passer rapidement sur les parties d'information générale sur les sujets avec lesquels il est familier, pour se concentrer sur l'usage qui en est fait dans le cadre de ces travaux. De même, les Annexes contiennent des compléments d'information de deux sortes : i) des compléments de contexte et de méthodologie pour renforcer la présentation de certains concepts et outils clés; ii) des études de cas ou illustrations pour aller plus loin, portant sur des sujets très spécifiques, à destination des lecteurs particulièrement intéressés par un sujet donné.





# CONTEXTE : EXPLORATION SCIENTIFIQUE DE MARS, MISSION MARS 2020 & SUPERCAM

---

## Contenu

---

1.1	L'exploration martienne . . . . .	6
1.1.1	Pourquoi explorer Mars? . . . . .	6
1.1.2	Les outils de l'étude de Mars . . . . .	8
1.1.3	Que sait-on de Mars aujourd'hui? . . . . .	9
1.2	La mission Mars 2020 . . . . .	15
1.2.1	Les objectifs de la mission . . . . .	15
1.2.2	Le choix du site d'atterrissage : contexte géologique . . . . .	15
1.2.3	Les instruments et démonstrations technologiques . . . . .	17
1.2.4	Organisation de la mission . . . . .	18
1.2.5	Après 600 sols sur Mars : bilan et perspectives . . . . .	20
1.3	L'instrument SuperCam . . . . .	25
1.3.1	Architecture de l'instrument et organisation de l'équipe . . . . .	25
1.3.2	La spectroscopie de plasma d'ablation laser (LIBS) . . . . .	29
1.3.3	La spectroscopie Raman et de luminescence résolue en temps (TRR-LS) . . . . .	33
1.3.4	La spectroscopie de réflectance visible et infra-rouge (VISIR) . . . . .	41
1.3.5	Micro-imagerie (RMI) . . . . .	43
1.3.6	Le microphone . . . . .	45
1.3.7	Stratégies d'observation et combinaison des techniques . . . . .	45
1.3.8	Conclusion & perspectives . . . . .	49

---

[...] les vrais voyageurs sont ceux-là seuls qui partent  
Pour partir ;

Le Voyage, *Les Fleurs du Mal*,  
Charles Baudelaire, 1857

L'histoire de l'étude de Mars est pluri-millénaire ; celle de son exploration robotique a commencé il y a un demi-siècle. Dans un cas comme dans l'autre, il s'agit de l'histoire d'hommes et de femmes motivés par la curiosité, la soif d'apprendre et de se dépasser. Mais les découvertes de ces dernières décennies ont également été portées par de multiples prouesses techniques : des instruments scientifiques toujours plus performants, embarqués sur des robots dotés d'une autonomie croissante, acquièrent des données d'une richesse et d'une complexité inégalée, que l'on exploite à l'aide d'une grande diversité d'outils statistiques.

Dans ce chapitre, on présente brièvement l'histoire de l'exploration martienne, et ce qu'on sait aujourd'hui de la planète rouge (partie 1.1). On se concentre ensuite sur une des dernières missions martiennes en date : la mission Mars 2020 de la NASA (partie 1.2), et en particulier sur un des instruments embarqués pour cette mission : l'instrument SuperCam (partie 1.3). Dans ces deux parties, on présente les objectifs, architectures et organisation, et on dresse un bilan succinct du début de la mission, des performances et résultats clés des deux premières campagnes scientifiques.

## 1.1 L'exploration martienne

Un grand nombre d'articles, livres et magazines ont été publiés à propos de l'histoire et des motivations de l'exploration martienne [ex. MARTARINO et FRANKEL 2021 ; ROCARD 2020] ; j'en présente ici une brève synthèse, et renvoie vers ces ressources les lecteurs souhaitant plus de détails.

### 1.1.1 Pourquoi explorer Mars ?

L'histoire de l'humanité est remplie de femmes et d'hommes qui ont choisi de ne pas se limiter aux frontières que leur monde leur imposait. Des astronomes étudiant les astres, des architectes voulant toucher le ciel, des navigateurs partis chercher la route des Indes, des médecins soignant l'incurable, des physiciens donnant à voir l'invisible, ... Peut-être cette soif d'exploration est-elle inscrite dans la nature humaine ? Ce besoin de repousser les limites – aussi bien les frontières physiques, que les limites de la connaissance ? L'exploration martienne, bien sûr, agit dans ces deux dimensions. Et comme tant d'autres objets, la planète Mars a suscité la curiosité de nombreux chercheurs, mais aussi l'intérêt d'innombrables enthousiastes.

Les plus anciennes civilisations humaines, il y a plus de 4000 ans, ont laissé des traces d'observations, d'histoires et d'interprétations concernant cet astre rouge [ex. NOVAKOVIC 2008]. Des millénaires d'avancées scientifiques et de progrès techniques nous permettent aujourd'hui d'explorer cette planète qui a tant fait rêver l'humanité, en parcourant sa surface à l'aide de robots et en l'analysant grâce à des instruments scientifiques. Alors, pourquoi y aller ? Pourquoi l'explorer ? Pour savoir, pour apprendre, pour comprendre.

Cette réponse ne satisfera pas les plus "terre à terre" d'entre nous, aussi je ne m'y arrêterai pas. Plus concrètement, les raisons d'explorer Mars sont multiples, et cruciales.

La Terre n'est pas un système isolé : elle ne dérive pas, seule, dans l'espace. La Terre, en tant que planète du système solaire, partage un environnement – mais aussi une histoire commune – avec les autres planètes qui tournent autour de notre Soleil. Avec ce Soleil, elles sont nées de l'effondrement d'un nuage

de gaz, de poussières et de glaces, qui s'est condensé et mis en rotation. Formées par accréation de la même matière au sein du disque protoplanétaire, elles ont grandi et évolué depuis environ 4.5 milliards d'années suivant les mêmes lois. Comment croire, alors, que l'on peut comprendre notre planète, et la complexité des systèmes et phénomènes physiques qui gouvernent notre environnement à sa surface, sans considérer ce qui l'entoure ? Pourquoi se priver des éléments de contexte, du recul et des informations complémentaires que peuvent nous fournir les autres planètes, dans notre effort pour comprendre la Terre ?

L'étude des planètes de notre système solaire – la planétologie – en général, et l'exploration martienne plus spécifiquement, contribuent à répondre à de nombreuses questions liées par exemple, à l'origine de l'eau sur la Terre, le moteur du champ magnétique terrestre, le volcanisme, mais aussi des questions liées au climat, comme les processus de mise en place, et possiblement d'emballage de l'effet de serre, et bien sûr, la question de la vie.

### **Mars : un livre ouvert sur les premiers instants de la vie d'une planète tellurique**

Les planètes telluriques sont des systèmes extrêmement complexes dans lesquels différents sous-systèmes interagissent, s'influençant mutuellement : la géosphère, l'atmosphère et l'hydrosphère, ainsi que la biosphère, le cas échéant. Parmi ces sous-systèmes, seule la géosphère permet de conserver des traces sur des périodes de temps longues (on parle bien de temps géologiques ...). Elle seule peut donc nous livrer la clé du passé, et grâce à ses interactions avec l'atmosphère, l'hydrosphère, et potentiellement la biosphère, c'est l'histoire de l'ensemble du système planétaire qui peut se trouver enregistrée dans les roches.

Sur Terre, la tectonique des plaques, combinée à l'érosion liée au cycle de l'eau, donne lieu à un renouvellement permanent de la croûte : les roches sont sans cesse altérées, déplacées, recyclées et reformées, effaçant au fur et à mesure la plupart des traces du passé. Sur Mars, au contraire, il n'y a pas de plaque tectonique, et plus d'eau liquide en surface depuis plusieurs milliards d'années ; les roches formées il y a environ quatre milliards d'années sont donc relativement préservées, et avec elles, l'empreinte des atmosphère, hydrosphère, et potentiellement, biosphère. En parcourant la surface de Mars, c'est donc à la fois l'histoire du volcanisme et des impacts qu'on explore, mais aussi celle de l'eau et de l'atmosphère.

### **Et l'exploration martienne, c'est facile ... relativement.**

Dans le système solaire, Mars est de loin la planète la moins difficile à explorer. Il ne faut "que" six à sept mois pour y aller – pourvu que l'on choisisse la fenêtre de lancement appropriée, disponible tous les 26 mois –, contrairement aux multiples années nécessaires pour rejoindre n'importe quelle autre planète (par exemple, deux futures missions de la NASA, DAVINCI<sup>1</sup> et Dragonfly<sup>2</sup> mettront respectivement 2 et 7 ans pour atteindre leurs destinations : Vénus et la plus grande lune de Saturne, Titan). Il y fait froid mais pas trop et les gradients de température sont importants mais des sondes peuvent être confrontées à bien pire dans l'espace : en une journée sur Mars, la température peut passer de -100°C à 0°C ; en comparaison, la sonde européenne BepiColombo devra survivre à des températures allant de -180 °C à +450 °C lors de son exploration de Mercure [Bepi Colombo<sup>3</sup>]. Enfin, les nombreuses missions martiennes de ces dernières décennies ont fourni une connaissance de Mars incomparablement supérieure à celle des autres planètes, ce qui facilite grandement la planification des missions ; de plus, plusieurs orbiteurs autour

---

1. <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2022/nasa-s-davinci-mission-to-take-the-plunge-through-massive-atmosphere-of-venus> ; consulté le 26/10/2022

2. <https://www.nasa.gov/feature/dragonfly-launch-moved-to-2027> ; consulté le 26/10/2022

3. [https://www.esa.int/Science\\_Exploration/Space\\_Science/BepiColombo/High\\_temperature\\_challenge](https://www.esa.int/Science_Exploration/Space_Science/BepiColombo/High_temperature_challenge) ; consulté le 26/10/2022.

de la planète permettent i) d'identifier, cartographier et caractériser précisément les sites d'atterrissage d'intérêt pour les missions *in situ*; et ii) de relayer avec une grande efficacité les données acquises au cours de l'exploration. Ce protocole de communication sera détaillé dans la suite.

### 1.1.2 Les outils de l'étude de Mars

Historiquement, les premières études de Mars reposaient évidemment sur des observations astronomiques : depuis les astronomes chinois plus de 2000 avant J.C. jusqu'aux télescopes spatiaux Hubble et James Webb (voir par exemple Mars à l'opposition, photographiée par Hubble<sup>4</sup> ou la première image de Mars avec le JWST<sup>5</sup>). Cependant, la connaissance de Mars a considérablement augmenté depuis que l'on a pu y envoyer des sondes pour l'analyser de plus près.

#### Les missions martiennes

Depuis les années 1960s, *flybys* (observation d'une planète par une sonde en passant, sans mise en orbite), orbiteurs, atterrisseurs et *rovers* ont permis de déployer, pour l'étude de Mars, une grande diversité d'instruments scientifiques. En particulier, les missions orbitales permettent d'imager et cartographier différentes caractéristiques de la surface de la planète, comme la topographie, à l'aide de lasers altimètres (comme l'instrument MOLA de la mission Mars Global Surveyor), la minéralogie, à l'aide de spectromètres et d'imageurs multispectraux (comme OMEGA à bord de Mars Express et CRISM à bord de Mars Reconnaissance Orbiter). Les missions *in situ*, elles, permettent la caractérisation plus précise de certaines roches au sol, par imagerie classique ou multi-spectrale, spectrométrie de masse (SAM à bord du *rover* Curiosity), Mössbauer (MIMOS II sur les *Mars Exploration Rovers* (MER)), fluorescence X ou diffusion de particules alpha ou de rayons X (APXS sur Mars Pathfinder, les MERs et Curiosity), ou encore spectroscopie de réflectance visible ou de plasma induit par laser (ChemCam sur Curiosity). Ces différents instruments permettent de caractériser la texture, composition chimique et minéralogie des roches et sols rencontrés à la surface de Mars par ces différentes sondes.

Depuis l'orbite ou la surface, ces différents instruments ont tous contribué à la compréhension de la planète rouge. Cependant, les capacités des instruments déployés sur Mars sont fortement limitées par les contraintes de masse, puissance, volume et quantité de données qu'il est possible de collecter et de transmettre pour les missions spatiales. Ils sont, de plus, opérés dans un environnement variable qui complique l'opération des instruments ainsi que l'interprétation des données. Enfin, pour limiter les risques d'échecs des missions, les instruments sont sélectionnés avec des critères de *technology readiness levels*, qui impliquent que seules des technologies suffisamment testées sont envisagées. Par conséquent, on n'embarque jamais les méthodes de dernière génération. Les capacités d'analyse *in situ* sont donc significativement limitées par rapport à ce qui peut être fait en laboratoire.

#### Les météorites martiennes

Les météorites martiennes constituent une autre source d'informations extrêmement riche pour l'étude de Mars. Ces roches ont été éjectées de la surface de Mars par des impacts, et envoyées dans l'espace; elles ont ensuite été capturées dans le champ de gravité de la Terre, et ont terminé leur course à sa surface. Plus de 250 météorites martiennes ont été identifiées (Liste des météorites martiennes<sup>6</sup>), et leur

---

4. <https://esahubble.org/images/opo0322a/>; consulté le 1/11/2022

5. <https://blogs.nasa.gov/webb/2022/09/19/mars-is-mighty-in-first-webb-observations-of-red-planet/>; consulté le 1/11/2022

6. <https://imca.cc/mars/martian-meteorites-list.htm>; consulté le 25/10/2022.

analyse en laboratoire contribue significativement à notre compréhension de Mars, car on peut utiliser une grande diversité de techniques de pointe pour leur caractérisation.

Cependant, toutes les météorites martiennes sauf une (ALH 84001) sont âgées de 2 milliards d'années ou moins (moins de 500 millions d'années pour la plupart). Plus de deux milliards d'années de l'histoire de Mars ne sont donc peu ou pas représentés dans les collections. De plus, on ignore l'origine d'une partie des météorites martiennes analysées au laboratoire ; on ne dispose d'aucun contexte géologique, ce qui limite les interprétations.

### Le futur de l'exploration martienne : le retour d'échantillons

La collecte d'échantillons, dont on caractériserait précisément le contexte sur Mars, avant de les rapporter sur Terre pour des analyses en laboratoire permettrait donc un retour scientifique maximal. C'est l'objectif du projet *Mars Sample Return* (MSR<sup>7</sup>), lancé par la NASA en collaboration avec l'agence spatiale européenne (ESA), qui prévoit un retour d'échantillons martiens sur Terre pour 2033.

### 1.1.3 Que sait-on de Mars aujourd'hui ?

Je tâche, dans les prochaines pages, de peindre une image de Mars ; cette présentation n'est évidemment pas exhaustive, mais j'espère qu'elle aidera le lecteur à se projeter sur cette planète sur laquelle j'ai télé-travaillé pendant trois ans.

Parce que je pense que quelques chiffres parlent mieux que bien des mots, commençons par quelques caractéristiques clés de Mars (Table 1.1). Mars est environ deux fois plus petite que la Terre, et dix fois moins massive ; la gravité à sa surface y est donc équivalente à environ un tiers de celle subie à la surface de la Terre. La durée du jour sur Mars, appelé sol, est très proche de la journée terrestre, mais l'année, également marquée par la succession de saisons, y est presque deux fois plus longue. L'atmosphère martienne est très ténue, avec une pression de surface de moins d'un centième de celle de la Terre, et composée en grande majorité de dioxyde de carbone. Étant plus éloignée du Soleil que la Terre, Mars reçoit moins d'énergie par unité de surface ; son atmosphère ténue, l'absence d'effet de serre et la nature de sa surface ne lui permettent pas de garder efficacement cette énergie à la surface de la planète, ce qui donne lieu à des différences de températures jour / nuit trois fois plus importantes que sur Terre : il y fait en moyenne -90 °C la nuit, et -20°C dans la journée.

	Mars	Comparaison avec la Terre
Masse	$6.417 \times 10^{23}$ kg	$\sim 0.11 M_T$
Rayon équatorial	3396 km	$\sim 0.53 R_T$
Durée d'un jour martien (sol)	24 h 39 min	$\sim 1.03$ jour terrestre
Durée d'une année martienne	669 sols	1.88 an terrestre
Distance moyenne au soleil	$227.9 \times 10^6$ km	1.51 u.a.
Obliquité	25.2 °	23.4 ° pour la Terre
Pression moyenne à la surface	$\sim 6$ mbar	$\sim 1$ % de $P_T$

**Table 1.1** – Quelques caractéristiques de la planète Mars.  $M_T$ ,  $R_T$  et  $P_T$  indiquent respectivement le rayon, la masse, et la pression atmosphérique de surface de la Terre. Note : l'unité astronomique (u.a.) est fréquemment utilisée pour les mesures de distances dans le système solaire ; 1 u.a. correspond à la distance moyenne entre la Terre et le Soleil, soit environ 150 millions de km.

7. <https://www.jpl.nasa.gov/images/pia19400-sunset-in-mars-gale-crater> ; consulté le 25/10/2022.

Mais on ne saurait évidemment restreindre Mars à ces quelques paramètres; les caractéristiques suivantes sont plus qualitatives pour décrire l'environnement martien.

### 1.1.3.1 Mars, aujourd'hui

**Rouge** – Depuis des milliers d'années, sa couleur est généralement la première caractéristique associée à la planète Mars, au point de lui valoir son nom, en référence au dieu romain de la guerre. Cette couleur est liée à la poussière, riche en oxydes de fer, qui recouvre la majorité de la surface, et se retrouve même en suspension dans l'atmosphère, diffusant cette couleur rouge jusque dans le ciel de Mars. Les sondes à la surface de Mars ne tardent d'ailleurs pas à prendre cette couleur, sous la couche de poussière qui s'y dépose au cours de la mission [ex. Opportunity sous la poussière<sup>8</sup>].

Mais les couchers de Soleil y sont bleus ... [ex. Coucher de Soleil sur Mars<sup>9</sup>].

**Froide et sèche** – Depuis la réception des premières images de la surface de Mars<sup>10</sup>, acquises en particulier par les atterrisseurs Viking de la NASA en 1976, on sait que la surface de Mars est désertique. La pression atmosphérique à la surface, d'environ 6 mbar, et les températures avoisinant les -60 °C en moyenne, rendent l'eau liquide instable à la surface de Mars.

En l'absence de champ magnétique global ou d'une atmosphère absorbante, la surface est de plus soumise à l'irradiation liée aux vents solaires, ainsi qu'aux rayonnements cosmiques, qui contribuent à la rendre inhospitalière.

**Extrême** – La surface de Mars est marquée par une dichotomie remarquable : alors que les plaines de l'hémisphère Nord sont lisses et présentent une relativement faible altitude, l'hémisphère Sud est constitué de vastes plateaux très cratérisés (Figure 1.1). À la différence de la dichotomie observée sur Terre entre les croûtes océaniques et continentales, la dichotomie martienne n'est probablement pas liée à une quelconque tectonique des plaques, et les deux unités ne présentent pas de différence de composition significative comme sur Terre. L'ensemble de la croûte martienne est de composition basaltique, c'est-à-dire globalement comparable à la croûte océanique sur Terre, ou à la surface de la Lune. La différence marquée de la densité de cratères d'impact dans ces deux hémisphères indique une différence d'âge significative entre les terrains du Nord et du Sud : les terrains du Sud ont été soumis aux bombardements intenses du premier milliard d'années de l'histoire du système solaire (jusqu'à  $\sim$  - 3.7 Ga) alors que ceux du Nord semblent avoir été resurfacés il y a moins de 3.5 Ga [ex. WATTERS et al. 2007].

C'est aussi à la surface de Mars que l'on trouve la plus haute montagne du système solaire, appelée Mont Olympe : un volcan dont le sommet culmine 22.5 km au dessus des plaines s'étendant à sa base, et parfaitement visible sur les cartes globales de Mars (voir en Figure 1.1). La structure de ce volcan indique qu'il résulte de la superposition de couches de lave sur une période extrêmement longue : l'âge de la base de la montagne est estimé à plus de 3.8 milliards d'années, alors que l'écoulement le plus récent pourrait ne dater que de quelques centaines de millions d'années [WERNER 2006].

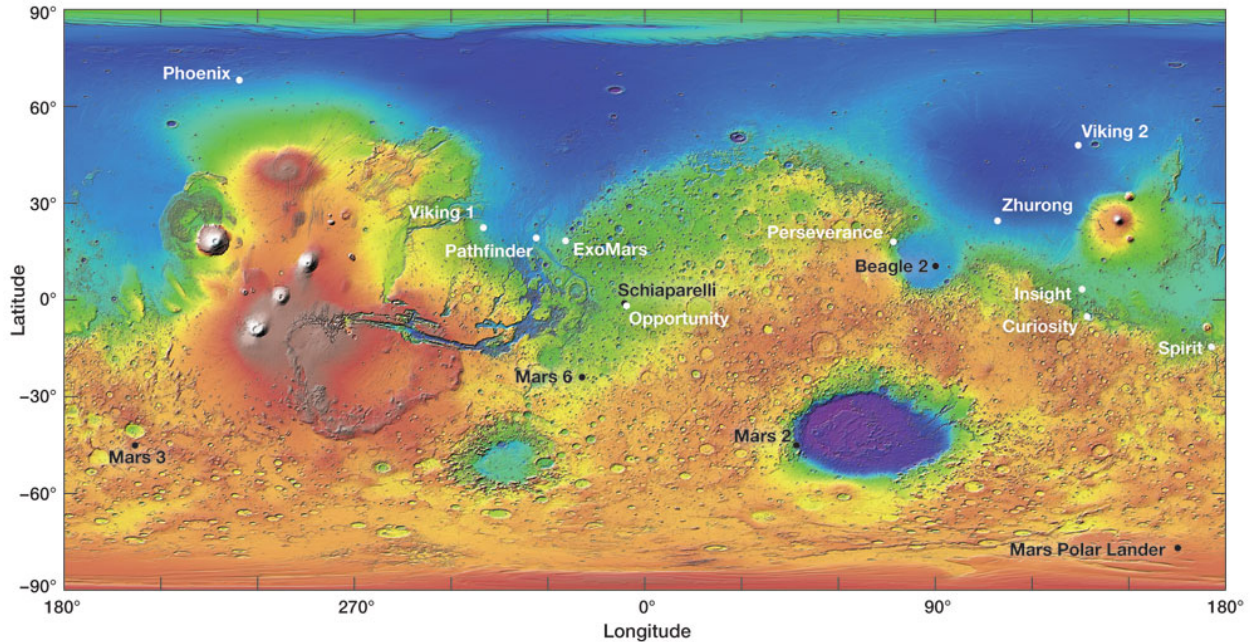
**Morte** – Alors que sur Terre, on trouve la vie dans les environnements les plus divers – dans la totalité des environnements explorés –, on n'a pour le moment trouvé aucun élément indiquant la présence de vie à la surface de Mars aujourd'hui. Les efforts de recherche de vie martienne sont maintenant orientés

---

8. [https://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image\\_feature\\_2203.html](https://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_2203.html) ; consulté le 1/11/2022

9. <https://www.jpl.nasa.gov/images/pia19400-sunset-in-mars-gale-crater> ; consulté le 25/10/2022.

10. <https://mars.nasa.gov/resources/2307/first-color-image-from-viking-lander-1> ; consulté le 1/11/2022



**Figure 1.1** – Carte topographique de la surface de Mars à partir des données MOLA (basses altitudes en bleu ; hautes altitudes en rouge et blanc) et sites d'atterrissage des missions martiennes (échecs en noir ; ExoMars est la seule mission indiquée en blanc à ne pas avoir encore été lancée). Le Mont Olympe se situe à la position 18.4° N et 226° E. Crédits : Landing sites : E. Lakdawalla ; Basemap : MOLA science team / NASA Goddard.

vers : i) les profondeurs de la planète, possiblement dans des lacs souterrains, protégés des radiations et où les conditions pourraient permettre la présence d'eau liquide ; ii) dans le passé, quand les conditions étaient plus favorables au développement de la vie (discuté en section 1.1.3.2).

**Dynamique** – Bien que froide et désertique, la surface de Mars est également changeante. On observe ainsi de nombreux phénomènes dynamiques modifiant l'aspect de la planète.

Chaque année, on observe de nombreuses tempêtes de poussière à la surface de Mars. La plupart du temps régionales, il arrive qu'elles se répandent à la totalité de la surface de la planète, formant des tempêtes globales qui masquent momentanément la surface de la planète aux instruments spatiaux [ex. Tempête globale de 2001<sup>11</sup>]. C'est une telle tempête qui a entraîné la fin de la longue mission d'Opportunity, en 2018, après 15 ans (terrestres) d'exploration, en réduisant drastiquement l'efficacité des panneaux solaires, au point de l'empêcher de recharger ses batteries.

À cause de l'obliquité de son axe de rotation, comparable à celle de la Terre, Mars présente des saisons qui influencent notamment les calottes polaires martiennes<sup>12</sup>. Ainsi, les pôles de Mars présentent, l'hiver, des calottes glaciaires, composées de glace d'eau et de dioxyde de carbone ; en été, ces glaces se subliment et se reforment à l'autre pôle.

À plus petite échelle, on observe également des variations quotidiennes : la formation de givre<sup>13</sup> pendant la nuit, observée en particulier par Viking 2, de nuages ou encore de tourbillons de poussières

11. <https://mars.nasa.gov/resources/7886/dust-storms-of-2001/> ; consulté le 25/10/2022.

12. [https://www.esa.int/Science\\_Exploration/Space\\_Science/Mars\\_Express/Swirling\\_spirals\\_at\\_the\\_north\\_pole\\_of\\_Mars](https://www.esa.int/Science_Exploration/Space_Science/Mars_Express/Swirling_spirals_at_the_north_pole_of_Mars) ; consulté le 28/10/2022

13. <https://www.nasa.gov/viking/image-feature/ice-on-mars> ; consulté le 25/10/2022.



appelées *dust devils* [ex. Dust devil à Gale<sup>14</sup>]. Cette activité de l'atmosphère martienne, et en particulier le vent, est à l'origine d'une forte érosion éolienne : les roches sont progressivement abrasées par la poussière en suspension. La matière arrachée à ces roches se retrouve sur l'ensemble de la planète sous forme de sable et de poussière, portant le nom générique de régolithe.

**Déjà explorée par de nombreuses missions** – Comme mentionné précédemment et illustré en Figure 1.1, de nombreuses missions ont été envoyées vers la surface de Mars depuis les années 70. Aujourd'hui, quatre missions sont actives à la surface de Mars :

- le rover Curiosity, de la NASA, qui explore le cratère Gale depuis 2012 ;
- l'atterrisseur Insight, de la NASA, qui écoute l'intérieur de Mars depuis 2018 ; notons qu'au moment de l'écriture de ce mémoire, on s'attend à ce que la couche de poussière recouvrant les panneaux solaires d'Insight mettent fin à la mission dans un futur proche.
- le rover Perseverance, de la NASA, actif dans le cratère Jezero depuis 2021 ;
- le rover Zhurong, de l'agence spatiale chinoise, opérant dans la région d'Utopia Planitia depuis 2021.

On trouve également un certain nombre de sondes en orbite autour de Mars : sept orbiteurs sont actuellement actifs autour de Mars, dans le cadre de missions américaines, européennes, russe, émiratie et chinoise. Ces orbiteurs, en plus de leurs missions scientifiques propres (pour étudier et cartographier la surface, ou étudier l'atmosphère), servent de relais de communications entre les sondes à la surface et la Terre. Concrètement, les atterrisseurs et rovers leur transmettent les données acquises à la surface quand les satellites passent à proximité ; cela peut arriver deux ou trois fois par jours, avec une quantité limitée de données pour chaque passage. Les orbiteurs transmettent ensuite ces données à la Terre en passant par un réseau d'antennes spatiales réparties à la surface du globe, le *Deep Space Network*. Il faut entre 4 et 20 minutes aux données envoyées depuis Mars pour rejoindre la Terre, suivant les positions relatives des deux planètes autour du Soleil.

Toutes ces missions, et les différents instruments scientifiques embarqués, ont permis de commencer à lire, à la surface de la planète, une partie de son histoire.

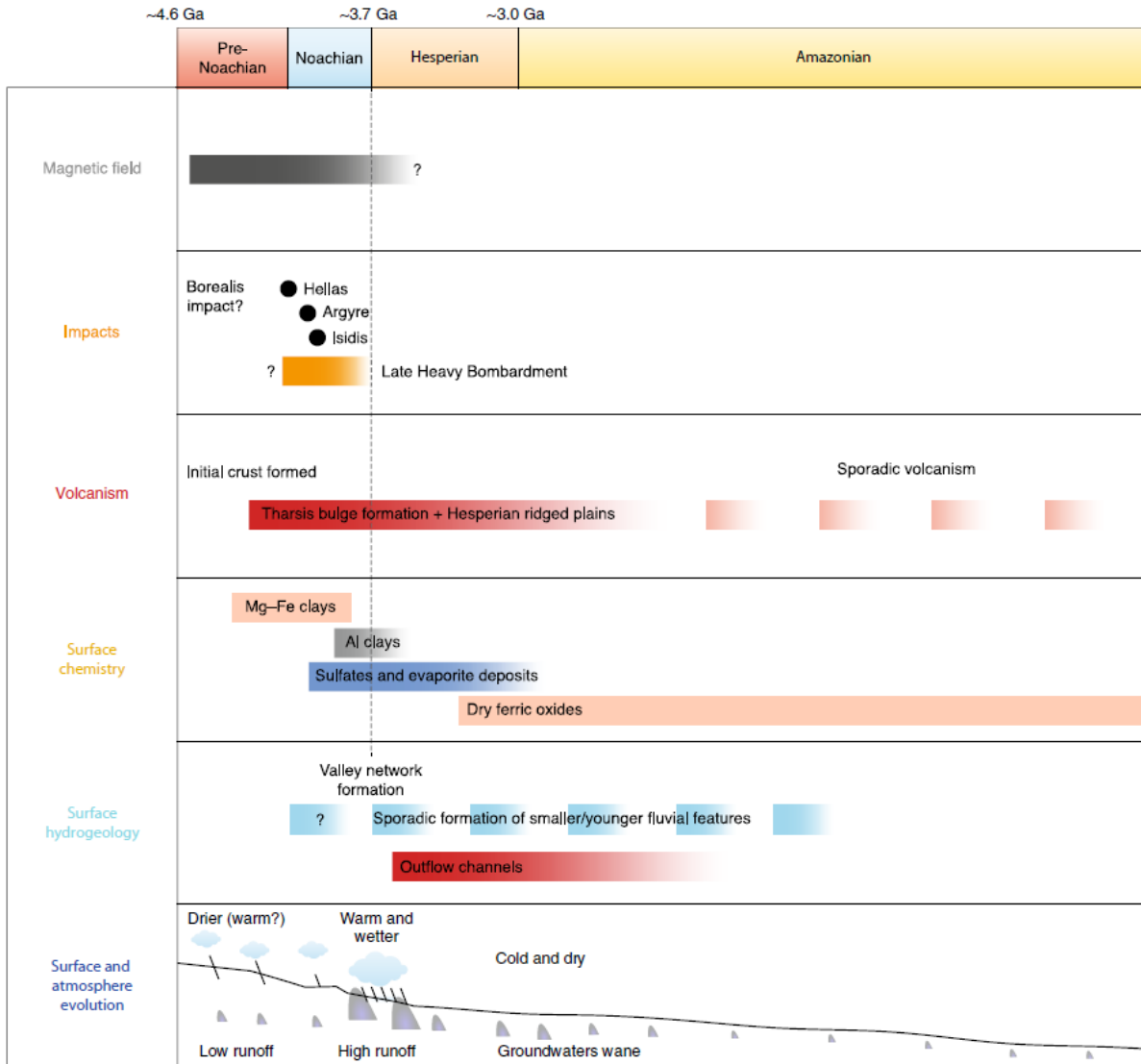
### 1.1.3.2 L'histoire de Mars

En étudiant l'histoire de Mars, une chose est très claire : la planète Mars telle que nous la connaissons aujourd'hui ne ressemble que peu à la planète d'il y a 3.5 ou 4 milliards d'années. Elle n'était alors pas rouge, car les oxydes de fer se sont formés pendant ces trois derniers milliards d'années. Elle n'était probablement pas froide et sèche : des modèles de climats tempérés et humides [ex. POLLACK et al. 1987 ; SAGAN et al. 1973]] ont été proposés dans plusieurs études, bien qu'il soit généralement reconnu que ces conditions aient pu être seulement épisodiques, ou au mieux, saisonnières [ex. KITE et al. 2021 ; RAMIREZ et CRADDOCK 2018]. Des traces géomorphologiques, comme des grandes vallées fluviales, témoignent en effet de l'écoulement de grandes quantités d'eau liquide, ce qui nécessite des conditions de surface différentes du présent [ex. CARR 2012 ; FASSETT et HEAD 2005 ; GULICK 2000]. De même, l'identification de phases minérales secondaires indique des processus de précipitation ou d'altération, requérant également la présence d'eau liquide [ex. EHLMANN et S. EDWARDS 2014].

Ces observations ont permis de définir quatre ères géologiques majeures dans l'histoire de Mars [ex. CARR et HEAD 2010 ; RAMIREZ et CRADDOCK 2018], dont les caractéristiques sont résumées en Figure 1.2 :

---

14. <https://mars.nasa.gov/resources/25235/curiosity-spots-a-dust-devil-in-the-hills/> ; consulté le 25/10/2022



**Figure 1.2** – Histoire géologique de Mars. Figure extraite de RAMIREZ et CRADDOCK 2018.

1. le pré-Noachian : on ne sait pas grand chose sur cette période car il en reste peu de traces à la surface de Mars ; on ne sait même pas exactement quand cette première ère se termine, si ce n'est quelque part entre -4.1 et -3.8 Ga.
2. le Noachian, jusqu'à  $\sim -3.7$  Ga : cette ère est marquée par une forte activité volcanique, un bombardement intense de la surface, et une érosion efficace, associée notamment à la formation de réseaux de vallées ; on trouve également de nombreuses traces d'altération aqueuse, notamment sous forme d'argiles et de sulfates.
3. l'Hespérien, jusqu'à environ -3.0 Ga : l'activité volcanique y est encore relativement intense, bien qu'environ un ordre de grandeur moindre que pendant le Noachien : 30 % de la surface de la planète aurait été resurfacée pendant cette période en lien avec cette activité. Cette époque est également marquée par des épisodes de "déluge" (écoulements catastrophiques d'eau liquide),

ainsi qu'une cryosphère (ensemble des glaces de la planète) importante.

4. l'Amazonien, jusqu'à aujourd'hui : depuis environ 3.0 milliards d'années, la surface de Mars évolue peu : l'érosion est faible (quasiment exclusivement éolienne), l'activité volcanique peu fréquente et l'altération chimique dominée par des réactions d'oxydation anhydres.

On peut donc utiliser les caractéristiques actuelles de la surface de Mars pour déduire l'histoire de l'eau et de l'atmosphère martienne. En particulier, une source d'information particulièrement riche pour cela repose dans les minéraux secondaires, formés par altération aqueuse des roches, ou précipitation de dépôts dans de l'eau liquide (catégorie *surface chemistry* dans la Figure 1.2). Parmi ces minéraux secondaires, les carbonates tiennent, dans l'exploration martienne, une place particulière.

### 1.1.3.3 L'enjeu des carbonates dans l'exploration martienne

Les carbonates sont un produit naturel de l'interaction entre i) du dioxyde de carbone atmosphérique, ii) de l'eau liquide et iii) des roches. Les conditions pour la formation de carbonates ont donc vraisemblablement été réunies, au moins épisodiquement, au cours de l'histoire martienne, et en particulier pendant le Noachien et l'Hespérien [ex. MORRIS et al. 2010].

Par ailleurs, la quantité de carbonates formés, mais aussi leur composition, leurs distribution spatiale et relation avec d'autres phases minérales sont influencées par un grand nombre de paramètres, incluant la quantité de  $CO_2$  disponible, la quantité d'eau et son activité chimique, la température, le pH des fluides impliqués, la minéralogie et la composition des roches. Caractériser précisément les carbonates martiens permet donc de contraindre les valeurs de ces différents paramètres à l'époque où les carbonates ont été formés [ex. NILES et al. 2013].

De plus, les carbonates constituent un possible réservoir de carbone sur Mars; potentiellement le principal, avec les calottes polaires. Ces différents réservoirs, en interagissant avec l'atmosphère sur des périodes de temps géologiques, ont pu impacter le climat martien [eg. MANNING et al. 2006].

Enfin, les carbonates sont particulièrement importants dans le contexte de la recherche de traces de vie passée, pour plusieurs raisons [ex. BENZERARA et al. 2018; BOSAK et al. 2021; FARMER et DES MARAIS 1999]. D'abord, les conditions nécessaires à la formation de carbonates sont proches des conditions identifiées comme nécessaires à la vie telle qu'on la connaît. Ensuite, sur Terre, des nombreux dépôts de carbonates ont été produits par des processus biotiques, c'est-à-dire liés à la vie. Pour ces deux raisons, le lien entre carbonates et vie est très étroit sur Terre. Enfin, lors de leur formation, les carbonates peuvent encapsuler des traces de vie, qui se trouvent alors protégées et peuvent ainsi être préservées sur des périodes de temps très longues : des centaines de millions, voire des milliards d'années. On dit que les carbonates ont un fort potentiel de préservation des biosignatures. En particulier, les dépôts de carbonates formés par évaporation sur les bords de certains lacs sont parmi les environnements les plus propices à la préservation de biosignatures – c'est-à-dire de traces de vie – identifiés sur Terre.

Pour les différentes raisons listées précédemment, les carbonates martiens ont été un sujet d'intérêt depuis des décennies [ex. BIBRING et al. 2005; BLANEY et MCCORD 1989; BOOTH et KIEFFER 1978; EHLMANN et al. 2008b; HARVEY et MCSWEEN 1996; TARNAS et al. 2021], et restent au centre des projets en cours, notamment la mission Mars 2020 de la NASA. On porte également un intérêt particulier aux carbonates dans le cadre de ce travail de thèse.

## 1.2 La mission Mars 2020

La mission Mars 2020 de la NASA repose sur le *rover* Perseverance, lancé le 30 juillet 2020 et atterri sur Mars le 18 février 2021. La durée nominale de la mission est une année martienne, c'est-à-dire un peu moins de deux ans sur Terre, mais les plans pour Perseverance s'étendent sur une période bien plus longue, comme on le verra dans la suite. L'actualité de la mission, les images et informations générales sont disponibles sur la page dédiée : Mars 2020, NASA<sup>15</sup> Pour de la documentation plus technique, la mission, le *rover* et l'ensemble des instruments scientifiques sont décrits dans l'édition spéciale dédiée [FARLEY et al. 2021], et notamment synthétisés dans l'article introductif [FARLEY et al. 2020].

### 1.2.1 Les objectifs de la mission

La mission Mars 2020 s'inscrit dans la continuité des précédentes missions martiennes de la NASA. En particulier, après avoir observé l'aspect désertique et l'absence de vie apparente à la surface de Mars grâce aux atterrisseurs Viking 1 et 2, en 1976 [SOFFEN 1976], les *rovers* Spirit et Opportunity avaient pour mission de chercher l'eau. Ils en ont trouvé des traces, à travers notamment des minéraux hydratés [ex. BRÜCKNER et al. 2009]. La mission du *rover* Curiosity consistait à identifier des traces d'habitabilité – spécifiquement, des environnements passés dans lesquels la vie terrestre aurait pu survivre – ce qui a été également accompli avec succès [ex. GROTZINGER et al. 2014]. La dernière étape (en date) de cette épopée consiste à rechercher des traces d'une vie passée, qui aurait pu se développer dans des environnements habitables, comme ceux identifiés par Curiosity. Ces traces de vie sont souvent appelées biosignatures. Cet objectif astrobiologique est un des quatre objectifs de la mission Mars 2020.

Reconnaissant qu'un *rover*, équipé d'un nombre limité d'instruments scientifiques, ne pourra probablement pas identifier ou caractériser seul de possibles traces de vie passée, le *rover* Perseverance est chargé d'identifier, de caractériser et de collecter des échantillons géologiques d'intérêt scientifique – et notamment à fort potentiel astrobiologique – pour un futur retour sur Terre, dans le cadre du projet *Mars Sample Return* (MSR) mentionné précédemment.

Le troisième objectif de la mission est partagé avec l'ensemble des sondes d'exploration martienne : il s'agit de caractériser l'environnement géologique parcouru par le *rover*.

Enfin, la mission Mars 2020 doit contribuer à préparer les futures missions habitées en direction de la planète rouge, à l'aide de démonstrations de technologies pouvant faciliter l'exploration humaine de Mars.

### 1.2.2 Le choix du site d'atterrissage : contexte géologique

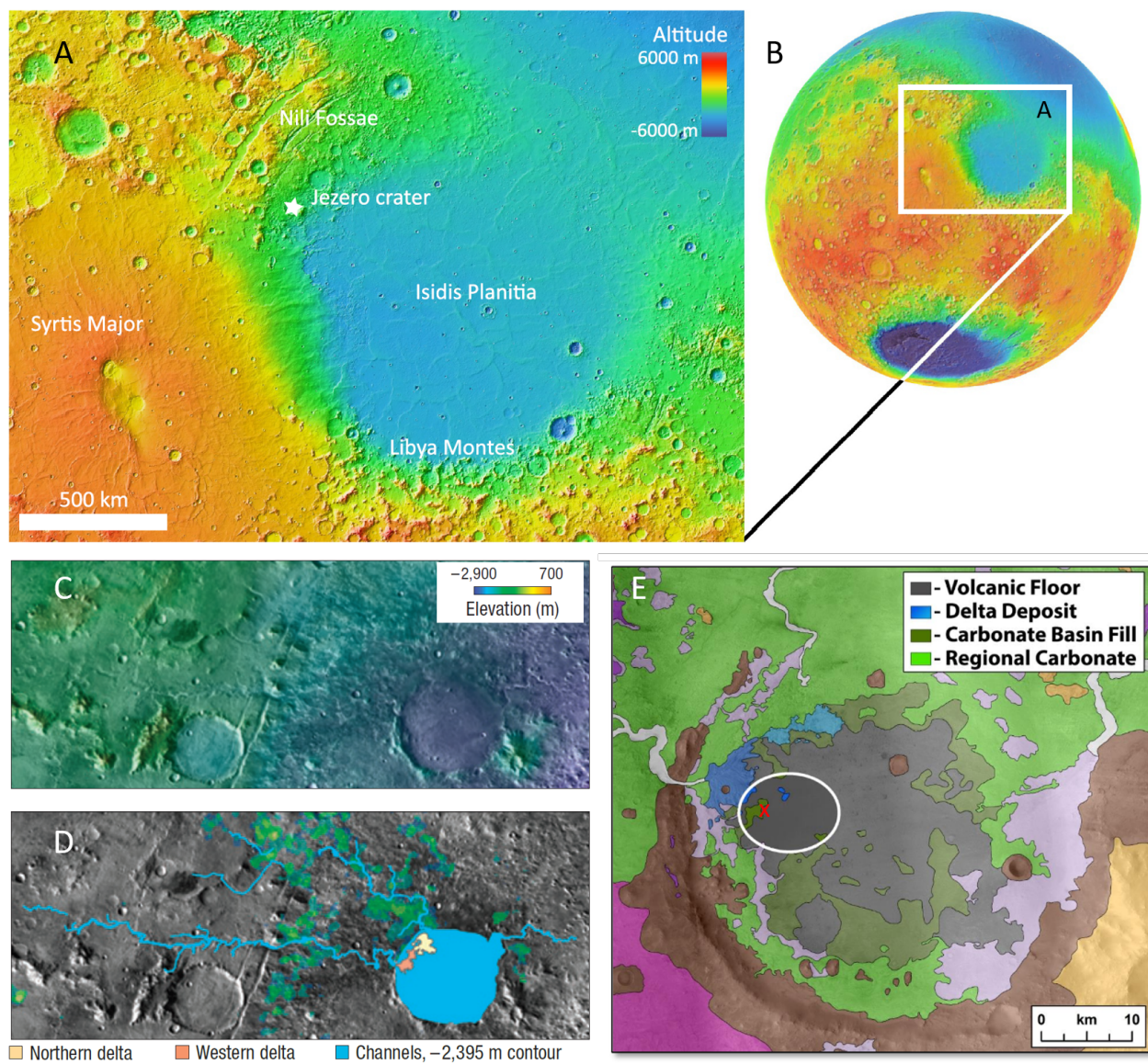
L'objet de la mission nominale est le cratère Jezero : un cratère d'impact d'environ 45 km de diamètre, vraisemblablement formé entre -3.95 Ga et -3.89 Ga [MANDON et al. 2020] et situé dans une région appelée Nili Fossae (Figure 1.3 A & B). Cette région présente une grande diversité de minéraux d'altération, incluant des affleurements de croûte noachienne significativement altérée [ex. GOUDGE et al. 2015].

On présente quelques uns des objectifs scientifiques de Perseverance dans Jezero, et au delà.

**Le delta** – Jezero présente de nombreuses traces géomorphologiques témoignant de l'écoulement de grandes quantités d'eau par le passé [ex. FASSETT et HEAD 2005 ; GOUDGE et al. 2015] ; en particulier, la présence de vallées fluviales et des dépôts sédimentaires sous forme de deltas indiquent que le cratère a un jour contenu un lac (Figure 1.3 C & D). L'exploration *in situ* du delta situé à l'ouest de ce cratère

---

15. <https://mars.nasa.gov/mars2020/> ; consulté le 28/10/2022.



**Figure 1.3** – Contexte géologique de la mission Mars 2020. (A-B) Position du cratère Jezero, au bord du bassin d’impact Isidis Planitia, dans la région de Nili Fossae. Figure extraite de MANDON et al. 2020. (C-D) Traces de vallées fluviales et deltas dans le cratère Jezero. Figure extraite de EHLMANN et al. 2008a. (E) Modifiée à partir de GOUDGE et al. 2015 ; les formations Maaz et Seitah explorées dans le fond du cratère correspondent aux unités *volcanic floor* et *carbonate basin fill*, respectivement. En blanc, l’ellipse visée pour l’atterrissage de Perseverance et en rouge, le site d’atterrissage effectif appelé *Octavia E. Butler landing site* (OEB).

devrait permettre de mieux contraindre la quantité d’eau impliquée dans sa formation, ainsi que le nombre et la durée d’épisodes d’écoulements.

Les roches sédimentaires du delta sont constituées de morceaux de roches érodés dans un large bassin versant, présentant une grande diversité géologique [GOUDGE et al. 2015]. En explorant ce delta, et en particulier en analysant les roches sédimentaires composées de grains grossiers, on a accès en quelques centaines voire dizaines de mètres à une diversité de roches qu’on ne pourrait échantillonner

qu'en parcourant des centaines de kilomètres dans le bassin versant.

Enfin, le delta présente différents environnements à haut potentiel astrobiologique. Les dépôts argileux (grains très fins) à la base du delta sont des environnements qui peuvent efficacement préserver des biosignatures. Par ailleurs, des roches riches en carbonates ont été identifiées dans le delta – les carbonates marginaux –, qui pourraient avoir été formées par précipitation sur les bords du lac [HORGAN et al. 2020]. Sur Terre, ce genre d'environnements est extrêmement propice à la préservation de traces de vie.

**Le fond du cratère** – Les observations orbitales ont permis d'identifier deux principales unités d'intérêt dans le fond du cratère [GOUDGE et al. 2015 ; STACK et al. 2020].

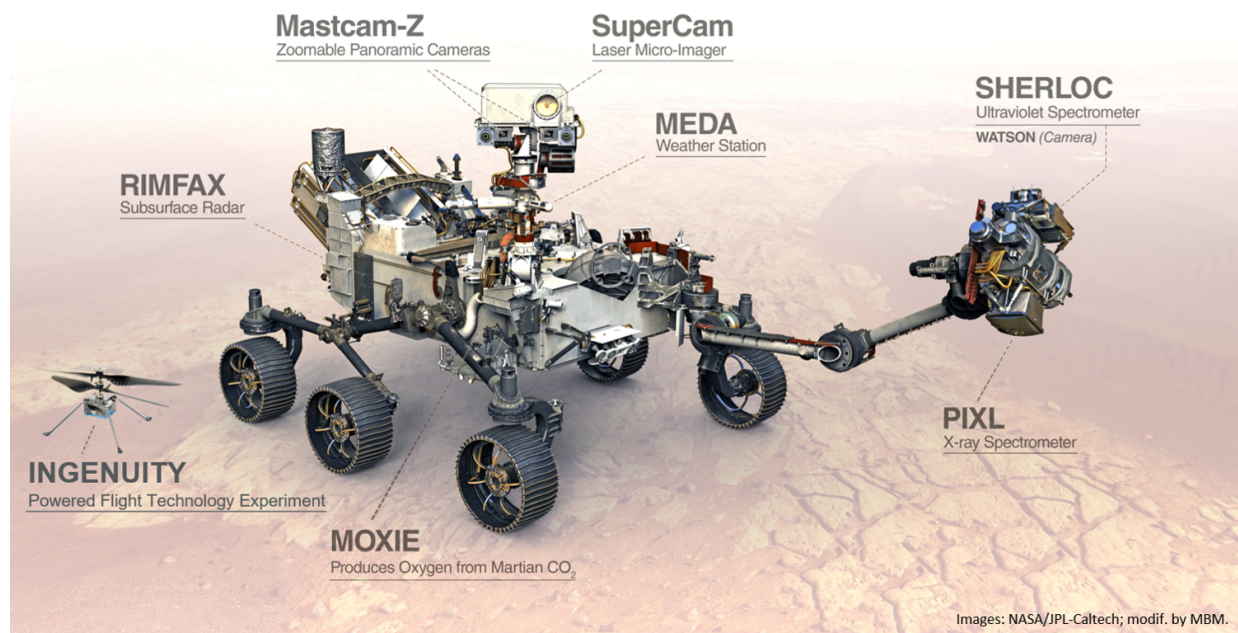
L'une de ces unités – le *dark-toned crater floor* de GOUDGE et al. 2015, cartographié comme *crater floor fractured rough* (cfr) par STACK et al. 2020 – est interprétée comme ignée d'origine, possiblement formée par des coulées de lave (*volcanic floor* en Figure 1.3E). Contraindre son âge à partir d'échantillons rapportés sur Terre fournirait d'abord une référence pour les modèles de datation de surface planétaire à partir des mesures de densité de cratères. De plus, analyser les empreintes magnétiques dans ces échantillons permettraient de contraindre l'histoire du champ magnétique martien. Enfin, étudier la relation stratigraphique entre cette unité et le delta, ainsi que l'histoire de l'altération aqueuse de cette unité ignée, permettrait de contraindre la période d'activité lacustre dans le cratère Jezero.

L'autre unité d'intérêt identifiée dans le cratère – appelée *light-toned unit* par GOUDGE et al. 2015 et *crater floor fractured* dans STACK et al. 2020 (cff1 et cff2) – est caractérisée par une forte signature d'olivine, ainsi qu'une possible contribution de carbonates (*carbonate basin fill* en Figure 1.3E). Cette association de minéraux est rare à la surface de Mars, et détectée de façon quasi exclusive, mais répandue dans la région de Nili Fossae, où se trouve le cratère Jezero [ex. EHLMANN et al. 2008b]. Cette unité à olivine et carbonate a été étudiée par de nombreux auteurs, et son origine reste débattue [ex. BROWN et al. 2020 ; HORGAN et al. 2020 ; MANDON et al. 2020 ; TARNAS et al. 2021]. De plus, on ignore si les roches riches en olivine détectées dans le fond du cratère Jezero appartiennent à cette unité régionale. Des analyses *in situ*, et le retour d'échantillons de cette unité, permettraient de contraindre la nature et l'origine de cette unité, et sa relation avec l'unité régionale.

**La mission prolongée** – Le choix du site d'atterrissage de Perseverance a également été motivé par la proximité de Jezero avec un second site d'intérêt, très complémentaire avec Jezero. Un scénario de mission optimiste, impliquant une extension de mission au delà de la durée nominale, et ~ 28 km de trajet permettent de rejoindre le second site après exploration de Jezero. Cela permettra d'étudier d'abord le cratère Jezero et ses dépôts sédimentaires fluvio-lacustres, puis des roches de la croûte naochienne, i.e. parmi les plus anciennes à la surface de Mars, au site *Midway* dans la région Syrtis.

### 1.2.3 Les instruments et démonstrations technologiques

L'architecture du rover Perseverance a été largement inspirée par celle du rover précédent : Curiosity. Haut de 2.2 m et long d'environ 3 m, il pèse un peu plus d'une tonne. Le rover est doté d'un mât permettant d'effectuer des analyses à distance, d'un bras robotique pour les analyses de proximité et la collecte d'échantillons, et est alimenté par un générateur thermoélectrique à radioisotopes (RTG) au plutonium 238. Une différence importante entre Perseverance et Curiosity repose dans le choix de la charge utile embarquée. Pour accomplir les objectifs scientifiques de la mission, Perseverance est équipé de six instruments scientifiques et deux éléments de démonstrations technologiques, listés en Table 1.2, avec les références correspondantes, et illustrés en Figure 1.4].



**Figure 1.4** – Charge utile du *rover* Perseverance. Crédit : NASA/JPL-Caltech ; modif by MBM.

Situés en haut du mât de Perseverance, Mastcam-Z et SuperCam peuvent être pointés en direction de cibles d'intérêt, tout autour du *rover*, pour des caractérisations géologiques à distance. MastCam-Z est un imageur panoramique, équipé d'un zoom, et permettant d'acquérir des images stéréos, ou multispectrales de l'environnement du *rover*. SuperCam permet de caractériser la texture, la composition chimique et la minéralogie à l'échelle millimétrique. Ces deux instruments permettent ainsi d'identifier des cibles d'intérêt – représentatives d'une unité ou, au contraire, différentes de ce qui a été observé jusque-là –, que l'on peut alors caractériser en détails à l'aide d'analyses de proximité : la fluorescence X de PIXL caractérise la composition chimique, et le Raman et la fluorescence UV de SHERLOC permettent de cartographier la minéralogie et les potentielles molécules organiques, le tout à haute résolution spatiale. En complément, RIMFAX scanne la sous-surface jusqu'à une profondeur d'une dizaine de mètres, à l'aide de son radar pénétrant, permettant d'étudier les structures stratigraphiques. MEDA caractérise les conditions atmosphériques grâce à un ensemble de capteurs de température, pression, etc..

Par ailleurs, Ingenuity est le premier drone envoyé sur une autre planète, avec pour mission de démontrer la possibilité de voler à la surface de Mars, malgré la faible densité de l'atmosphère. Enfin, le but de MOXIE est de démontrer qu'il est possible de produire de l'oxygène en dissociant le dioxyde de carbone de l'atmosphère martienne, dans une logique d'utilisation de ressources *in situ* clé pour pouvoir envisager des missions habitées dans le futur.

### 1.2.4 Organisation de la mission

**Les campagnes scientifiques** – Contrairement à l'ensemble des missions martiennes avant elle, la mission Mars 2020 n'est pas dirigée principalement par l'effort d'exploration, mais la stratégie globale est dictée en premier lieu par les besoins du projet MSR. L'ensemble de la mission est donc planifié, et le temps disponible pour chaque phase imposé par le trajet à parcourir, les terrains à caractériser et, surtout,

Analyses	Instrument	Description	Références
À distance	Mastcam-Z	Imagerie multispectrale	BELL et al. 2021 ; HAYES et al. 2021
À distance	SuperCam	Spectroscopie	MAURICE et al. 2021 ; WIENS et al. 2021b
De proximité	PIXL	Fluorescence et diffraction X	ALLWOOD et al. 2020
De proximité	SHERLOC	Micro-Raman UV	BHARTIA et al. 2021
Sous-surface	RIMFAX	Radar pénétrant	HAMRAN et al. 2020
Atmosphériques	MEDA	Capteurs atmosphériques	RODRIGUEZ-MANFREDI et al. 2021
Démonstration	MOXIE	Production d'O <sub>2</sub>	HECHT et al. 2021
Démonstration	Ingenuity	Drone	BALARAM et al. 2021

**Table 1.2** – Charge utile de Perseverance.

les échantillons à collecter avant la date prévue pour l'intégration de ces échantillons à la fusée qui les fera décoller de la surface de Mars dans le cadre de MSR. Pour tenir ce planning, la mission est découpée en campagnes scientifiques dédiées à l'exploration de zones données – le fond du cratère, le front du delta, etc. – et à l'accomplissement d'un ensemble d'objectifs spécifiques – caractérisations particulières, collectes d'échantillons clés, etc. – en un temps imparti.

**La collaboration scientifique dans l'équipe** – Pour faciliter la communication et la collaboration au sein de l'équipe scientifique de la mission, les résultats scientifiques obtenus à l'aide des différents instruments sont mis en commun et discutés plusieurs fois par semaine. Les discussions sont animées par le groupe des *Long Term Planners* (LTPs). Chaque semaine, une réunion appelée *instruments Happy Hour* est l'occasion de faire le point sur les données acquises au cours de la semaine. De plus, deux *Science Discussions* (SDs) permettent de présenter tous les résultats, hypothèses, analyses, modèles, etc. générés dans le cadre de la mission, pour discussion avec l'ensemble de l'équipe. Durant les SDs, chacun peut également proposer de futures activités, en exposant les objectifs scientifiques, méthodes et ressources de l'activité. On y discute également des choix stratégiques pour la suite de la mission ; chacun peut alors argumenter pour ou contre différentes options et proposer des alternatives. Après discussion entre les membres de l'équipe scientifique, la décision est généralement prise soit par le groupe des LTPs, soit par les *Project Scientists*.

Des groupes de travail (WGs) thématiques permettent également aux experts ou aux personnes intéressées de mettre en commun les résultats des différents instruments, discuter des implications, etc. Au cours de ma thèse, j'ai en particulier participé au WG sur l'identification de phases minérales, coordonné par Peter Willis (JPL), et occasionnellement au WG dédié à l'observation des *coatings*, animé par Brad Garczynski (Purdue University) et Nina Lanza (LANL). D'autres WG sont dédiés au régolithe, aux biosignatures, au retour d'échantillons, etc.

**Les opérations** – La relative proximité de Mars avec la Terre, ainsi que les différents orbiteurs autour de Mars relayant les données entre le *rover* et le *Deep Space Network* – un réseau d'antennes sur Terre pour la communication spatiale – permettent d'opérer les sondes martiennes avec un grand niveau d'interactivité comparé à la majorité des missions spatiales. Pour chaque jour d'opération, trois équipes travaillent donc en parallèle, se concentrant sur les activités passées (sol N-1, le *Downlink*), du lendemain (sol N, en *Tactical*) et des jours suivants (sol N+1 et au delà en *Campaign Implementation*, dit CI). En *Tactical*, l'équipe assemble un plan, définissant les activités que le *rover* exécutera le lendemain. En CI, on anticipe et on commence à assembler les plans des sols suivants. En *Downlink*, l'équipe reçoit les données scientifiques et d'ingénierie permettant de caractériser le statut et l'environnement du *rover*,



ainsi que le succès des dernières activités. L'équipe *Downlink* peut donc interagir avec les équipes *Tactical* et *CI* pour ajuster le plan à la réalité de la situation de *Perseverance* sur Mars et aux derniers résultats. Dans ces différentes équipes, des membres de l'équipe scientifique Mars 2020 sont chargés chaque jour des opérations martiennes; des ingénieurs et des scientifiques remplissent un certain nombre de rôles au niveau Projet – c'est-à-dire de la mission dans son ensemble – ou pour les différents instruments, et collaborent pour optimiser les activités pour remplir les objectifs à court, moyen et long termes de la mission, dans la limite des ressources disponibles. Au cours de ma thèse, j'ai tenu différents rôles dans les opérations, au niveau de l'équipe scientifique de *SuperCam*; ces rôles sont décrits plus en détails en section 1.3.7.

### 1.2.5 Après 600 sols sur Mars : bilan et perspectives

Après un lancement le 30 juillet 2020 et six mois et demi de voyage, *Perseverance* et *Ingenuity* se sont posés dans le cratère *Jezero* le 18 février 2021. Le *rover* s'est posé à environ deux kilomètres du front du delta, à proximité de la frontière entre deux unités géologiques majeures du fond du cratère, qu'on a appelées *Maaz* ("Mars" en Navajo<sup>16</sup>) et *Seitah* ("parmi les sables", en Navajo).

Dans cette section, je raconte brièvement les différentes étapes et découvertes de la mission depuis ce moment, et jusqu'à fin octobre 2022, c'est-à-dire les premiers 600 sols. Ces différentes phases sont représentées sur une vue orbitale de *Jezero* (*HIRISE*) en Figure 1.5.

**La mise en service et les tests d'Ingenuity (sols 1 – 100)** – Après l'assemblage et les tests de caractérisation au JPL, *Perseverance* et *Ingenuity* ont subi les vibrations et l'accélération du lancement, le voyage dans le froid et le vide interplanétaire, et les "7 minutes de terreur" de la phase d'entrée dans l'atmosphère martienne, de freinage et d'atterrissage; une fois arrivés, la première étape consiste donc à s'assurer que tout va bien. La phase de mise en service permet de déterminer l'état des différents systèmes – du *rover* et des instruments – une fois posés sur Mars, de les démarrer progressivement, et d'en tester les différentes fonctionnalités. Cette phase, présentée dans *SUN* et al. sub. a montré que tous les systèmes fonctionnaient de manière nominale. Elle a également été l'opportunité d'acquérir un grand nombre d'images pour découvrir l'environnement du *rover* et planifier la suite des opérations.

Le déploiement et les tests de vol d'*Ingenuity* constituaient également des objectifs clés de cette phase de mise en service; les images et vidéos de ces phases sont disponibles en ligne et méritent le détour: le déploiement<sup>17</sup> et le premier vol<sup>18</sup> d'*Ingenuity*. Suite au succès des six vols de démonstration du drone, il a alors été décidé de l'utiliser comme éclairé, aussi longtemps que possible, pour observer des terrains impraticables pour le *rover* grâce à sa caméra embarquée (voir les images du plus long vol d'*Ingenuity*<sup>19</sup>: 704 m parvours lors de son 25ème vol). Au sol 600, *Ingenuity* a effectué 33 vols, et accompagne encore *Perseverance* dans ses explorations (voir leurs positions au sol 591 et les routes empruntées jusque-là en Figure 1.5). Cette démonstration a été un tel succès que le plan de récupération des échantillons du premier dépôt a changé: il n'est plus prévu qu'un *rover* les collecte pour les apporter à la fusée, mais que deux drones, similaires à *Ingenuity*, s'en chargent.

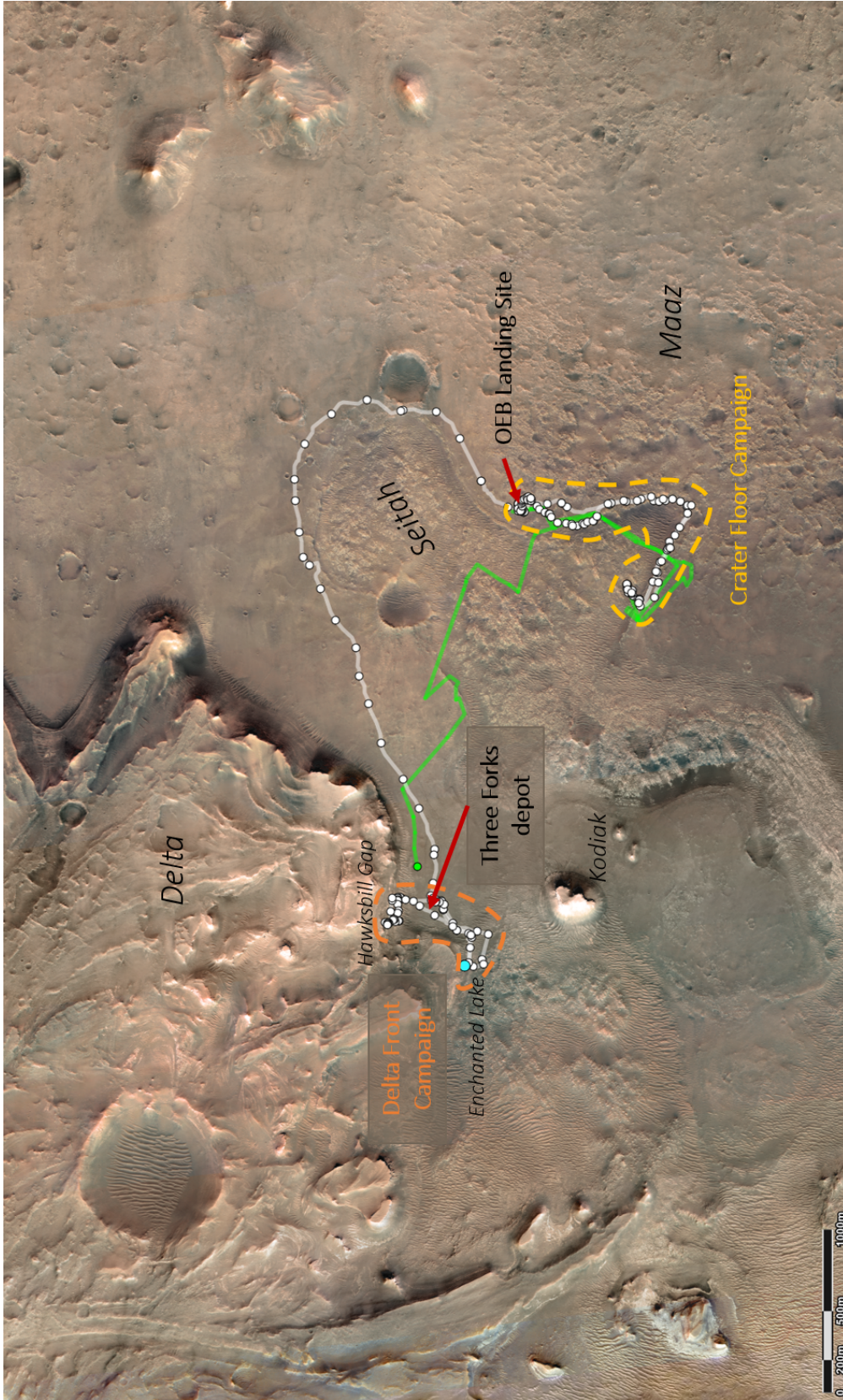
---

16. <https://www.nasa.gov/feature/jpl/nasa-s-perseverance-mars-rover-mission-honors-navajo-language>; consulté le 25/11/2022

17. <https://mars.nasa.gov/resources/25792/ingenuitys-complete-deployment/>; consulté le 17/11/2022

18. <https://mars.nasa.gov/resources/25828/first-video-of-nasas-ingenuity-mars-helicopter-in-flight/>; consulté le 17/11/2022

19. <https://mars.nasa.gov/news/9197/nasas-ingenuity-mars-helicopter-captures-video-of-record-flight/>; consulté le 17/11/2022



**Figure 1.5** – Trajets de Perseverance (en blanc) et Ingenuity (en vert) dans Jezero et premières phases de la mission. Les points vert et bleu représentent les positions d'Ingenuity et Perseverance, respectivement, au sol 591. Image HIRISE annotée.

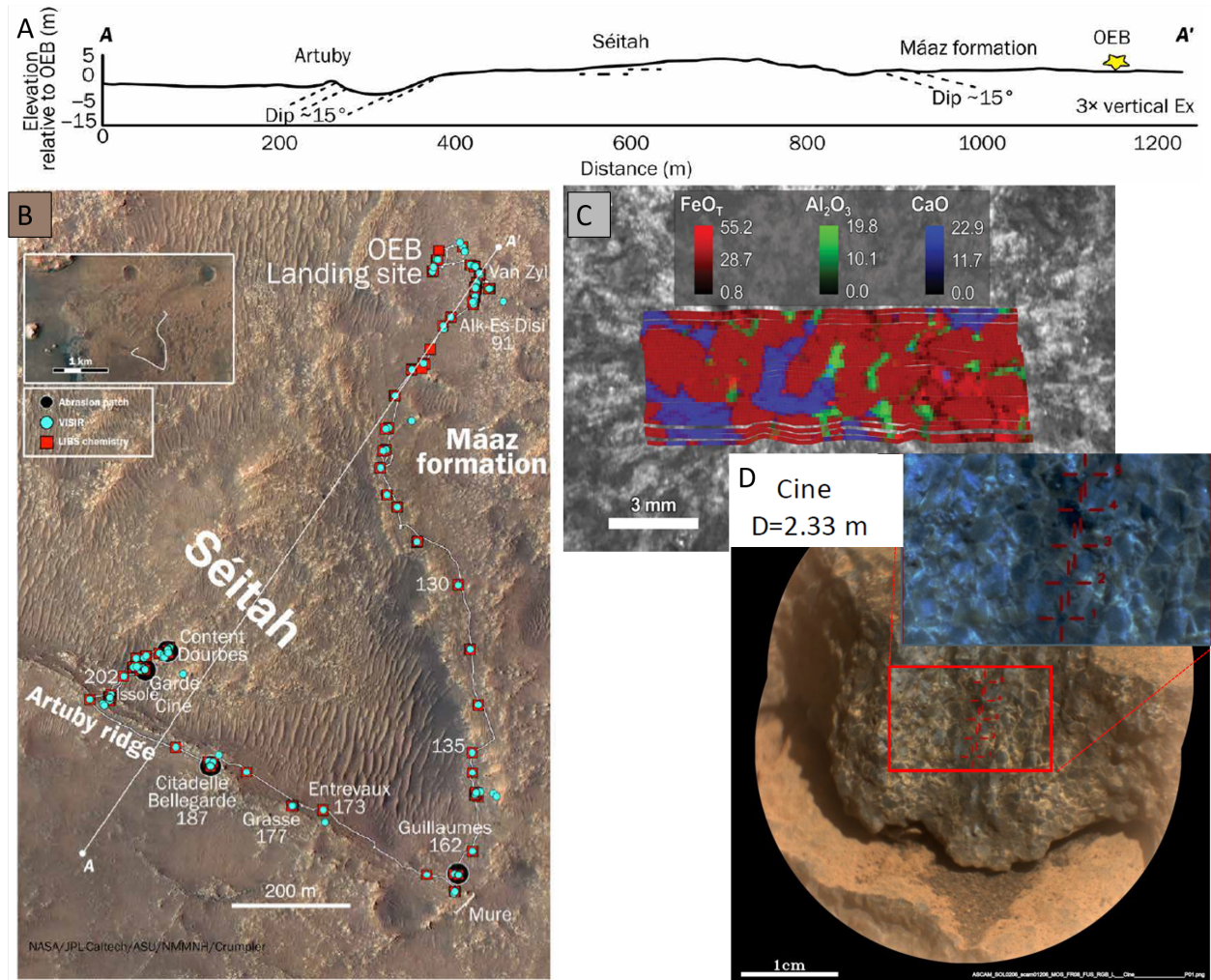
**La campagne scientifique d'exploration du fond du cratère (sols 100 – 379)** – La zone explorée durant cette campagne est entourée en jaune en Figure 1.5 ; la trajectoire empruntée a permis à Perseverance de caractériser les deux formations principales du fond du cratère : Maaz et Seitah, correspondant respectivement aux unités géologiques cffr et cff1-2 définies par STACK et al. 2020 et présentées en section 1.2.2. Cette campagne, son organisation et les interprétations en résultant sont l'objet d'un grand nombre d'articles, notamment une annonce des premiers résultats de la mission [FARLEY et al. 2022], accompagnée de publications spécifiques pour différents instruments [LIU et al. 2022 ; SCHELLER et al. 2022 ; TICE et al. 2022 ; WIENS et al. 2022], et une édition spéciale dans le *Journal of Geophysical Research : Planets* consacrée à cette campagne, en cours de préparation ; dans ce cadre, SUN et al. sub. présente une synthèse. Quelques uns des résultats clés sont illustrés en Figure 1.6.

Au cours de cette campagne, Perseverance a parcouru cinq kilomètres, le long de la frontière entre Maaz et Seitah, puis vers l'intérieur de Seitah, et le chemin inverse. Le long de ce trajet, SuperCam a analysé plus de 200 cibles, avec 9 ou 10 points d'analyse par cible en général. Sept affleurements ont été abrasés pour permettre des analyses plus approfondies – quatre dans Maaz et trois dans Seitah –, notamment à l'aide des instruments de science de proximité, et une paire d'échantillons a été collectée à quatre des sept emplacements dans le cadre du projet MSR, pour un total de quatre échantillons collectés dans Maaz et quatre dans Seitah [SIMON et al. revised].

La caractérisation de ces deux unités géologiques a montré qu'elles sont toutes deux d'origine ignée [FARLEY et al. 2020], c'est-à-dire formées par refroidissement d'un magma, bien qu'issues de processus très différents, et, semble-t-il, de sources de magma différentes [UDRY et al. 2022]. Seitah contient des roches riches en olivine et pyroxène, composées de grains millimétriques (Figure 1.6 C & D), et est interprétée comme un cumulat à olivines [ex. BEYSSAC et al. soumis ; LIU et al. 2022]. Cela implique que Seitah soit la partie inférieure d'une épaisse couche de magma ayant refroidi lentement, et dans laquelle les minéraux formés par cristallisation fractionnée – d'abord les olivines et les pyroxènes – s'accumulent dans un magma s'appauvrissant progressivement en fer et magnésium. Les implications de cette interprétation sont cependant sujets à discussions, notamment pour les concilier aux observations orbitales concernant l'unité régionale à olivine et carbonate. Maaz présente une composition plus felsique, avec d'avantage d'Al, Ca et Na, et est appauvrie en Mg ; on y trouve des textures caractéristiques d'écoulements de lave [ex. UDRY et al. 2022].

Bien qu'elles soient supposées plus anciennes que le lac dans le cratère Jezero [FARLEY et al. 2022], impliquant que ces roches aient pu interagir avec de grandes quantités d'eau liquide, l'altération aqueuse de ces unités est limitée. On y trouve différentes phases secondaires : en particulier des perchlorates et des sulfates dans Maaz, et des carbonates dans Seitah, mais les minéraux primaires sont relativement peu altérés et la quantité de phases secondaires est faible [ex. CLAVÉ et al. accepted ; CORPOLONGO et al. sub. MESLIN et al. in prep. SCHELLER et al. 2022 ; TICE et al. 2022]. Cela suggère que la présence d'un lac dans le cratère Jezero a été de courte durée, ou que ces unités ont rapidement été ensevelies sous de grandes quantités de sédiments, interrompant leur altération aqueuse (compatible avec QUANTIN-NATAF et al. sub.).

**La drive campaign (sols 380 – 415)** – À cause des dunes de sable recouvrant la majorité de Seitah, il aurait été difficile pour Perseverance de traverser cette unité pour rejoindre le front du delta sans s'enliser ou glisser ; il aurait été impossible d'avancer plus d'une vingtaine de mètres par jour. Il a donc été décidé de contourner Seitah par le Nord-Est, en profitant de terrains lisses et praticables (Figure 1.5). Lors de cette phase, Perseverance a battu un record de vitesse sur Mars, en parcourant 5 km en un mois, grâce



**Figure 1.6** – Quelques résultats clés de la campagne scientifique d'étude du fond du cratère. (A-B) Profil topographique et route de Perseverance au cours de la campagne d'étude du fond du cratère ; Figures extraites de WIENS et al. 2022 ; (A) Le profil suit la ligne AA' définie en (B) la route du rover est représentée en blanc ; les marqueurs noirs indiquent les positions des *patches* abrasés le long de la route et les marqueurs rouges et bleus indiquent les endroits où des analyses VISIR et LIBS ont été effectuées avec SuperCam. (C) Observation d'une texture poikilitique, dans laquelle des grains d'olivine (en rouge) sont entourés par des pyroxènes riches en calcium (en bleu) ; Figure extraite de FARLEY et al. 2022. (D) Mosaïque RMI de la cible Cine, analysée avec SuperCam au sol 206 et présentant des grains millimétriques. Figure extraite de BEYSSAC et al. soumis.

aux performances impressionnantes du système de navigation automatique (AutoNav<sup>20</sup>). Pour optimiser le temps de trajet, très peu d'activités scientifiques ont été effectuées entre les *drives*. Cette période de repos forcé a été vécue de façon ambiguë par les scientifiques de l'équipe : à la fois contents de prendre du repos après une première campagne scientifique intense, mais frustrés de parcourir tant de terrain sans prendre le temps de le caractériser.

20. <https://mars.nasa.gov/resources/26306/perseverances-sol-200-auto-nav-drive/>; consulté le 17/11/2022

**La campagne scientifique d'exploration du front du delta (sols 416 – 600+) –** À cause des calendriers respectifs de la mission et de la rédaction de ce mémoire, les données de cette campagne n'ont pas encore été entièrement traitées au moment de l'écriture de ce chapitre. De plus, à cause de la nature même d'un delta, et de la structure complexe que cela implique, on y observe une succession de roches sédimentaires de caractéristiques, compositions et minéralogies très variables. Il est donc plus difficile que pour le fond du cratère d'en dresser un court bilan.

Une fois de plus, la stratégie adoptée pour cette campagne repose sur une trajectoire en aller-retour, pour obtenir une vision aussi globale que possible des unités explorées, avant de se concentrer sur les régions les plus intéressantes. On a ainsi exploré le front de deux lobes du delta : à Enchanted Lake près de la transition avec Seitah, et Hawksbill Gap, parcourant environ 3 km (en orange dans la Figure 1.5). Cette campagne a été marquée par des contraintes techniques liées à la résistance des affleurements à l'abrasion. En effet, trois de nos tentatives d'abrasion ont entraîné la fracturation de l'affleurement ; la géométrie des affleurements après fracturation ne permettant pas de placer SHERLOC ou PIXL à proximité, les *patches* correspondants n'ont alors pu être analysés qu'à distance, avec SuperCam et Mastcam-Z. Dans ces cas-là, l'impossibilité d'effectuer la totalité des activités de caractérisation nominalement associées à la collecte d'échantillons, et l'incertitude sur la réaction de l'affleurement à une tentative de carottage ont mené à la décision de chercher d'autres affleurements, plus résistants, à échantillonner. Six échantillons de roches ont été collectés dans le front du delta entre les sols 421 et 600.

La campagne a commencé par une boucle au pied du delta, dans la région appelée Enchanted Lake, pour observer le contact entre les roches sédimentaires du delta, et celles du fond du cratère, et en particulier des roches similaires à Seitah situées entre Kodiak et le front du delta (voir Figure 1.5). L'exploration du front du delta a ensuite révélé de multiples unités stratigraphiques aux caractéristiques texturales, chimiques et minéralogiques distinctes ; on y observe notamment des grains de tailles très variables, ainsi que des variations importantes des concentrations en phyllosilicates, sulfates et carbonates, en particulier.

**À venir : le dépôt à *Three Forks*** – Dans le futur, il est prévu que Perseverance continue d'explorer le delta, puis sorte du cratère Jezero, et continue de collecter des échantillons d'intérêt dans les terrains Noachiens altérés. Cela prendra des années, bien plus que la durée de vie nominale du *rover*. Il y a donc un risque non négligeable que le *rover* tombe en panne avant d'avoir accompli cette mission ; l'ensemble des échantillons collectés se trouverait alors coincé à l'intérieur du *rover*, sans possibilité de les récupérer.

Pour ne pas risquer l'ensemble des échantillons lors de cette mission étendue, il a été décidé de déposer un premier groupe d'échantillons avant la fin de la durée nominale de la mission. À l'issue de la mission, un seul groupe d'échantillons sera rapporté sur Terre : les échantillons que le *rover* aura gardé jusqu'au bout et apporté à la fusée de MSR, ou ce groupe d'échantillons déposés préalablement. Ce dépôt de sécurité doit donc présenter un intérêt scientifique suffisant pour justifier les coûts du projet MSR s'il s'avérait impossible de rapporter les autres échantillons. Lors de la première partie de la mission, les échantillons ont donc été collectés par paires, de manière à ce qu'un puisse être déposé lors de ce premier dépôt, et l'autre gardé à bord du *rover*.

Suite à la campagne d'exploration du front du delta, ce premier dépôt sera réalisé, dans une zone du fond du cratère, proche du pied du delta et appelée *Three Forks* (indiquée en Figure 1.5). Dix tubes seront déposés : 4 échantillons de roches provenant de Maaz et Seitah, 3 échantillons de roches acquises dans le delta, 1 échantillon de régolithe et 2 tubes "témoins".

Avec ce dépôt, dont l'intérêt scientifique a été jugé suffisant par la communauté scientifique lors d'un *workshop* en septembre/octobre 2022, une partie significative des objectifs de la mission Mars 2020 aura déjà été réalisée.

## 1.3 L'instrument SuperCam

Comme indiqué en section 1.2.3, SuperCam est un des instruments scientifiques embarqués à bord du *rover* Perseverance et permet d'effectuer des analyses à distance de roches et sols autour du *rover*, ainsi que de l'atmosphère. Fruit d'une coopération franco-américaine, cet instrument très complexe offre à lui seul de multiples options d'analyses de la surface martienne. Spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS), spectroscopies Raman et de luminescence résolues en temps (TRR/LS), spectroscopie de réflectance visible et infra-rouge (VISIR), ainsi que micro-imagerie (RMI) et analyses acoustiques (MIC) : ces différentes techniques, se complètent pour caractériser avec précision l'environnement – géologique et atmosphérique – de Perseverance. Appliquées de façon co-localisées à l'étude des roches à plusieurs mètres de distance, on en déduit la composition chimique (LIBS) et la minéralogie (TRR et VISIR) des cibles analysées autour du *rover*, tout en caractérisant la texture des roches (RMI), et même leur dureté (LIBS + MIC).

Dans cette section, je présente l'instrument, les différentes techniques qu'il permet d'employer sur Mars, ainsi que les données qui en résultent. Je présente également l'ensemble des procédures de traitement des données appliquées de façon automatique aux données acquises par SuperCam sur Mars, après réception sur Terre (*pipeline*), ainsi que l'organisation de l'équipe et des opérations de SuperCam. Enfin, je propose un bilan critique des performances de SuperCam sur Mars au cours des premiers 600 sols de la mission.

Notons que ces travaux de thèse sont orientés vers les applications géologiques des techniques d'analyse de SuperCam ; je ne détaille donc pas les investigations atmosphériques.

### 1.3.1 Architecture de l'instrument et organisation de l'équipe

#### 1.3.1.1 Présentation de l'instrument : architecture

L'architecture et les principaux composants de SuperCam sont très similaires à ceux de l'instrument ChemCam, embarqué sur le *rover* Curiosity [MAURICE et al. 2012 ; WIENS et al. 2012] ; un certain nombre de modifications ont permis d'ajouter les spectroscopies Raman et de luminescence résolues en temps et la spectroscopie de réflectance infrarouge à la panoplie des techniques mises en œuvre sur Mars. SuperCam est ainsi composée de trois unités illustrées en Figure 1.7 : le Mast Unit (MU), placé en haut du mât de Perseverance ; le Body Unit (BU), placé dans le corps du *rover* ; et les cibles de calibration (SCCTs) placées sur le pont, à l'arrière du *rover*. Ces trois unités ont fait l'objet d'articles détaillés [MANRIQUE et al. 2020 ; MAURICE et al. 2021 ; WIENS et al. 2021b].

Parmi les trois principales techniques de spectroscopie de SuperCam, deux – la LIBS et la TRR/LS – s'appuient sur l'utilisation d'un laser embarqué dans la tête de mât, tout comme le télescope, le spectromètre infra-rouge, ainsi que la caméra pour micro-imagerie et le microphone. Le Body Unit contient les trois spectromètres utilisés pour la LIBS, le Raman, et les spectroscopies de luminescence et de réflectance dans le visible (VIS).

**Mast Unit** – Dans le MU, décrit spécifiquement dans MAURICE et al. 2021, le laser Nd-YAG génère des impulsions à 1064 nm, d'une durée de 3-4 ns. Pour la LIBS, le laser est focalisé à la surface de la cible à l'aide du télescope. Pour le Raman et la luminescence, les impulsions subissent un doublage en fréquence pour générer un faisceau à 532 nm, qui ne passe pas par le télescope, mais reste collimaté. L'énergie laser déposée sur la cible est de l'ordre de 9 mJ à 532 nm et 14 mJ à 1064 nm. Le télescope, en configuration focalisée à la surface de la cible, permet alors de collecter la lumière d'intérêt – émission

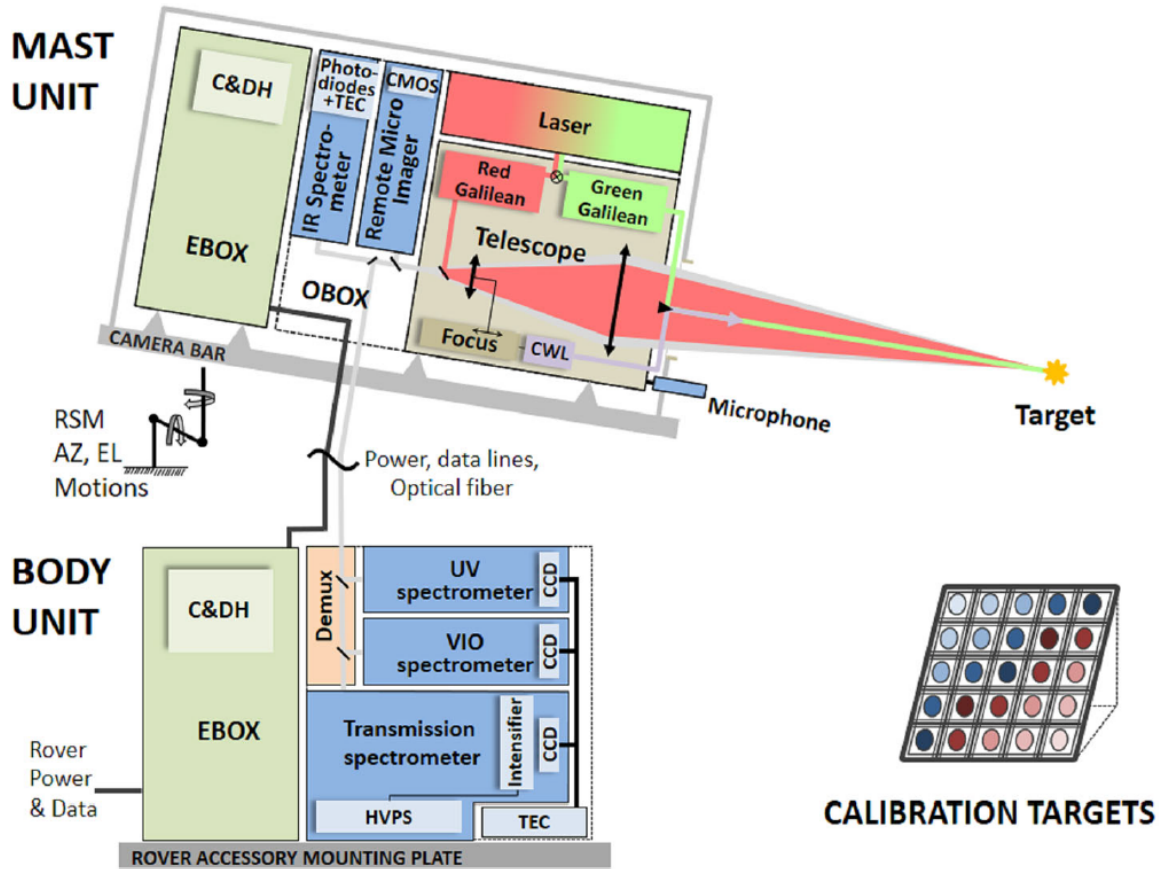


Figure 1.7 – Schéma des trois unités de SuperCam, extrait de WIENS et al. 2021b

du plasma d'ablation, diffusion Raman, émission de luminescence ou lumière du Soleil réfléchi par la cible – et d'imager la cible analysée. Pour les analyses de réflectance dans l'infrarouge (IRS), la lumière est traitée dans le spectromètre dédié dans le MU. Ce spectromètre repose sur un filtre acousto-optique accordable (AOTF) [FOUCHET et al. 2022]. Les émissions dans la gamme 240 - 855 nm sont amenées jusqu'au BU grâce à un *bundle* de fibres optiques de six mètres de long.

Le microphone est fixé sur la face avant du MU. Il permet ainsi d'écouter l'onde de choc liée à l'ablation laser en LIBS, le vent, ainsi que les bruits de fonctionnement du *rover* et d'*Ingenuity*, quand le drone vole à proximité.

**Body Unit** – Dans le BU, décrit par WIENS et al. 2021b, un démultiplexeur sépare les émissions par gammes de longueur d'onde et les envoie vers trois spectromètres. Les deux premiers spectromètres sont de type Czerny-Turner ; leurs détecteurs comptant 2048 pixels chacun, ils fournissent une résolution spectrale de 0.20 nm sur les gammes spectrales 240 - 340 nm et 385 - 475 nm. On les appelle donc couramment spectromètres ultra-violet (UV) et violet (VIO), respectivement. Pour ces deux spectromètres, le temps d'intégration est supérieur à 3 ms. Le troisième spectromètre est équipé d'un réseau en transmission et d'un détecteur amplifié (iCCD), pour fournir les capacités de résolution temporelle et d'amplification du signal pour la spectroscopie TRR/LS. Il fournit une résolution spectrale de 0.3-0.4 nm ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) et permet d'effectuer des observations avec un temps d'exposition de 100 ns pour les analyses TRR, ou

plus pour les analyses LIBS, TRLS ou VIS. À l'entrée de ce spectromètre, une lame séparatrice sépare à nouveau les émissions en trois gammes spectrales, observées sur différentes lignes du détecteur : vert (535 – 620 nm), orange (620 – 712 nm), et rouge (712 – 853 nm).

**Cibles de calibration** – SuperCam possède également un ensemble de cibles de calibration [COUSIN et al. 2022; MADARIAGA et al. 2022; MANRIQUE et al. 2020], embarquées sur le rover, et placées à l'arrière du pont, pour être visibles du MU. Ces cibles ont été soigneusement sélectionnées, constituées, caractérisées et assemblées pour couvrir une large gamme de compositions chimiques et de minéralogies, et ainsi servir de référence pour la caractérisation et la calibration de l'instrument sur Mars [COUSIN et al. 2022].

Parmi ces cibles de calibration, une paire de cibles blanche et noire permet de mesurer la fonction de réponse des spectromètres en fonction des conditions d'illumination pour les spectroscopies de réflectance visible et infra-rouge. Des cibles rouge, verte et bleue sont utilisées pour régler l'équilibre des couleurs pour la RMI. Une plaque de titane métallique permet de calibrer les spectromètres en longueur d'onde en utilisant le grand nombre de raies d'émission, dont la position est bien connue, contenues dans le spectre LIBS du titane. De la même façon, un diamant est utilisé pour contrôler les performances du système Raman : grâce à la position du mode Raman, on contrôle la longueur d'onde du laser vert ; son intensité permet de confirmer le bon alignement du laser vert et de la fibre optique ; sa largeur à mi-hauteur permet de contrôler la résolution spectrale. La majorité des SCCTs (23/36) est optimisée pour la LIBS, pour fournir une variété de compositions chimiques et de minéralogies auxquelles comparer les cibles analysées à la surface de Mars. Parmi ces cibles, la plupart ne présente pas de signal Raman, notamment car les grains fins utilisés pour constituer des cibles homogènes pour la LIBS ne sont pas favorables au Raman ; trois SCCTs peuvent tout de même être observées en Raman : les cibles d'apatite (TAPAG), calcite (LCA) et une cible riche en sulfates (TSRICH).

Une cible, l'ertalyte (PET), contient des molécules organiques complexes, dont on traque la détérioration en environnement martien, sous l'effet des radiations, grâce à la spectroscopie Raman. Il s'agit de la première expérience d'irradiation de matière organique en conditions martiennes réelles.

Enfin, un morceau de météorite martienne a également été inclus parmi les SCCTs. Cette roche est la première à effectuer un aller-retour Terre-Mars : après avoir été éjectée de la surface de Mars lors d'un impact, elle a atterri sur Terre, et été identifiée comme provenant de Mars. L'astronote français Thomas Pesquet l'a ensuite emportée avec lui lors de sa première mission dans la station spatiale internationale<sup>21</sup> (novembre 2016 – juin 2017). Une fois de retour sur Terre, un fragment de cette météorite a été découpé et intégré aux SCCTs pour effectuer un dernier voyage spatial, et retourner sur sa planète d'origine avec Perseverance.

On utilise également la peinture du porte-échantillons pour des caractérisations Raman.

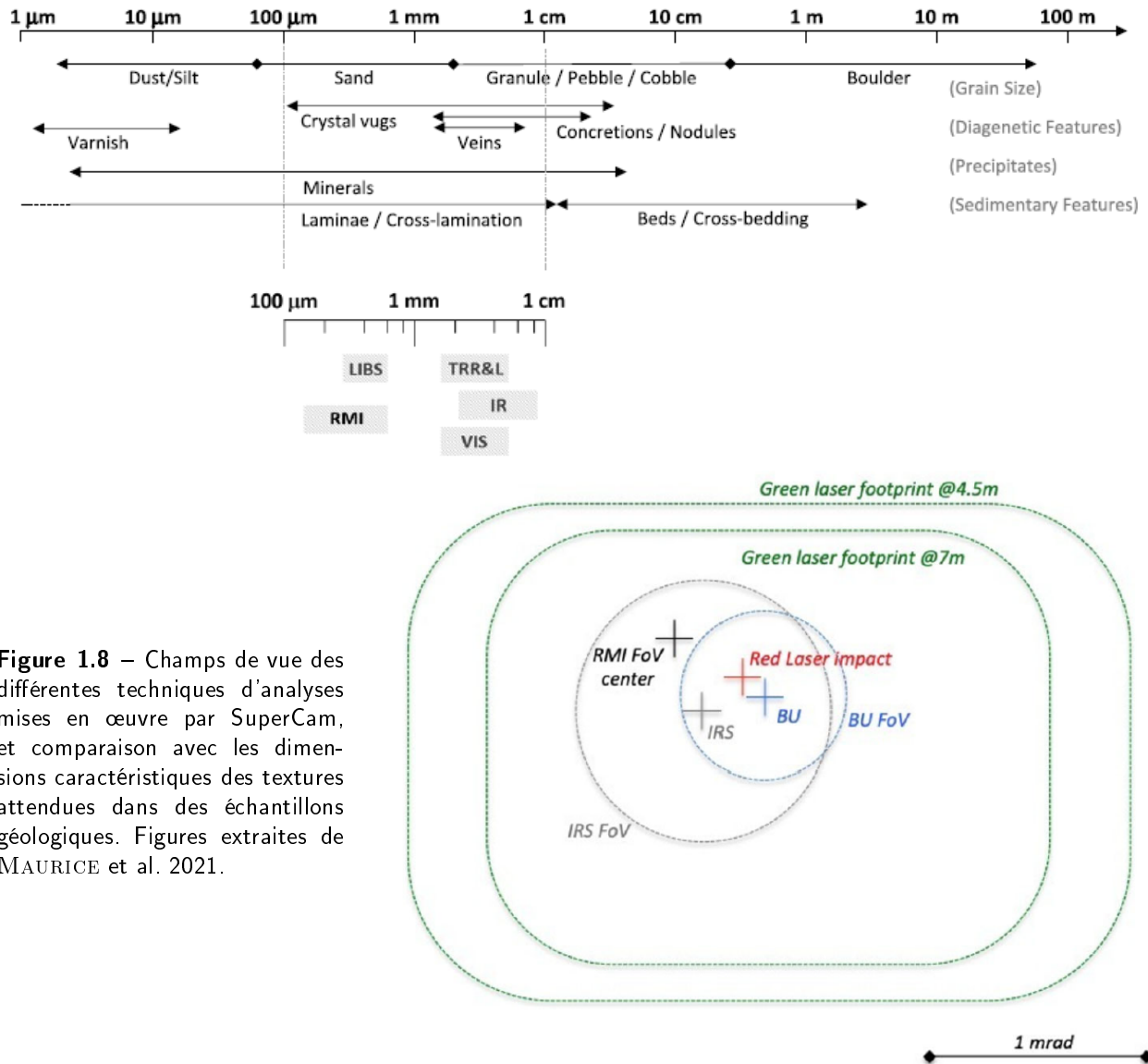
### 1.3.1.2 Stratégies générales

**Stratégies d'observation** – Le mode habituel d'analyse avec SuperCam consiste à effectuer des *rasters* sur les cibles d'intérêts, c'est-à-dire qu'on analyse une série de points (typiquement 10 x 1, 5 x 1 ou 3 x 3). On acquiert des RMIs au début et à la fin du *raster* pour documenter l'évolution de la cible, et on peut en ajouter une ou deux en cours de *raster* pour couvrir l'ensemble de la cible avec une résolution optimale. Pour chaque point, on utilise une combinaison de techniques d'analyses, suivant la motivation scientifique, la nature et la distance de la cible, et les ressources disponibles. Grâce au co-alignement

21. <https://mars.nasa.gov/resources/25435/supercams-mars-meteorite-aboard-the-iss/?site=msl> ; consulté le 17/11/2022



des techniques, leurs champs de vue se recoupent, permettant les analyses multi-techniques en un point donné. Notons toutefois que les tailles de ces champs de vue sont différentes : les techniques sondent des zones différentes, comme illustré en Figure 1.8. Pour les cibles situées à proximité du rover, i.e. dans un rayon de  $\sim 7$  m, on peut appliquer l'ensemble des techniques. Pour les cibles plus éloignées, on ne peut utiliser que la RMI et le VISIR.



**Figure 1.8** – Champs de vue des différentes techniques d’analyses mises en œuvre par SuperCam, et comparaison avec les dimensions caractéristiques des textures attendues dans des échantillons géologiques. Figures extraites de MAURICE et al. 2021.

**Le pré-traitement des données** – Quand les données arrivent sur Terre, elles subissent une série d’étapes de pré-traitement de façon automatique (*pipeline*). Ces opérations sont adaptées à chaque technique et permettent de fournir à l’équipe deux types de données : les EDRs correspondent aux données brutes (avant pré-processing), utiles pour vérifier que le *pipeline* n’introduit pas d’artefact dans les données ; les CDRs contiennent la version finale des données, après avoir subi l’ensemble du *pipeline*.

Dans l'ensemble de ce mémoire, si aucune précision n'est fournie, les données présentées sont des CDRs, par défaut.

On compare les caractéristiques des données multi-techniques acquises avec SuperCam en Table 1.3.

	LIBS	TRR	TRLS	IRS	RMI	MIC
Gamme	240-855 nm	150-7000 $cm^{-1}$	535-855 nm	1300-2600 nm	RGB	20 - 25 kHz
Résolution	0.20-0.40 nm	10 $cm^{-1}$	0.3-0.4 nm	30 $cm^{-1}$	80 $\mu rad$	100 kHz
Nombre de var.	7933	3888	3888	256	2048 x 2048	n.a.
Champ de vue	$\sim 0.1$ mrad	0.7 mrad	0.7 mrad	1.15 mrad	18.8 mrad	n.a.
Durée d'exp.	3 ms	100 ns	$\geq 100$ ns	80 - 150 ms	5-30 ms	60 ms
Distance	2-7 m nominal	2-7 m nominal	2-7 m nominal	illimité	illimité	$\leq \sim 9$ m

**Table 1.3** – Caractéristiques des données multi-techniques acquises avec SuperCam. La mention n.a. signifie non applicable. Pour le MIC, on se concentre sur les enregistrements associés aux analyses LIBS : en mode pulsé, synchronisé sur les tirs laser.

Dans un délai de six mois après leur acquisition, les données sont rendues accessibles en ligne à l'ensemble de la communauté scientifique via le *Planetary Data System*<sup>22</sup>.

### 1.3.1.3 Organisation de l'équipe SuperCam

En plus d'être un instrument, SuperCam est une équipe. Composée de scientifiques et d'ingénieurs, elle est répartie entre l'Europe (plusieurs laboratoires en France, mais aussi en Espagne et en Allemagne) et les États-Unis.

Comme dans l'équipe mission, la communication dans l'équipe scientifique de SuperCam est facilitée par des réunions hebdomadaires et des groupes de travail. La principale réunion de l'équipe scientifique est le GWG : l'équivalent de la *Science Discussion*, interne à SuperCam. Les français se retrouvent également pour une discussion supplémentaire, permettant une communication plus aisée – pour des raisons de langue, mais aussi de culture, et simplement parce qu'un plus petit groupe facilite la participation de chacun. Enfin, différents groupes de travail (WG) permettent aux experts des différentes techniques de coordonner l'étalonnage et la calibration des multiples fonctionnalités de l'instrument, d'organiser les activités de caractérisation et d'en analyser les données, de développer des outils pour faciliter l'analyse et l'interprétation des données dans l'équipe, etc.. Dans le cadre de mes travaux de thèse, j'ai participé aux activités des WGs LIBS et Raman ; j'ai aussi souvent assisté au WG VISIR, mais ma contribution y a été plus limitée.

## 1.3.2 La spectroscopie de plasma d'ablation laser (LIBS)

LIBS est l'acronyme de l'expression anglaise *laser-induced breakdown spectroscopy*, qui se traduit par spectroscopie de plasma d'ablation laser. Comme indiqué dans le nom, cette technique s'appuie sur l'ablation de la cible par un laser de haute énergie. On obtient ainsi un plasma, dans lequel se trouvent les atomes arrachés à la cible ou venant du milieu ambiant (l'atmosphère). En se désexcitant, les éléments chimiques présents dans le plasma émettent des radiations caractéristiques, qui permettent de déterminer la composition chimique de la cible. On étudie la physique du processus plus en détails dans la partie 2.2.

La LIBS a été utilisée pour la première fois sur Mars avec l'instrument ChemCam, à bord du rover Curiosity [MAURICE et al. 2012 ; WIENS et al. 2012]. Depuis 2012, elle permet d'analyser les roches

22. <https://pds.nasa.gov/> ; consulté le 17/11/2022

dans le cratère Gale et a joué un rôle central dans les découvertes scientifiques liées à cette mission [ex. MAURICE et al. 2016]. La LIBS de SuperCam bénéficie donc d'un héritage très riche, et de l'expertise d'un certain nombre de scientifiques impliqués dans les deux missions. Comme observé dans différentes études [ex. BLACIC et al. 1993; BRENNETOT et al. 2003; COLAO et al. 2004; SALLÉ et al. 2005; WIENS et al. 2002], la LIBS est particulièrement intéressante et adaptée à l'exploration martienne car elle permet d'analyser à distance et sans préparation des roches comme des sols, avec un temps d'analyse relativement court.

**La LIBS de SuperCam** – L'impulsion laser de 3-4 ns à 1064nm générée par le laser Nd-YAG est focalisée à la surface de la cible grâce au télescope en un *spot* laser de  $\sim 0.35 - 0.55$  mm de diamètre pour des cibles situées entre 2 et 7 m du *rover*, de façon nominale. Le taux de répétition utilisé pour les analyses LIBS est de 3 Hz. On acquiert généralement trente spectres LIBS, correspondant à trente tirs laser, pour chaque point d'analyse. Dans la majorité des cas, les premiers tirs sont contaminés par la poussière qui recouvre la plupart des roches martiennes; on n'utilise donc en général pas les spectres correspondants aux cinq premiers tirs.

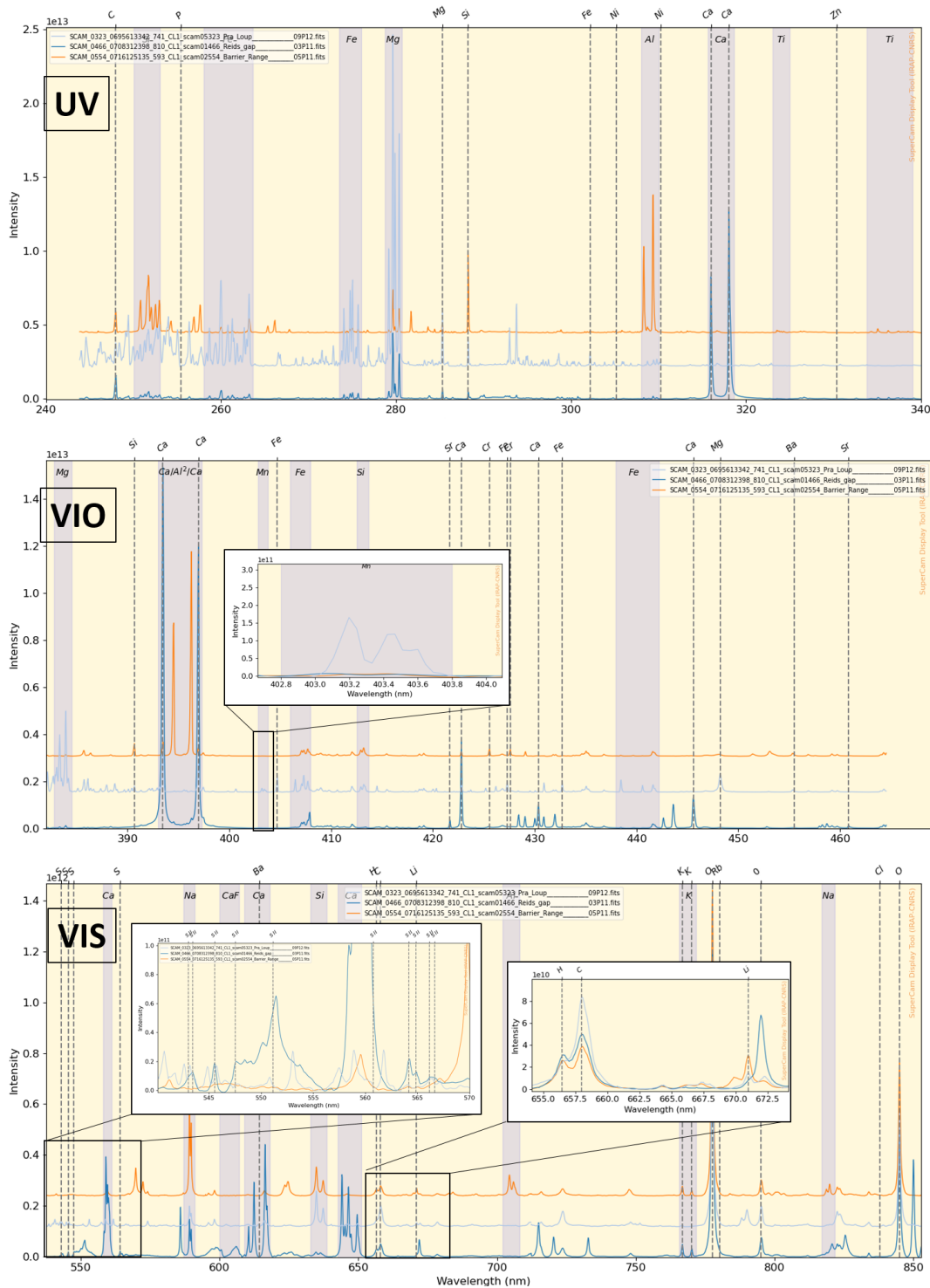
Dans certains cas, on accumule 125 tirs laser, ou plus, en chaque point d'analyse, pour observer les variations chimiques dans les premières dizaines à centaines de micromètres échantillonnés par l'ablation laser [ex. CHIDE et al. 2019; LANZA et al. 2015]. On appelle cette observation *depth profile*.

**Traitement des données** – Une fois reçues sur Terre, les données LIBS passent automatiquement par une série d'étapes de pré-traitement décrites en détails dans R. ANDERSON et al. 2021. La première étape du *pipeline* est la soustraction du *dark* : l'acquisition de chaque spectre sur Mars s'accompagne de l'acquisition d'un spectre dit *dark*, acquis avec les mêmes paramètres que le spectre LIBS mais sans tir laser. Ce spectre permet donc de caractériser l'environnement lumineux de la mesure, ainsi que le bruit instrumental. La deuxième étape est le recollement (*stitching*) des spectres acquis sur les trois gammes spectrales observées par le spectromètre en transmission (vert, orange et rouge, décrit en section 1.3.1.1). Les spectres sont ensuite débruités à l'aide d'un filtrage des hautes fréquences dans une décomposition en ondelettes. Lors de la quatrième étape, la fonction de réponse instrumentale est corrigée [LEGETT et al. 2022], et les spectres sont convertis en radiance. Ensuite, la ligne de base des spectres est modélisée (par une fonction spline cubique, interpolée à partir des minima locaux dans la décomposition en ondelettes mentionnée précédemment). Enfin, la dernière étape du *pipeline* pour les spectres LIBS est la calibration en longueur d'onde, calculée à partir de mesures effectuées avant le lancement sur des cibles de calibration.

La plupart du temps, les spectres LIBS sont normalisés à l'aire totale du spectre observé sur chaque gamme spectrale (UV, VIO, vert, orange et rouge); on appelle cette normalisation la norme 5.

**Exemples de spectres LIBS de SuperCam** – Comme illustré en Figure 1.9, les spectres LIBS acquis avec SuperCam présentent un ensemble de raies d'émission, caractéristiques de différents éléments chimiques. On observe généralement les raies de Si, Fe, Mg dans l'UV, ainsi que certaines raies d'Al et Ca, de Ti, et éventuellement de C et Ni. La gamme VIO est dominée par des raies de Ca, Al, avec des signatures de Si, Mg, et Fe, mais aussi de Mn, Sr, Cr et Ba. Enfin, dans le VIS, les signatures de Na, K et O sont prédominantes, accompagnées de raies de Ca, Si, mais aussi H, C, S, Ba, Li, Rb. Le lecteur intéressé trouvera une librairie de raies d'émission utilisables pour la LIBS en conditions martiennes dans d'autres travaux [COUSIN et al. 2011].

L'observation des raies d'émission présentes dans les spectres LIBS de différentes cibles martiennes permet d'identifier rapidement les caractéristiques chimiques de chaque cible. Ainsi, en Figure 1.9, les



**Figure 1.9** – Exemples de spectres LIBS acquis avec SuperCam au cours de la mission. Les trois panneaux correspondent aux gammes spectrales acquises avec les trois spectromètres : UV, VIO et VIS. Les trois spectres présentés correspondent à des compositions différentes échantillonnées sur Mars. Le spectre de Reids\_Gap #3 (bleu foncé, sol 466) est largement dominé par les raies d'émission du calcium, avec un fort signal de soufre. Pra\_Loup #9 (spectre bleu clair, sol 323) présente des forts signaux de Fe, Mg et Si, ainsi que du Mn. Enfin, le spectre de Barrier\_Range #5 (en orange, sol 593) est dominé par les émissions de Si et Al.

signatures de calcium et soufre dans le spectre de Reids\_Gap #3 (bleu foncé, sol 466) permettent d'identifier un sulfate de calcium. Le grain d'olivine échantillonné au point Pra\_Loup #9 (spectre bleu clair, sol 323) est caractérisé par de forts signaux de Fe, Mg et Si ; on y trouve également du Mn. Enfin, le spectre de Barrier\_Range #5 (en orange, sol 593) est dominé par les émissions de Si et Al, avec du Ti et du Li.

**Quantification** – Une des forces de la LIBS, pour l'exploration planétaire réside dans sa dimension quantitative : l'intensité des émissions des différents éléments chimiques dans les spectres est corrélée à la concentration de ces éléments dans la cible analysée. Avec des modèles appropriés, il est donc possible de déterminer la composition chimique d'une cible à partir de son spectre LIBS.

Le groupe de travail (WG) LIBS était donc chargé de fournir des modèles de quantification des éléments majeurs à partir des données LIBS de SuperCam dans les premiers mois après l'atterrissage de Perseverance sur Mars. Pour cela, l'équipe s'est appuyée sur une base de données de laboratoire, acquise au Los Alamos National Laboratory, Nouveau Mexique (LANL), avant le lancement, à partir d'une série de plus de 300 standards hérités de ChemCam [CLEGG et al. 2017]. Une première version de modèles de quantification (MOC) pour les  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  et  $K_2O$  a été mise à disposition de l'équipe et fait l'objet d'une publication parue début 2022 [R. ANDERSON et al. 2021]. Ces modèles et leur usage sont discutés plus en détails dans la section 3.1.4. Dans le cadre du WG LIBS, j'ai notamment participé aux discussions sur les figures de mérite à utiliser pour sélectionner les meilleurs modèles, ainsi qu'à la caractérisation des performances de la MOC sur Mars, à l'aide notamment des prédictions obtenues pour les SCCTs.

D'autres éléments sont également quantifiables à partir des données LIBS, comme le Sr, Ba, Li, Cr, etc. [ex. PAYRÉ et al. 2017]. La caractérisation de ces éléments, dits mineurs, a fait l'objet d'un travail collaboratif au sein d'un deuxième WG LIBS, auquel j'ai également participé. Des premiers modèles sont en cours de validation pour certains éléments, mais leur développement présente un certain nombre de défis discutés en section 3.1.4.3.

**Performances de la LIBS sur Mars au cours de 600 premiers sols** – Sans surprise, après le succès de ChemCam, la LIBS demeure particulièrement efficace pour caractériser les roches – et sols – le long du trajet du rover. On a rapidement acquis un grand nombre de spectres permettant de caractériser et comparer les différentes unités traversées : dans le fond du cratère, plus de 200 cibles ont été caractérisées avec la LIBS de SuperCam ; par comparaison, au cours de la même période, des analyses de proximité ont été effectuées sur 10 cibles.

Au premier ordre, on peut noter que la majorité des cibles analysées sont riches en silicium, indiquant une chimie principalement silicatée ; les données LIBS ont également révélé la faible teneur en magnésium dans l'ensemble des roches de Maaz, contrastant avec la composition des roches de Seitah, riches en olivines de fer et magnésium [WIENS et al. 2022]. Un certain nombre de phases non-silicatées ont également été détectées, notamment des oxydes de fer et/ou titane, des apatites (phosphates de calcium), mais aussi des phases secondaires comme des sulfates, perchlorates et carbonates. L'analyse détaillée de ces données est utilisée dans de nombreux articles, notamment BEYSSAC et al. soumis ; CLAVÉ et al. accepted ; MESLIN et al. in prep. UDRY et al. 2022.

SuperCam fournit des spectres LIBS de qualité pour des cibles situées à plus de 8 m du rover, ce qui est très supérieur aux capacités de ChemCam [ex. WIENS et al. 2021a]. Malgré tout, les variations de distance entraînent des variations d'irradiance laser, et donc nécessairement des variations dans les spectres qui ne sont pas faciles à prendre en compte pour leur interprétation.

Les modèles de quantification des éléments majeurs à partir des données LIBS ont été développés et livrés rapidement après l'atterrissage, comme attendu [R. ANDERSON et al. 2021]. Comme pour ChemCam, ces premiers modèles présentent différentes faiblesses que le WG s'efforce d'identifier et corriger [ex. CLEGG et al. 2017 ; WIENS et al. 2021a]. On s'est notamment aperçu que la composition chimique d'une partie des roches analysées n'est pas bien représentée dans la base de données utilisée pour construire des modèles par apprentissage automatique, ce qui peut entraîner des incertitudes plus importantes sur la quantification, en particulier pour des cibles riches en fer et magnésium, ou en titane. Un effort pour regrouper des standards de compositions complémentaires, et acquérir des spectres LIBS sur ces échantillons est donc en cours au LANL au moment de l'écriture de ce mémoire. Considérant ces limites, et les précautions à prendre pour l'interprétation des données LIBS, et en particulier des données MOC, un défi continu réside dans la sensibilisation de l'ensemble de l'équipe à ces questions, pour réduire les risques de sur-interprétation des données, notamment dans les publications dédiées aux implications géologiques des observations de la mission.

### 1.3.3 La spectroscopie Raman et de luminescence résolue en temps (TRR-LS)

Avec SHERLOC, SuperCam est le premier instrument permettant d'utiliser la spectroscopie Raman sur Mars; plus généralement, ce sont les premiers instruments Raman utilisés dans un environnement extra-terrestre.

Le Raman et la luminescence peuvent tous les deux être excités par une excitation monochromatique dans le visible, comme le faisceau laser vert de SuperCam. Pourtant ces deux spectroscopies reposent sur des processus physiques différents, et intervenant à différentes échelles de temps. De plus, l'intensité du signal Raman est typiquement significativement plus faible que celle de la luminescence. C'est pourquoi, la résolution temporelle est essentielle pour pouvoir séparer ces deux signaux [BEYSSAC et al. 2017 ; FAU et al. 2021].

Dans cette partie, on présente d'abord les processus physiques sur lesquels reposent les spectroscopies Raman et de luminescence, ainsi que l'utilisation de la résolution temporelle et sa mise en pratique avec SuperCam; on présente ensuite la façon dont on traite les données, puis des exemples de spectres et un bilan de l'utilisation de ces techniques au cours des premiers 600 sols sur Mars. Enfin, on compare les caractéristiques de SuperCam et SHERLOC.

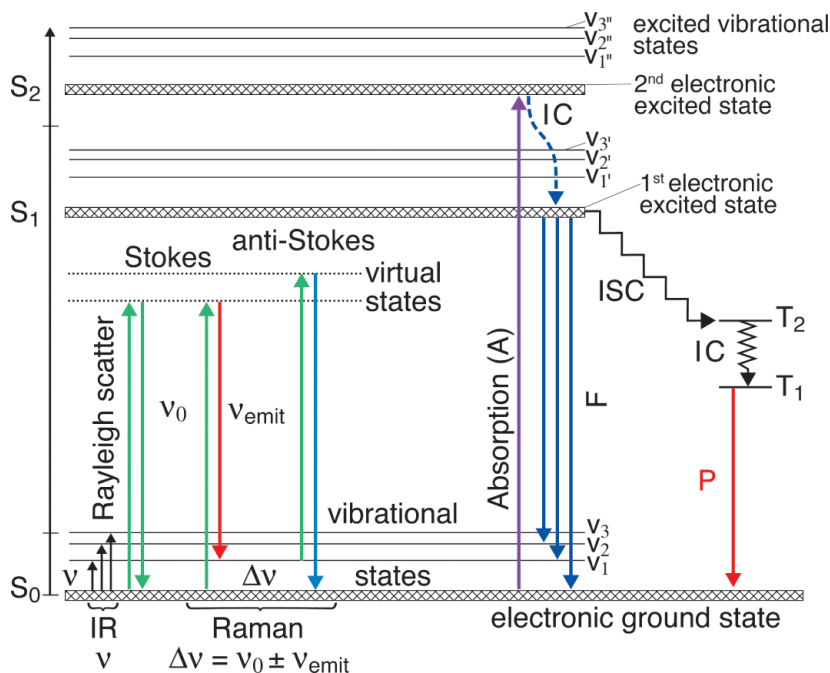
**La diffusion Raman** – La diffusion Raman désigne un changement d'énergie d'un rayonnement diffusé suite à l'interaction de la lumière excitatrice avec les modes de vibration de molécules dans un milieu transparent. Il a été découvert par Sir Chandrasekhara Venkata Raman, ce qui lui valu le Prix Nobel de Physique de 1930, faisant de lui le premier asiatique à recevoir un Prix Nobel dans un domaine scientifique.

On représente généralement la diffusion Raman dans des diagrammes de niveaux d'énergie en utilisant un état virtuel, comme illustré dans la partie gauche de la Figure 1.10. La majorité de la diffusion de photons se fait de manière élastique (i.e., sans changement de longueur d'onde) : on parle de diffusion Rayleigh. Dans certains cas, cependant, en redescendant de l'état virtuel, la molécule ne revient pas sur le même état de vibration qu'au départ; quand le niveau d'énergie d'arrivée est plus énergétique (respectivement moins énergétique) que le niveau de départ, on parle de diffusion Raman Stokes (respectivement anti-Stokes). En général, la probabilité qu'un photon soit diffusé de façon inélastique est de l'ordre de 1 pour  $10^6$  ou  $10^7$  [ex. HARRIS et BERTOLUCCI 1989]. La diffusion Raman produit donc un signal de relativement faible intensité. En observant les modes de diffusion, notamment le décalage Raman correspondant, on peut caractériser les molécules ayant interagi avec la lumière excitatrice. Contrairement aux spectres LIBS ou de luminescence affichés en fonction de la longueur d'onde, le signal Raman est

donc généralement affiché en fonction du décalage Raman  $\Delta\tilde{\nu}$ , défini en fonction de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_0$  et de la longueur d'onde  $\lambda$ , et exprimé en  $cm^{-1}$  :

$$\Delta\tilde{\nu} = \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right)$$

En tant que processus de diffusion, l'effet Raman est quasi instantané (de l'ordre de  $10^{-14}$  s), et la durée de vie du signal est similaire à celle de l'impulsion laser.



**Figure 1.10** – Diagramme des niveaux d'énergie pour le Raman et la luminescence. IC = conversion interne; ISC = intersystem crossing; F = fluorescence (durée de vie  $\sim$  ps - ns); P = phosphorescence (durée de vie  $\sim$  100 ns - 100 s). Figure extraite de S.K. SHARMA et EGAN 2019.

**Luminescence** – Comme pour le mécanisme de diffusion Raman, un diagramme des niveaux d'énergie est souvent utilisé pour expliquer le processus de luminescence. On utilise le diagramme dit de Jablonski – une évolution du diagramme proposé par JABLONSKI 1953 – décrit notamment par FRACKOWIAK 1988, et illustré en Figure 1.10.

La molécule d'intérêt absorbe un photon qui l'excite de l'état au repos  $S_0$  à un état excité  $S_2$  (flèche A en Fig 1.10). La molécule peut alors perdre de l'énergie par conversion interne (IC en Fig 1.10) ou relaxation vibrationnelle, jusqu'à l'état  $S_1$ . À partir de cette état, la désexcitation vers  $S_0$  peut se faire à travers des processus non-radiatifs, mais ce n'est pas ce qui nous intéresse ici. Dans le cas de la fluorescence, représentée par les flèches bleues (F en Fig 1.10), la molécule subit une désexcitation radiative de l'état  $S_1$  à un des niveaux excités de l'état  $S_0$ . Parfois, par conversion inter-système (ISC en Fig 1.10), la molécule peut passer dans un état triplet  $T_1$  ou  $T_2$ ; la probabilité de cette transition est bien plus faible, et la durée de vie de l'émission correspondante, appelée phosphorescence (flèche P en Fig 1.10), est donc significativement plus longue que celle de la fluorescence. On considère généralement des durées de vie de l'ordre de la microseconde pour la fluorescence, alors que la phosphorescence dure facilement plusieurs millisecondes, voire beaucoup plus longtemps (des heures, dans le cas des matériaux qui équipent les systèmes de signalisation des sorties de secours). Le terme luminescence est un terme général englobant la fluorescence et la phosphorescence.

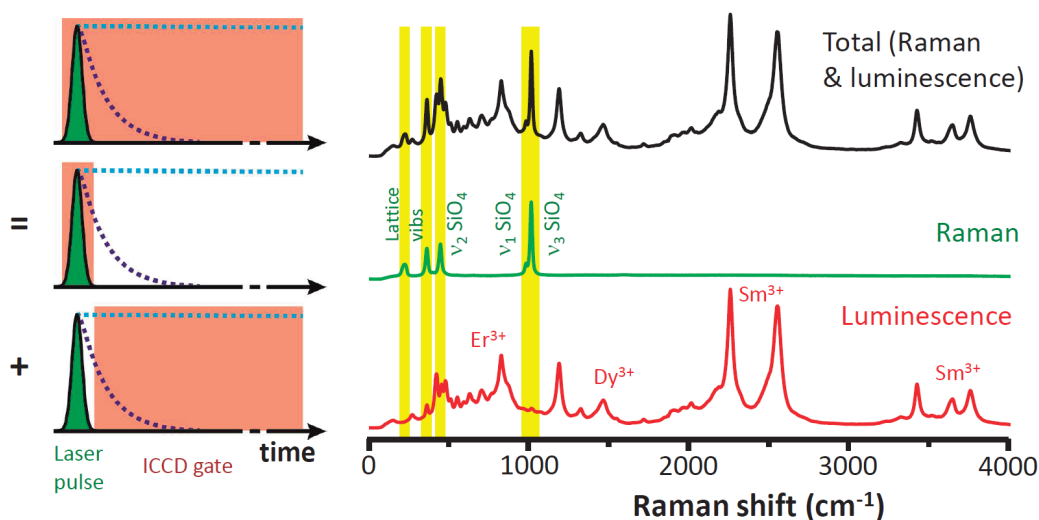
Chaque centre luminescent – molécule organique, impureté ou défaut dans une maille cristalline, etc. – est donc caractérisé à la fois par un spectre d'absorption représentant l'ensemble des photons capables de l'exciter, ainsi qu'un spectre d'émission, caractérisant les photons émis par désexcitation radiative par fluorescence ou phosphorescence. Les signatures – d'absorption comme d'émission – peuvent être très large (spectralement), du fait de la superposition des états vibrationnels impliqués. Il est souvent difficile d'identifier un centre luminescent à partir d'un spectre d'émission seul ; on essaie généralement d'y associer un spectre d'absorption, ou alors des mesures de la vitesse de décroissance des émissions observées. Connaissant la durée de vie d'une signature, on contraint fortement son origine, permettant de l'identifier plus facilement.

Une référence incontournable en luminescence, notamment car les signatures de multiples centres luminescents, dans de nombreuses phases minérales y sont répertoriées, est GAFT et al. 2015.

**La résolution temporelle pour les spectroscopies Raman et de luminescence** – Dans le contexte de l'exploration martienne, la résolution temporelle présente de multiples intérêts [ex. BEYSSAC 2020 ; BEYSSAC et al. 2017 ; GARDINER et GRAVES 1989] :

- réduire la contribution de la lumière ambiante,
- tirer parti de la différence de durée de vie du signal Raman et de la luminescence pour séparer ces signaux et optimiser l'observation de chacun,
- mesurer la durée de vie des émissions de luminescence pour faciliter leur interprétation.

Pour cela, pour chaque observation, on ajuste : i) le délai entre le tir laser et le début de la fenêtre d'acquisition (généralement noté  $D$ ), et ii) la largeur de la fenêtre ( $G$ ), comme illustré en Figure 1.11.



**Figure 1.11** – Résolution temporelle pour les spectroscopies Raman et de luminescence. Illustration à partir de l'analyse d'un grain de zircon. Dans la partie gauche, l'impulsion laser est représentée en trait plein ; la diffusion Raman est synchronisée sur le laser. Les courbes pointillées représentent la décroissance des émissions de luminescence. La zone orangée correspond à la fenêtre temporelle utilisée pour l'acquisition ; les spectres correspondants aux signaux observés pendant ces différentes fenêtres sont représentés à droite. Figure extraite de BEYSSAC 2020.

**La spectroscopie Raman et de luminescence résolue en temps avec SuperCam** – Le Raman et la luminescence peuvent être excités avec les impulsions laser à 532 nm générées par doublage de fréquence



à partir du laser Nd-YAG. Contrairement au faisceau à 1064 nm utilisée pour la LIBS, le faisceau à 532 nm n'est pas focalisé pour les analyses TRR/LS ; la taille du *spot* laser résultant à la surface de la cible est donc significativement plus importante : de l'ordre du centimètre. La taille de la zone analysée est alors contrainte par la zone imagée par la fibre optique, d'un diamètre de 1.4 – 4.9 mm pour des analyses effectuées sur des cibles situées à des distances de 2 à 7 m autour du *rover*.

Le signal Raman est synchronisé sur le tir laser, qui ne dure que quelques nanosecondes, on utilise le temps d'intégration le plus court possible, soit 100 ns. Cela permet de filtrer la lumière ambiante, ainsi qu'une grande partie des émissions de luminescence qui pourraient masquer le signal Raman. À cause d'un *jitter* électronique, il y a une incertitude de  $\pm 14$  ns sur le délai ; on veille donc à ajuster la fenêtre temporelle d'acquisition de manière à disposer d'environ la même tolérance avant et après l'impulsion laser, et ainsi garantir la détection de signal Raman.

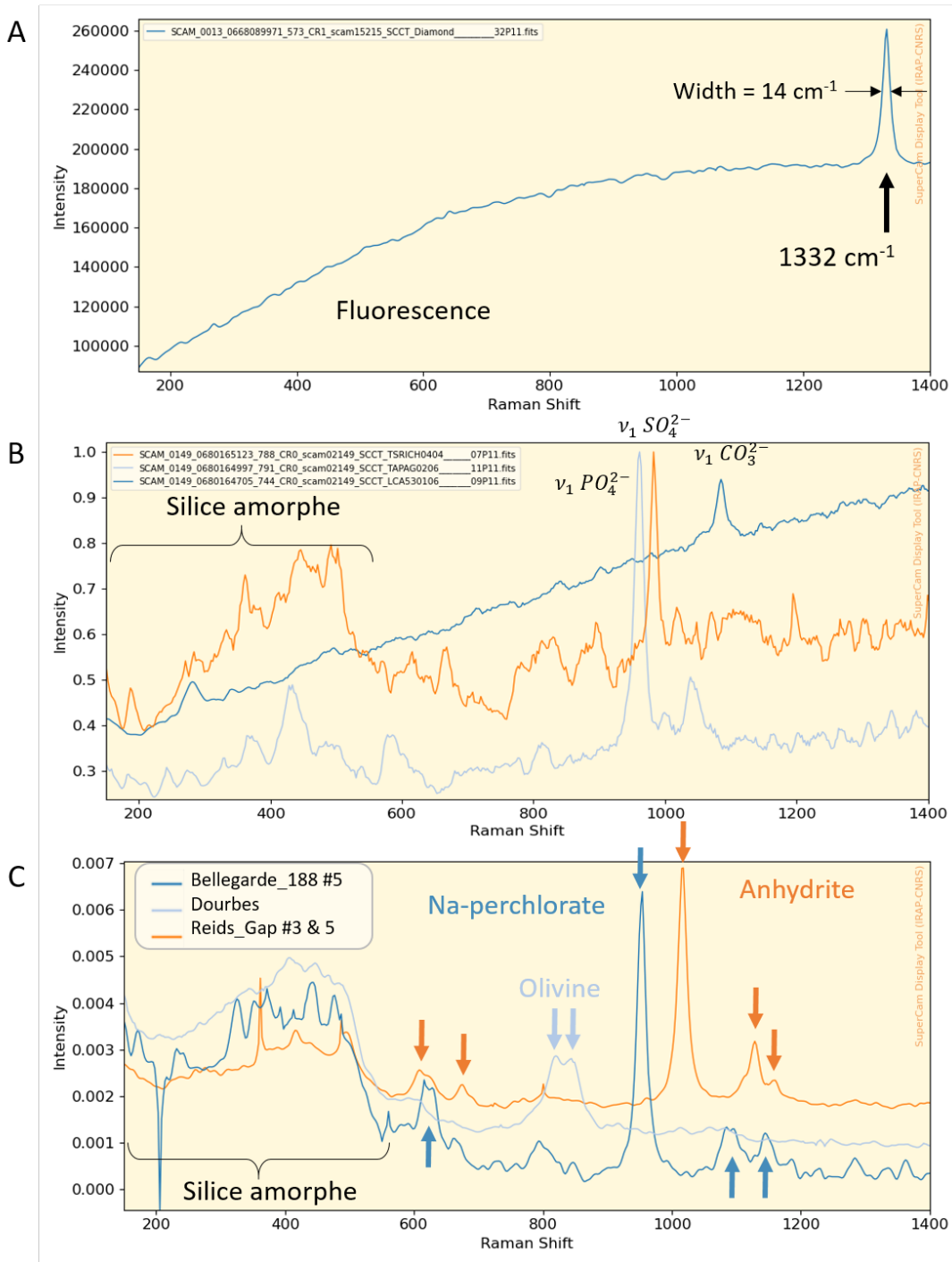
Considérant la faible efficacité de la diffusion Raman, on ne s'attend pas – dans la plupart des cas – à voir de signal Raman significatif dans des spectres correspondant à l'excitation d'un unique tir laser. Le signal Raman de SuperCam est généralement le fruit de l'accumulation de 10 tirs laser. En répétant ce mode d'acquisition  $N$  fois (typiquement  $N = 20$ ), on dispose de  $N$  spectres, appelés *coadds*, qui permettent de vérifier si un signal Raman est détectable dans chacun d'entre eux ; en les moyennant, on obtient les spectres nominaux de SuperCam. D'autre part, pour une activité donnée à l'aide de SuperCam sur Mars, il a été décidé de ne jamais dépasser 2000 tirs laser pour éviter tout risque de surchauffe du laser. Cette limitation conditionne le nombre de *coadds* que l'on peut enregistrer par point d'analyse.

**Traitement des données** – Pour les spectres Raman, la première étape du traitement des spectres consiste à filtrer les pics de sur-intensité indésirables (*spikes*) à l'aide d'un algorithme de *sigma clipping* développé au cours de la mission pour gérer le grand nombre de *spikes* persistant dans plusieurs *coadds*. Les étapes suivantes sont les mêmes que pour les données LIBS – et pour les données de luminescence – : soustraction du *dark*, recollement des gammes spectrales verte, orange et rouge, débruitage, calibration en longueur d'onde et correction de la réponse instrumentale.

**Exemples de spectres Raman de SuperCam** – On présente en Figure 1.12 plusieurs exemples de spectres Raman acquis sur Mars avec SuperCam.

Le spectre du diamant (Figure 1.12A, sol 13) est le premier spectre Raman acquis en dehors de la Terre. On y voit le mode caractéristique du diamant à  $1332\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'un fond continu dû à la fluorescence de molécules organiques contenues dans la colle utilisée pour fixer le diamant. Par ailleurs, trois SCCTs minérales présentent des signatures Raman d'intérêt (Figure 1.12B) : l'apatite (TAPAG) et la calcite (LCA), ainsi qu'une cible enrichie en soufre (TSRICH). En plus des modes principaux ( $\nu_1$ , lié à l'étirement symétrique des anions), on observe dans les spectres des cibles TSRICH et TAPAG une contribution de silice amorphe, due à la fibre optique qui transporte le signal lumineux collecté par le télescope en haut du mât vers le spectromètre situé dans le *chassis* du *rover* (discutés en détails en section 3.1.3.2). Par ailleurs, les spectres, et en particulier celui de la calcite, présentent également un fond continu ; ces cibles étant optimisées pour la LIBS, elles sont composées de grains très fins, qui peuvent engendrer des processus de diffusions aux interfaces entre les grains, qui se manifestent par un signal continu dans les spectres, comme observé ici.

Enfin, on présente trois spectres Raman acquis sur des cibles martiennes (Figure 1.12C). Dans Belle-garde\_188 #5, on observe une signature de perchlorate de sodium, en particulier le mode  $\nu_1$  à  $954\text{ cm}^{-1}$ , mais aussi des modes supplémentaires qui renforcent la détection ; le spectre médian de Dourbes présente le doublet de l'olivine, vers  $820$  et  $844\text{ cm}^{-1}$  ; enfin, les points #3 et 5 de Reids\_Gap ont échantillonné



**Figure 1.12** – Exemples de spectres Raman acquis avec SuperCam au cours de la mission. (A-B) Cibles de calibration (A) le diamant ; (B) SCCTs minérales (observations du sol 149) : TSRICH (mélange de basalte et de sulfate, orange), TAPAG (apatite, bleu clair) et LCA (calcite, bleu foncé) ; normalisé au maximum sur la gamme  $150 - 2660 \text{ cm}^{-1}$ . (C) Exemples de spectres acquis sur des cibles martiennes : perchlorate de sodium dans Bellegarde\_188 #5 (bleu foncé), olivine dans Dourbes (spectre médian des *rasters* acquis aux sols 265, 268 et 278 ; spectre bleu clair) ; anhydrite de type II dans Reids\_Gap # 3 et 5 (spectre médian en orange) ; spectres normalisés à l'aire totale.

une veine d'anhydrite, que le spectre Raman permet d'identifier spécifiquement comme une anhydrite de type II, grâce aux multiples modes de diffusion observés, en plus du mode  $\nu_1$  à  $1016 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ces trois spectres, comme pour certaines SCCTs, on observe des contributions variables de la silice amorphe de la fibre optique.

**Performances du Raman sur Mars au cours de 600 premiers sols** – En Raman, on a peu de signal dans l'ensemble mais quelques très beaux spectres, comme illustré en Figure 1.12. On observe que la majorité des roches analysées ne présente pas de signal Raman, probablement pour une ou plusieurs des raisons suivantes : parce qu'elles ne contiennent pas de minéraux détectables en Raman, ou parce que ces minéraux sont présents en trop faible quantité ; ou parce que les grains sont de trop petite taille. On essaie donc de concentrer les efforts d'analyse sur des cibles spécifiques, présentant un plus fort potentiel Raman : on privilégie donc l'analyse de matériaux clairs, possiblement diffusants ou cristallisés, des veines, ou des échantillons dont les analyses LIBS et VISIR indiquent la possible présence de minéraux détectables en Raman.

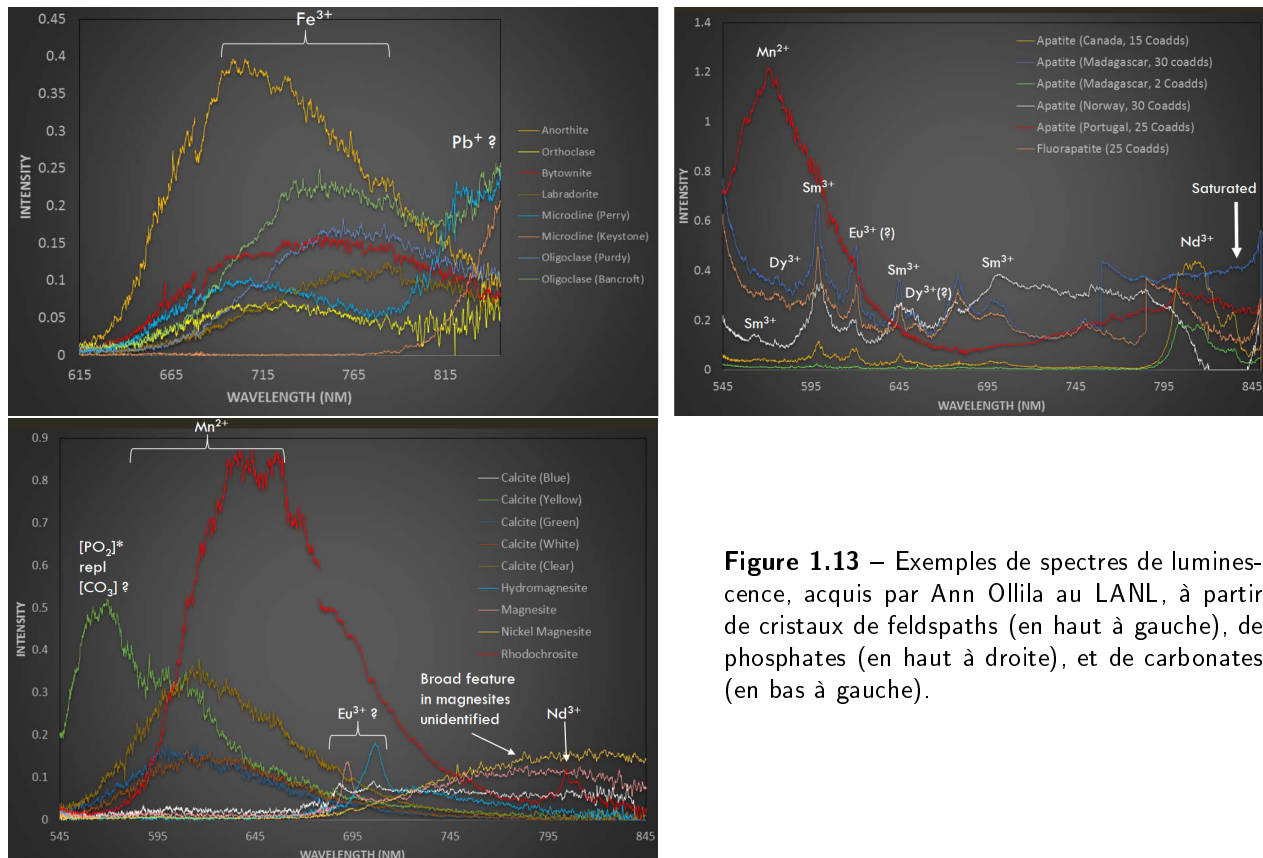
On a eu quelques surprises : i) on s'attendait à ce que la poussière et les grains fins des roches donnent lieu à un signal continu dans la plupart des spectres acquis sur des cibles martiennes, et ce n'est pas le cas (discuté dans les parties 3.1.3.2 et 4.1) ; ii) une des premières signatures observées dans les spectres de SuperCam est en fait la signature Raman de la silice amorphe de la fibre optique reliant le MU au BU, excitée par une fraction de la lumière du laser réfléchi sur la cible (étudiée en partie 3.1.3.2). On a également observé un bruit d'intensité et de forme variables, mais présentant généralement une composante de relativement basse fréquence qu'il est difficile de corriger à l'aide des méthodes habituelles de débruitage. Ce bruit peut présenter une grande amplitude et complique l'identification de modes Raman de faible intensité. Le WG Raman étudie des stratégies pour discriminer les signatures Raman de ce bruit de façon systématique et rigoureuse, en s'appuyant sur le rapport signal sur bruit, la présence de signal dans la majorité des *coadds*, etc.

Une question difficile réside dans l'optimisation du nombre de tirs – limités à 2000 par activité pour ne pas surchauffer le laser – : vaut-il mieux analyser un grand nombre de points, pour augmenter les chances de tirer sur une phase détectable en Raman, sachant qu'il faut pour cela réduire le nombre de *coadd* par point, au risque de ne pas intégrer suffisamment de signal Raman pour sortir du bruit ?

Notons enfin que les difficultés rencontrées pour obtenir du signal Raman avec SuperCam constituent un défi pour la communication interne au projet, entre SuperCam et le reste de l'équipe M2020 : plus le nombre d'analyses Raman non concluantes augmente, plus il est difficile de justifier d'allouer des ressources à de telles analyses. Les membres du WG Raman se sont donc attachés à sélectionner les cibles sur la base de critères spécifiques devant conduire à maximiser les chances d'obtenir des résultats d'intérêt scientifique. L'utilisation du Raman de SuperCam n'est donc ni nominale ni automatique comme peut l'être la LIBS. Au contraire, l'acquisition de données Raman demande systématiquement une forte implication des membres du WG, qui doivent rester attentifs aux affleurements rencontrés par le *rover*, identifier les cibles potentiellement intéressantes, et requérir les observations une par une. Chaque spectre doit ensuite être analysé par des experts Raman, pour tenter d'extraire la possible présence de modes Raman, et de les identifier, le cas échéant.

Malgré cela, les données Raman acquises avec SuperCam depuis le début de la mission sont utilisées dans plusieurs articles [BEYSSAC et al. soumis ; CLAVÉ et al. accepted ; MESLIN et al. in prep. WIENS et al. 2022].

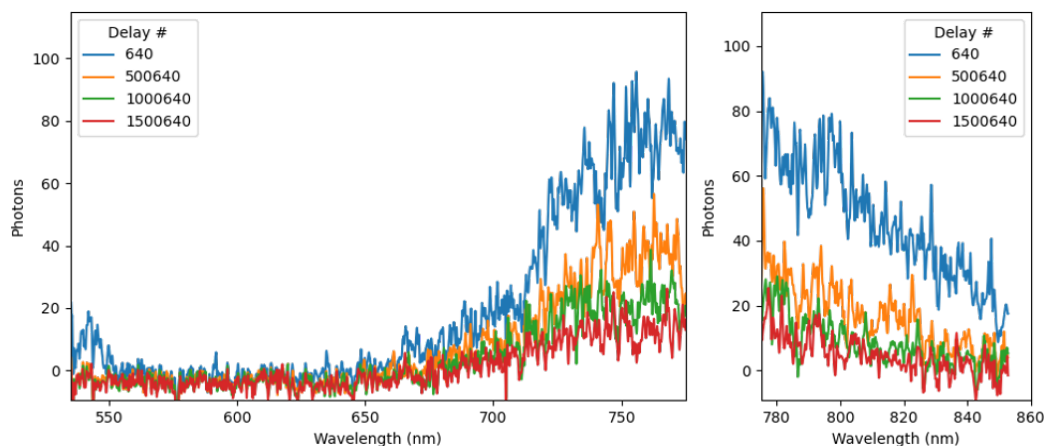
**Exemples de spectres de luminescence de SuperCam** – Pour la TRLS, aucune SCCT ne présente de signature de luminescence, on inclut donc des spectres de luminescence acquis au laboratoire (Figure 1.13) pour illustrer les principaux centres luminescents que l'on peut espérer détecter sur Mars avec SuperCam. Les signatures les plus intenses et courantes sont probablement celles de l'ion  $Fe^{3+}$  dans des feldspaths et de l'ion  $Mn^{2+}$  dans des carbonates (en particulier la rhodochrosite et la calcite). Par ailleurs, la luminescence est un des outils les plus efficaces pour détecter les terres rares, quand elles sont incluses dans des cristaux d'apatite, ou de zircon, en particulier, mais aussi possiblement dans certains carbonates.



**Figure 1.13** – Exemples de spectres de luminescence, acquis par Ann Ollila au LANL, à partir de cristaux de feldspaths (en haut à gauche), de phosphates (en haut à droite), et de carbonates (en bas à gauche).

La seule signature de luminescence observée depuis le début de la mission – observée dans plusieurs cibles – est présentée en Figure 1.14 ; on l'attribue à du  $Fe^{3+}$  dans des plagioclases. Le signal observé vers 540 nm dans le spectre acquis à faible délai (spectre bleu) correspond à la signature Raman de la fibre optique. Ce signal disparaît dès la deuxième valeur de délai testé (spectre orange), indiquant que la durée de vie de cette signature est significativement plus courte que celle de la luminescence observée vers 750 nm, qui est encore visible dans les spectres acquis 0.5 et 1 ms plus tard (spectres orange et vert).

**Performances de la luminescence sur Mars au cours de 600 premiers sols** – La spectroscopie de luminescence présente un certain nombre de défis, notamment le fait que les minéraux présentant un signal de luminescence détectable par SuperCam sont rares, et même quand ils sont présents, ils sont souvent trop petits pour émettre un signal significatif ; de plus, les signatures de luminescence, quand on



**Figure 1.14** – Série temporelle montrant la décroissance d’une signature de luminescence attribuée au  $Fe^{3+}$  dans des plagioclases, observée dans la *patch* Guillaumes au sol 163 (point #2). Les valeurs indiquées dans la légende correspondent aux délais des spectres, en nanosecondes. Le spectre bleu est acquis à court délai, synchronisé sur le tir laser. Les spectres suivants correspondent à des délais incrémentés de  $500 \mu s$  par spectre.

les détecte, peuvent être très difficiles à identifier. Enfin, la majorité des efforts a, pour le moment, été dirigée vers l’optimisation des analyses Raman.

Notons tout de même qu’à cause de la relativement longue fenêtre d’acquisition utilisée pour les observations de luminescence, ces analyses sont plus fortement affectées par la lumière du jour. Il a donc rapidement été décidé d’effectuer les observations TRLS de nuit pour limiter la pollution lumineuse, mais on rencontre alors des difficultés à effectuer l’*autofocus* pour optimiser les observations.

**Comparaison de SuperCam et SHERLOC** – Bien que deux instruments Raman soient embarqués à bord de Perseverance, leurs caractéristiques et performances sont extrêmement différentes. On compare ici quelques unes des caractéristiques de SHERLOC et SuperCam, et les implications pour la contribution scientifique de chaque instrument à la mission. Comme indiqué en Table 1.2, SHERLOC est présenté en détails dans BHARTIA et al. 2021; les premiers résultats obtenus avec l’instrument sont présentés notamment dans CORPOLONGO et al. sub. SCHELLER et al. 2022; S. SHARMA et al. sub.

D’abord la longueur d’onde d’excitation. On a vu que le Raman et la spectroscopie de luminescence de SuperCam reposent sur une excitation à 532 nm. Dans cette configuration, les signatures Raman et de luminescence excitées se trouvent typiquement dans la même gamme spectrale, et les risques d’interférences sont importants. C’est pour cette raison que la résolution temporelle est si importante pour SuperCam. SHERLOC s’appuie sur une excitation dans l’ultra-violet profond (DUV), à 248.6 nm. Cela implique que la gamme spectrale d’intérêt pour le Raman, typiquement jusqu’à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à la région 250 - 275 nm; or la majorité des centres luminescents émettent au dessus de  $\sim 260 \text{ nm}$ . L’instrument permet donc d’observer simultanément des modes Raman entre 800 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , et des émissions de luminescence entre 260 et 350 nm, avec un minimum de superposition de ces différents signaux. À cause de cette différence d’excitation, les deux instruments ont des sensibilités différentes : le TRR-LS de SuperCam est un outil de minéralogie, alors que SHERLOC est optimisé pour la détection d’organiques, sous forme de fluorescence, ou de modes Raman. En particulier, le Raman DUV de SHERLOC tire parti d’un phénomène de résonance qui donne lieu à une augmentation significative (plusieurs ordres de grandeur) du signal Raman de certains modes de vibration, réduisant significativement les limites de

détection de certaines molécules; en particulier, SHERLOC est particulièrement sensible à différentes molécules organiques possédant au moins un cycle aromatique (limite de détection de  $10^{-4}$  –  $10^{-2}$  wt.% pour les molécules résonantes; de l'ordre du wt.% pour les autres molécules organiques).

Une autre différence fondamentale réside dans les champs de vue et les stratégies d'analyse des deux instruments. SuperCam effectue des *rasters* d'une dizaine de points sur des roches situées à plusieurs mètres de distance; le champ de vue des analyses Raman est millimétrique. SHERLOC est un instrument de proximité et permet de cartographier la distribution de molécules organiques et de minéraux à la surface des roches avec une résolution de  $100 \mu\text{m}$ .

#### 1.3.4 La spectroscopie de réflectance visible et infra-rouge (VISIR)

La spectroscopie de réflectance est une technique dite passive, car elle s'appuie sur la lumière du Soleil, et pas sur une excitation active de signal par l'instrument. Cette technique est employée depuis plusieurs décennies pour caractériser la surface de Mars depuis l'orbite, et a permis un grand nombre de découvertes, notamment avec l'instrument CRISM de la mission MRO. C'est cependant la première fois que la réflectance IR est employée *in situ*, pour caractériser les roches directement depuis la surface de Mars. Par conséquent, les mesures obtenues par SuperCam correspondent à des zones analysées considérablement plus petites que toutes les mesures acquises précédemment sur Mars : d'un pixel de plus de 15 m avec CRISM, on passe à un champ de vue millimétrique.

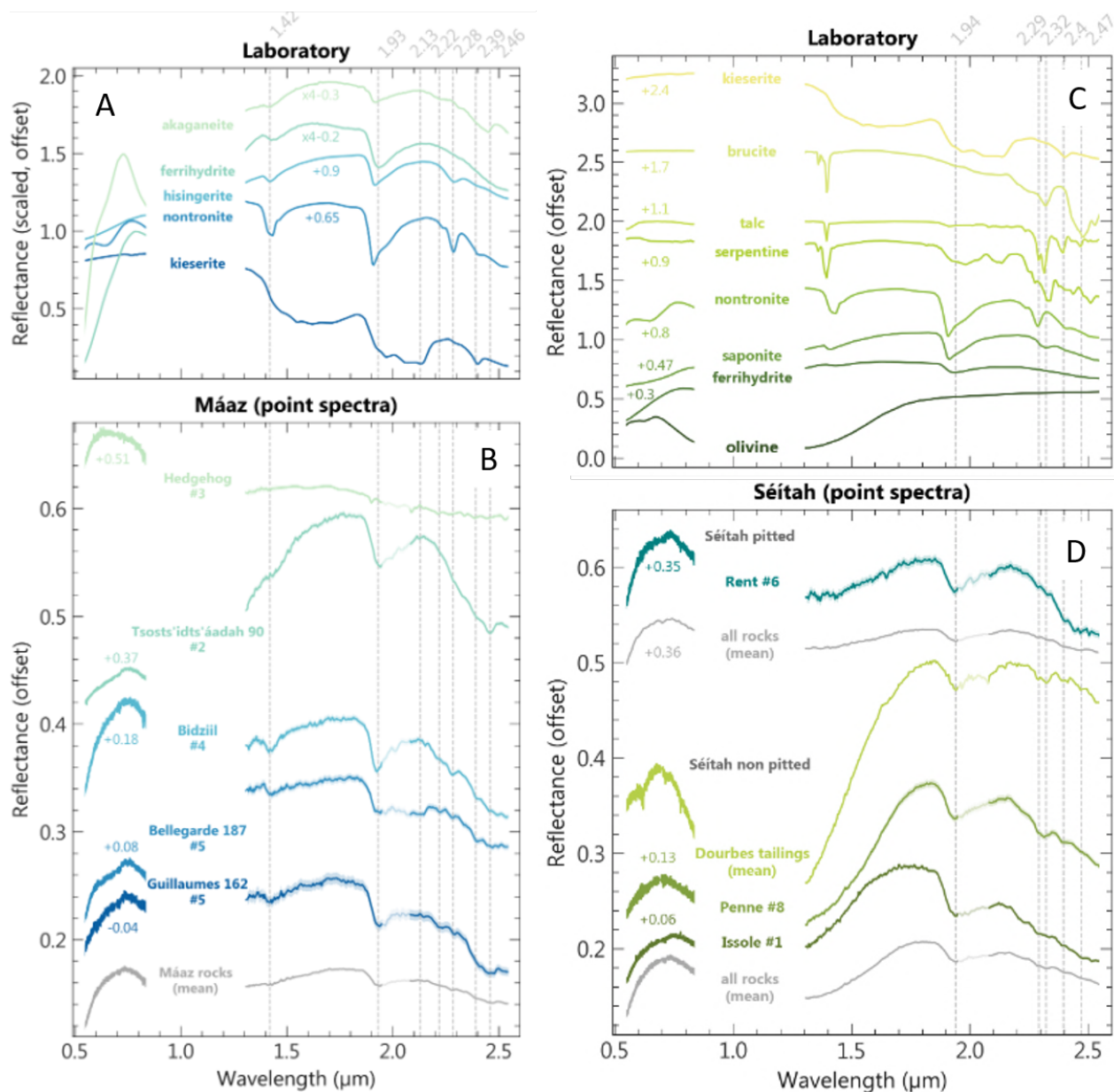
En spectroscopie de réflectance, on observe les bandes d'absorption des molécules; comme le Raman, la spectroscopie de réflectance IR est une méthode de spectroscopie vibrationnelle, alors qu'en réflectance visible on observe les transitions électroniques.

**Traitement des données** – Les parties visible (VIS) et infrarouge (IR) des spectres étant acquises avec des spectromètres très différents, elles sont traitées séparément. Les procédures de traitement des spectres VISIR sont détaillées dans MANDON et al. accepted; ROYER et al. revised. Les données sont corrigées du *dark*, de la réponse instrumentale, des conditions d'illumination, ainsi que de la contribution atmosphérique. Les spectres sont également divisés par un spectre acquis sur la cible blanche (AluWhite, observation du sol 184).

**Exemples de spectres VISIR de SuperCam** – La spectroscopie de réflectance visible et infrarouge permet de révéler une grande diversité de phases minérales primaires (olivine, pyroxènes, feldspaths) et secondaires (oxydes de fer, minéraux hydratés, carbonates). Je m'appuie ici sur la description des principales signatures VISIR incluse dans MANDON et al. accepted, et les spectres présentés en Figure 1.15 sont extraits de cet article.

Les minéraux riches en fer présentent une large bande d'absorption centrée vers  $1 \mu\text{m}$  dans la plupart des cas, et vers  $1 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$  pour les pyroxènes. Bien que cette longueur d'onde ( $1 \mu\text{m}$ ) soit en dehors de la gamme spectrale observable avec SuperCam, cette signature est suffisamment large pour que la pente négative soit visible dans le VIS, et la pente positive dans l'IR, permettant notamment de détecter les olivines avec SuperCam, comme on peut le voir en Figure 1.15 C & D).

On observe également de nombreuses signatures de minéraux d'altération, correspondant à des combinaisons et des harmoniques de modes d'absorption des groupes  $H_2O$ ,  $CO_3^{2-}$  et  $SO_4^{2-}$  détectables dans le proche infrarouge. En particulier, on observe deux bandes d'absorption de l' $H_2O$ , à  $1.4$  et  $1.9 \mu\text{m}$ , visibles notamment dans plusieurs spectres acquis dans Maaz (ex. Bidziil #4 en Figure 1.15B). Un ensemble de petites bandes d'absorption permet ensuite l'identification de différentes phases minérales : à  $2.2 \mu\text{m}$ , on détecte  $Al - OH$ ,  $Si - OH$  et  $Si - O - Si$ ; à  $2.28$  et  $2.25 \mu\text{m}$  se trouvent les bandes



**Figure 1.15** – (A, C) Spectres de la librairie spectrale RELAB (kieserite F1CC15, nontronite CBJB26, ferrihydrite C1JB45 and akaganeite C1JB48 en (A) ; olivine C1PO47, ferrihydrite C1JB45, saponite LASA59, nontronite CBJB26, serpentine LASR10, talc LAEA15, brucite C1JB944 and kieserite F1CC15 en (C)). (B) Spectres caractéristiques des roches de Maaz, présentant des signatures comparables aux spectres de laboratoire présentés en (A). (D) Spectres caractéristiques des roches de Seítah, présentant des signatures comparables aux spectres de laboratoire présentés en (C). Figures extraites de MANDON et al. accepted.

des  $Fe^{3+} - OH$   $Fe^{2+} - OH$ , respectivement (ex. les spectres d'hisingerite et de Bidziil en Figure 1.15 A & B); le  $Mg - OH$  se distingue par ces bandes d'absorption à 2.1 et 2.32  $\mu m$ . Pour identifier les carbonates, on recherche une paire de bandes d'absorption vers 2.3 et 2.5  $\mu m$ ; leurs positions exactes varient suivant la composition du carbonate (spécifiquement, la taille du cation dans la maille cristalline). Les sulfates présentent des signatures vers 1.7 et 2.4  $\mu m$  (ex. les spectres de kieserite et Bellegarde en Figure 1.15 A & B).

**Performances du VISIR sur Mars au cours de 600 premiers sols** – Les analyses VISIR sont extrêmement intéressantes : les spectres obtenus sont généralement de bonne qualité et présentent une grande richesse de signatures [MANDON et al. accepted]. Il est, par conséquent, souvent nécessaire de séparer des signatures correspondant à différentes phases en mélange, qui se superposent dans le spectre, rendant parfois l'interprétation des données compliquée.

On peut noter une bonne compatibilité entre les données orbitales et celles obtenues par SuperCam, avec néanmoins une différence notable, à savoir la détection de signatures d'hydratation dans la quasi-totalité des cibles par SuperCam. Cela pourrait indiquer une sur-correction de ces signatures dans les données orbitales.

À la surface de Mars, une influence de la température de SuperCam sur les spectres a été notée; un effort de calibration spécifique a permis de caractériser et corriger ces effets avec succès [ROYER et al. revised].

### 1.3.5 Micro-imagerie (RMI)

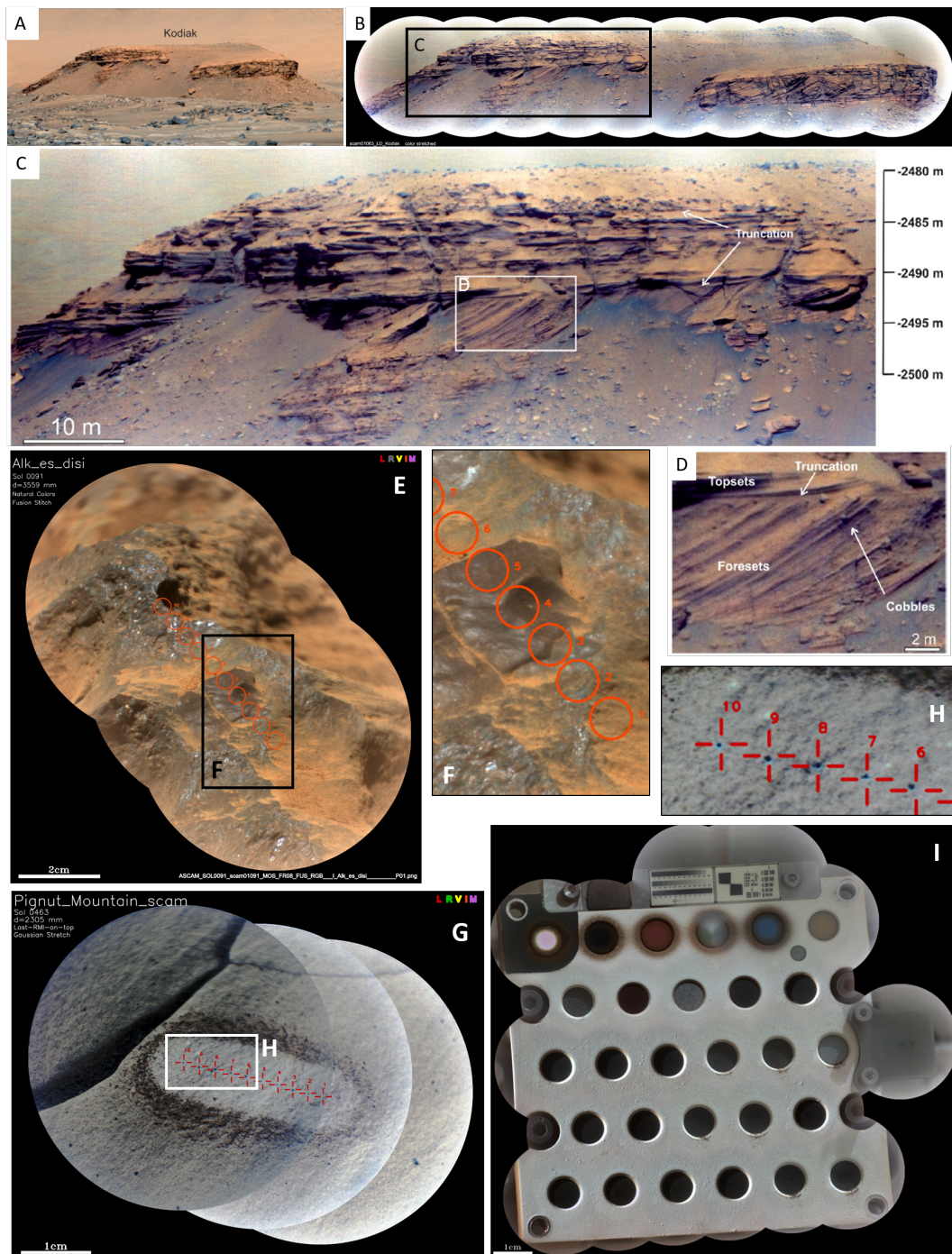
La RMI est un système hérité de ChemCam : les images, dont les champs de vue contiennent les points analysés avec les différentes techniques de spectroscopie, fournissent des informations de contexte très utiles pour l'interprétation des analyses chimiques et minéralogiques. Contrairement au système de ChemCam qui fournit des images en noir et blanc, les images acquises avec SuperCam sont en couleur. Le champ de vue des RMIs est très restreint (18.8 mrad), mais leur excellente résolution (mieux que 80  $\mu rad$ , correspondant à une résolution de 1/4 mm à 3 m) les rend très complémentaires avec les images acquises avec les autres caméras embarquées sur le *rover*, et notamment Mastcam-Z. On présente des exemples de RMIs en Figure 1.16.

Plusieurs images sont généralement acquises avec des décalages de pointé successifs (*raster*) de manière à couvrir une plus grande zone d'intérêt; ces images sont ensuite combinées en mosaïques, selon différentes procédures. Pour observer la cible telle qu'elle était avant analyse (LIBS en particulier), on assemble les mosaïques en plaçant la première image par dessus; à l'inverse, pour observer l'effet de l'onde de choc LIBS sur la poussière, ou les cratères d'ablation, on place la dernière image sur le dessus dans la mosaïque. Une troisième option consiste à fusionner les différentes RMIs, pour lisser les transitions entre images et tirer parti de la résolution optimale au centre de chaque image; on utilise en particulier cette option pour localiser les champs de vue Raman ou VISIR, ou observer les textures des roches.

Une autre option de traitement des images consiste à "étaler" l'histogramme des couleurs d'une image, de manière à couvrir toute la gamme de nuances disponible et ainsi augmenter les contrastes de couleur; on parle de *stretched colors*.

Enfin, les champs de vue des différentes techniques employées sur la cible peuvent être représentés sur les mosaïques. On utilise une croix rouge pour les points LIBS, et des cercles, de tailles et couleurs variables pour les TRR-LS et VIS (même champ de vue, en jaune), et l'IR (en orange).





**Figure 1.16** – Exemples de RMIs acquises autour du rover. (A-D) Observation longue distance de Kodiak à l'aide de RMIs. (A) Image de contexte acquise avec Mastcam-Z; (B) Mosaïque RMI (fusionnée, couleurs *stretched colors*); (C-D) Extraits de MANGOLD et al. 2021. Identification de strates caractéristiques de dépôts sédimentaires deltaïques dans le butte de Kodiak (E-F) Mosaïque (fusionnée, champs de vue IR représentés par les cercles oranges) acquise sur la cible Alk\_es\_disi au sol 91 et permettant d'observer la présence d'un *coating*, échantillonné avec les points #3 partiellement, 4 et 5 du *raster*. (G-H) Mosaïque (dernière par dessus, *stretched colors*, position des points LIBS représentés par les croix rouges) de Pignut\_Mountain (sol 463); on observe la poussière dégagée de la surface de la cible par les ondes de choc liées à la LIBS, ainsi que les cratères d'ablation. (I) Observations des SCCTs; mosaïque assemblée par P. Pilleri.

**Performances de la RMI sur Mars au cours des 600 premiers sols** – C'est cette technique qui a fourni les premiers résultats clés de la mission, donnant lieu à la première publication scientifique [MANGOLD et al. 2021]. À partir d'observations à distance du front de delta, la nature deltaïque des sédiments a pu être confirmée, permettant de mesurer le niveau d'eau dans le lac au moment de la formation de certaines parties du delta (Figure 1.16); notons que ces observations ont été effectuées à une distance de plusieurs kilomètres. Les performances de la RMI pour la caractérisation de cibles autour du *rover*, et la mise en contexte des analyses spectroscopiques de SuperCam ont également permis d'identifier et caractériser précisément des textures d'intérêts [ex. BEYSSAC et al. soumis; UDRY et al. 2022].

### 1.3.6 Le microphone

Bien que des microphones aient préalablement été inclus dans des missions martiennes, aucun n'avait pu être utilisé pour écouter l'environnement martien avant les deux microphones embarqués sur le *rover* Perseverance [DELORY et LUHMANN 2007]. Le microphone EDL fait partie d'un ensemble de capteurs permettant de surveiller le déroulement des différentes phases d'*Entry, Descent and Landing*. Il s'agit donc d'un équipement technique avant tout. Le microphone de SuperCam, en revanche, est un instrument scientifique utilisé pour caractériser l'environnement géologique et atmosphérique du *rover*; il est cependant également utilisé à des fins plus techniques, pour contrôler le fonctionnement du *rover*, ou de la pompe de MOXIE.

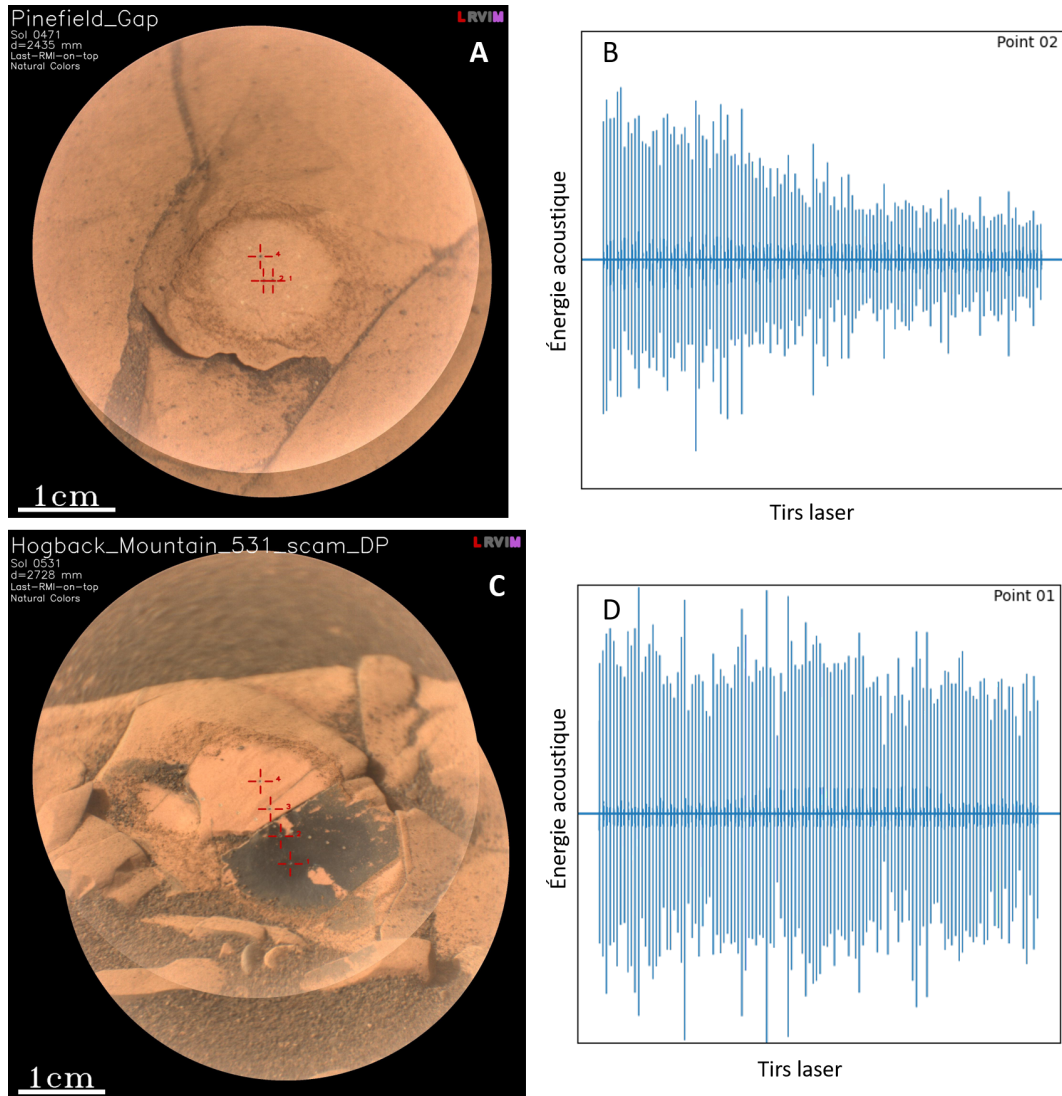
Ainsi, SuperCam est le premier instrument à utiliser des données acoustiques dans la gamme 100 Hz - 10 kHz pour caractériser un environnement extra-terrestre. On utilise deux principaux modes d'acquisition des données acoustiques : en pulsé – avec de courtes périodes d'acquisition centrées sur les tirs laser pour accompagner les analyses LIBS – ou en continu pour les autres analyses [CHIDE 2020].

**Performances du microphone sur Mars au cours des 600 premiers sols** – Comme observé lors d'études au laboratoire [ex. CHIDE et al. 2021a, 2020, 2019], l'enregistrement du signal acoustique des ondes de choc générées par les analyses LIBS permet dans certains cas – en particulier quand on accumule 125 tirs laser ou plus, dans le cadre de *depth profiles* – de caractériser la dureté des roches analysées (Figure 1.17).

De plus, en écoutant le vent, Ingenuity quand le drone vole à proximité, la pompe de MOXIE, les roues du *rover* sur les cailloux et l'onde de choc liée à l'ablation LIBS, SuperCam a permis de caractériser l'atténuation et la vitesse de propagation du son dans l'atmosphère martienne, mettre en évidence des variations de température à haute fréquence liées aux turbulences atmosphériques et caractériser des tourbillons de poussière [ex. MAURICE et al. 2022].

### 1.3.7 Stratégies d'observation et combinaison des techniques

L'association des techniques d'analyse avec SuperCam est bénéfique d'un point de vue opérationnel, car elle permet d'analyser des cibles dans une grande diversité de conditions (température, illumination, distance, ressources disponibles, etc.) : même quand les conditions d'analyses ne sont pas optimales pour une technique, on peut généralement acquérir des informations intéressantes avec d'autres. De plus, l'onde de choc créée par l'ablation laser nettoie la surface de la roche de la poussière qui y est déposée, permettant aux observations VISIR et Raman de sonder la roche elle-même, plutôt que la poussière (ex. en Figure 1.16G). Pour analyser des roches, on utilise donc habituellement la LIBS avant les autres techniques. Notons que la LIBS peut entraîner localement des changements de phases pour certains minéraux, mais



**Figure 1.17** – Exemples de décroissance de l'énergie acoustique au cours d'un *depth profile* (125 tirs laser par point) : (A, C) Cible Pinefield\_Gap (sol 471) ; claire décroissance de l'énergie acoustique avec le nombre de tirs laser indiquant un matériau tendre. (B, D) Cible Hogback\_Mountain (sol 531) ; énergie acoustique stable sur les 125 tirs laser indiquant une cible dure.

que cela concerne une portion trop faible du champ de vue Raman pour modifier les résultats d'une analyse Raman effectuée en suivant [FAU et al. 2019]. Pour des analyses de régolithe, en revanche, on préfère effectuer l'analyse VISIR en premier, car l'onde de choc liée à la LIBS peut déplacer des quantités significatives de régolithe autour du point d'impact, formant des trous de dimensions millimétriques dans les matériaux à grains fins, pouvant créer une zone d'ombre défavorable aux observations VISIR. Par ailleurs, les analyses LIBS sont toujours accompagnées d'enregistrement acoustiques en mode pulsé.

D'un point de vue scientifique, l'utilisation combinée des spectroscopies LIBS, Raman et VISIR pour la première fois sur Mars fournit également des résultats intéressants. Dans certains cas, ces techniques permettent d'identifier et de caractériser la même phase minérale, comme les olivines dans Seitah, ou

les veines d'anhydrite dans le delta (ex. Figures 1.9, 1.12); leur combinaison permet alors de confirmer, renforcer et préciser l'interprétation [ex. BEYSSAC et al. soumis]. Dans d'autres cas, certaines phases sont observées avec une technique, mais pas les autres. C'était attendu à cause des différences de champs de vue, de limites de détection, mais également de sensibilité à différents paramètres (taille des grains, poussière, composition de la cible, illumination, rugosité de surface, distance de la cible, température, ...). Il est cependant intéressant d'étudier ces situations, pour comprendre les forces et les limites de chaque technique, et ainsi optimiser leur utilisation et les modalités d'observation pour chaque cible.

Il est également intéressant de noter que, pour chaque technique, les experts utilisent des stratégies et méthodes spécifiques. Dans l'effort de combinaison des techniques, il faut donc apprendre comment chacun travaille, et pourquoi : quels sont les enjeux, les risques, les intérêts des différentes approches ? Certaines méthodes de traitement des données sont-elles applicables à d'autres techniques ? Et comment faciliter la communication entre les différentes communautés spécialistes de chacune de ces techniques ? Pour l'analyse des données, différents outils ont été développés et mis à disposition de l'équipe pour faciliter l'analyse et l'interprétation des données par chacun.

Concernant la combinaison LIBS + MIC, l'étude de la décroissance de l'énergie acoustique pour les observations standards, à partir de 30 tirs laser, pour la caractérisation de la dureté des roches [CHIDE et al. 2019] est compliquée sur Mars par les turbulences atmosphériques. Les données correspondant à une grande partie des séries LIBS sont trop bruitées pour observer la décroissance d'énergie acoustique. On ne peut utiliser que les observations LIBS acquises quand l'atmosphère est calme, tôt le matin, ou les *depth profiles* (ex. Figure 1.17).

Pour les analyses de régolithe, l'observation combinée de signal d'hydrogène en LIBS et de la décroissance d'énergie acoustique permet généralement de séparer très efficacement les points correspondant à des analyses de matériaux à grains fins des points correspondant à des plus gros grains. En effet, le régolithe à grains fins présente un signal d'hydrogène très intense – à cause, en particulier, d'effets de matrice – et l'énergie acoustique décroît en quelques tirs laser quand l'onde de choc liée à l'ablation laser forme un profond cratère dans le régolithe. Au contraire, les grains de taille plus importante ont des comportements similaires aux roches, avec des signatures d'hydrogène plus modérées dans les spectres LIBS et une énergie acoustique généralement stable (ou progressivement décroissante si le matériau n'est pas trop dur) sur les 30 tirs laser de l'analyse LIBS.

**Opérations de l'instrument** – On rappelle que pour chaque jour d'opération, trois équipes travaillent en parallèle, se concentrant sur les activités passées (sol N-1, le *Downlink*), du lendemain (sol N, en *Tactical*) et des jours suivants (sol N+1 et au-delà en *Campaign Implementation*, dit CI). Au sein de l'équipe SuperCam, différentes personnes sont chargées chaque jour des activités de *Downlink*, *Tactical* et *Campaign Implementation*.

- Pour le *Downlink*, chaque équipe en charge des instruments doit fournir une analyse préliminaire de ses données dans la première heure des opérations, pour déterminer s'il y a une raison – technique ou scientifique – de modifier le plan prévu pour le sol N et qui doit être finalisé en *Tactical*. Pour cela, au sein de l'équipe SuperCam, un *engineering Payload Downlink Lead* (ePDL) et un *science Payload Downlink Lead* (sPDL) caractérisent le statut de l'instrument, le succès des activités prévues en N-1 et la qualité des données; le sPDL est également chargé d'identifier d'éventuels résultats scientifiques d'intérêt qui pourraient influencer la suite des opérations.

Le sPDL s'appuie sur un ensemble d'outils appelés les SuperCam *Display Tools*, ainsi que des *QuickLooks* : des rapports assemblés automatiquement à partir des données et que le sPDL est

chargé de remplir et de commenter; ces différents outils (présentés dans la partie 3.1) permettent d'observer rapidement les données, de déterminer leur qualité et de caractériser la cible analysée.

- En *Tactical*, les ePUL et sPUL (*engineering & science Payload Uplink Leads*) finalisent le plan pour les activités du lendemain, en collaboration avec les autres instruments et l'équipe projet.
- En CI, le représentant de SuperCam (SuperCam CI-rep) définit, avec l'équipe projet et les représentants des autres instruments, le plan pour les sols N+1 et au-delà, en prenant en compte les objectifs scientifiques de la mission, à différentes échelles, ainsi que les besoins de caractérisation des instruments, et les ressources disponibles – temps, énergie et quantité de données, principalement.

Le *Payload Element Lead* (PEL) coordonne l'ensemble.

Dans l'équipe SuperCam, les opérations sont assurées en alternance par les équipes françaises et américaines, une semaine sur deux. En France, elles sont coordonnées depuis le centre du CNES à Toulouse; aux États-Unis, c'est le LANL qui pilote.

**Retours sur les 600 premiers sols d'opérations** – Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance de pouvoir participer aux opérations, en tant que sPDL et comme CI-rep. En remplissant ces fonctions, en parallèle de ma participation quasi-quotidienne aux différentes réunions en ligne – *science discussions*, *instruments happy hours* et WGs divers – et à l'analyse des données, j'ai ainsi pu observer et prendre place dans cette formidable équipe internationale, prendre part chaque jour à la découverte de cet environnement martien, par *rover* interposé. Au-delà du côté extraordinaire du travail sur Mars, je ne saurais souligner assez la richesse des présentations données par des experts de domaines aussi variés que la physique, spectroscopie, chimométrie, géochimie, minéralogie, planétologie, géologie, mais aussi sciences atmosphériques, ingénieurs, astrobiologistes, et j'en passe – chacun présentant son domaine d'expertise, et tous collaborant pour combiner ces différentes perspectives et contributions et construire une interprétation solide de l'environnement exploré par Perseverance. En participant à cette mission, j'ai pu me nourrir de ces échanges, et par les opérations martiennes, j'ai pu contribuer à ma mesure aux efforts de l'équipe. J'ai par ailleurs apprécié la complémentarité des deux rôles que j'ai occupés dans les opérations de SuperCam. Le rôle de sPDL permet de se tenir au courant des dernières activités, et de proposer à l'équipe une première analyse des données, qui est d'ailleurs fréquemment consultée par les membres de l'équipe Mars 2020, même hors SuperCam. Il s'agit cependant d'un travail "solitaire", et j'ai apprécié la dimension collaborative et les perspectives plus larges offertes par le rôle de représentant de SuperCam en CI. Ce rôle permet de travailler avec des collègues d'autres instruments, et de l'équipe projet, et m'a donné une meilleure compréhension de l'organisation de l'équipe, des choix stratégiques et compromis à effectuer en définissant les plans d'activités. Il requiert également une certaine maîtrise des objectifs, enjeux et contraintes des différentes activités SuperCam – activités récurrentes de calibration, tests de caractérisation spécifiques ou observations scientifiques – pour pouvoir prioriser les activités dans un contexte donné, et demander, au nom de SuperCam, les activités les plus adaptées. Au cours des premiers 600 sols de la mission, j'ai effectué une trentaine de *shifts*; j'ai également participé à la rédaction d'une procédure pour le rôle de CI-rep.

D'un point de vue plus pratique, en plus des limitations habituelles pesant sur les ressources disponibles pour les missions martiennes, les contraintes temporelles spécifiques liées au projet MSR et à la collecte des échantillons avec Perseverance impactent énormément la planification des activités, à toutes les échelles de temps. Par conséquent, il arrive fréquemment que l'on quitte une zone de travail sur Mars sans avoir pu y mener toutes les investigations scientifiques d'intérêt. Dans ces cas là, il est encore plus difficile de réaliser les activités de caractérisation nécessaires à la compréhension, la calibration et la surveillance de l'instrument.

À cause du rythme de la mission, il est également primordial que l'équipe en charge de chaque instrument présente les résultats de ses analyses à l'ensemble de l'équipe au fur et à mesure, pour appuyer les décisions stratégiques liées au trajet du *rover*, à la sélection des échantillons pour MSR et à l'organisation des campagnes scientifiques. La quantité de données acquises avec SuperCam, ainsi que les multiples techniques employées compliquent cet exercice pour SuperCam : cela nécessite que plusieurs membres de l'équipe scientifique fassent l'effort de se tenir à jour, que ces personnes suivent au quotidien les opérations et le processus de planification, pour maîtriser les enjeux du moment, la nature des cibles dans l'unité parcourue, etc., ce qui prend beaucoup de temps. Pour des raisons similaires, la communication des résultats obtenus avec SuperCam représente un défi au quotidien : la quantité de données à traiter, qui arrivent au compte-goutte, complique la diffusion de messages clairs et d'interprétations finalisées de nos données, lors de la communication avec l'ensemble de l'équipe mission.

### 1.3.8 Conclusion & perspectives

L'ensemble d'instruments scientifiques embarqués à bord de Perseverance permet une caractérisation détaillée des unités géologiques traversées par le *rover*, grâce à leurs caractéristiques et performances individuelles, et à leur complémentarité. Grâce à cela, de nombreux objectifs clés de la mission Mars 2020 ont pu être remplis au cours des 600 premiers sols, et SuperCam a significativement contribué à cet effort, grâce à l'efficacité et la synergie de ses techniques d'analyses. Les données acquises avec SuperCam sont à la fois riches et complexes – intrinsèquement, à cause des techniques utilisées, mais aussi à cause du contexte et de l'environnement d'analyse et de la nature même des cibles étudiées.

J'ai mentionné un certain nombre de défis qui restent à relever, pour renforcer l'analyse et l'interprétation des données, d'une part, et pour optimiser l'acquisition des futures données, d'autre part. Pour cela, on cherche à mieux comprendre chacune des techniques de SuperCam, et l'influence que peuvent avoir les paramètres expérimentaux et les conditions environnementales. On cherche également des stratégies pour gérer la complexité des données, et la taille significative (et rapidement croissante) des jeux de données multi-techniques acquis avec SuperCam.

Ce travail continu d'amélioration ne peut être effectué exclusivement sur Mars, car les ressources y sont extrêmement limitées. On s'appuie donc sur des études de laboratoire, en soutien du projet, pour étudier les phénomènes, processus, stratégies et méthodes d'intérêt ; on les y teste, on les optimise, avant de tenter de les appliquer aux opérations et analyses martiennes.



# ÉTUDES EXPÉRIMENTALES POUR LES SPECTROSCOPIES LASER DE SUPERCAM

---

## Contenu

2.1	Banc de test du CELIA . . . . .	52
2.1.1	Le laser . . . . .	52
2.1.2	Le spectromètre et l'acquisition . . . . .	54
2.1.3	Contrôle des conditions d'analyse . . . . .	56
2.1.4	Gestion des conditions atmosphériques . . . . .	57
2.1.5	Exemples de spectres . . . . .	58
2.2	Diversité des signaux accessibles en LIBS résolue en temps . . . . .	60
2.2.1	LIBS résolue en temps et luminescence induite par plasma : état des lieux et limites . . . . .	60
2.2.2	De nouvelles configurations pour observer la luminescence par plasma, et de nouvelles perspectives . . . . .	65
2.2.3	Vers l'utilisation de la PIL sur Mars . . . . .	74
2.3	Les défis de la spectroscopie Raman sur Mars . . . . .	87
2.3.1	Défis des analyses à distance . . . . .	88
2.3.2	Caractérisation de roches naturelles au laboratoire – influence de la taille des grains? . . . . .	92
2.4	Synthèse & Perspectives . . . . .	98

---



[...] experience is by far the best demonstration, provided it adhere to the experiment actually made, for if that experiment be transferred to other subjects apparently similar, unless with the proper and methodical caution, it becomes fallacious. (Aphorism LXX)

*Novum Organum*, Francis Bacon, 1620

Les techniques de spectroscopie laser mises en œuvre par SuperCam sur Mars fournissent des données d'une richesse n'ayant d'égal que leur complexité. Une partie de cette complexité est liée à la diversité de la chimie et de la minéralogie des roches analysées : c'est ce que l'on cherche à caractériser avec SuperCam. Cependant, la diversité des interactions entre le laser, le plasma (le cas échéant) et la matière contribue également à complexifier les données de spectroscopies laser. Il est donc nécessaire de caractériser ces interactions le plus précisément possible, pour pouvoir séparer cette variabilité, liée à la physique, de celle porteuse d'information géologique.

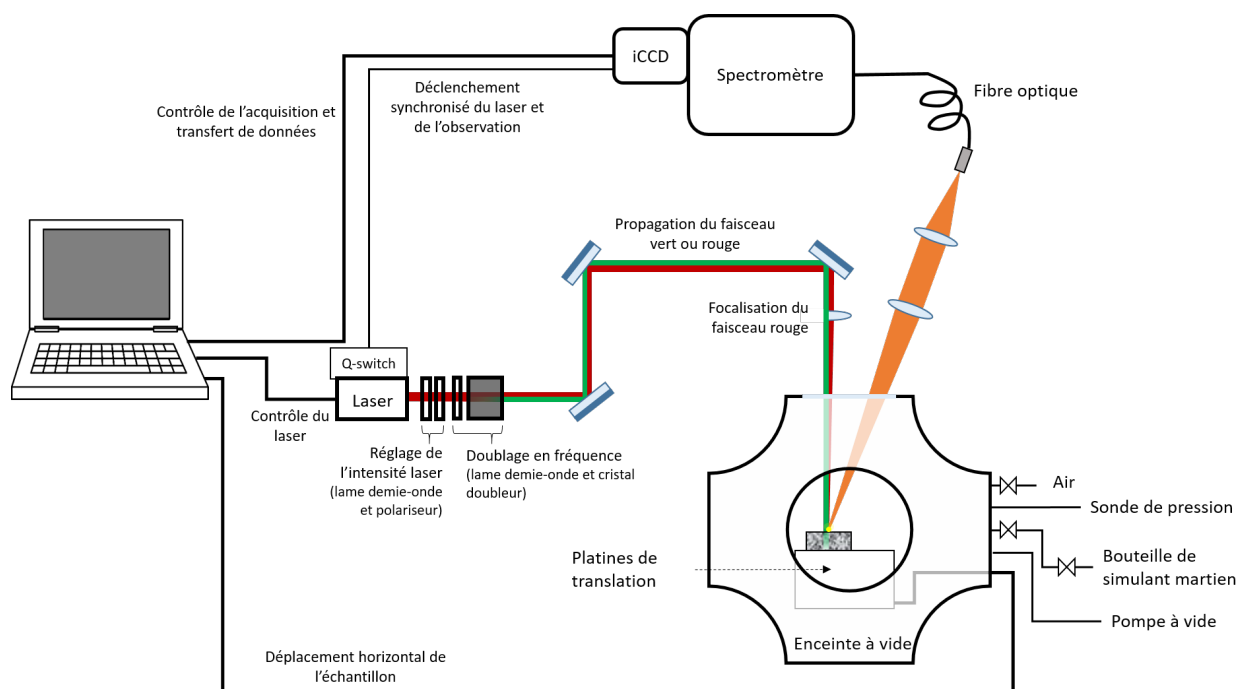
Pour cela, on s'appuie sur des études expérimentales au laboratoire, qui permettent de varier les configurations et paramètres expérimentaux avec plus de liberté que sur Mars, et ainsi d'observer l'influence de facteurs environnementaux ou expérimentaux sur les spectres. En particulier, on a mis en place, au CELIA, un banc de test pour les spectroscopies LIBS, Raman et de luminescence, avec résolution temporelle et la possibilité de travailler en conditions atmosphériques martiennes (présenté et comparé à SuperCam en section 2.1). À l'aide de ce banc de test, on étudie les interactions laser - plasma - matière et les différents signaux qui en résultent dans nos spectres. On s'intéresse en particulier (section 2.2) à la LIBS, et aux possibilités offertes par la résolution temporelle, notamment pour l'observation de luminescence induite par plasma. Les implications pour SuperCam sont discutées; les ouvertures de la PIL de laboratoire à d'autres applications sont proposées en Annexe (partie A.2). Dans un troisième temps (section 2.3), on se penche sur les défis de la spectroscopie Raman sur Mars, et sur les possibles contributions de différents processus physiques aux spectres Raman, en particulier sous forme de fond continu. On s'intéresse en particulier à la diffusion de la lumière dans les matériaux à grains fins.

## 2.1 Banc de test du CELIA

Pour contribuer aux efforts d'optimisation des observations effectuées avec SuperCam sur Mars et d'analyse des données en résultant, nous avons mis en place un banc de laboratoire permettant de réaliser des expériences de spectroscopie LIBS, Raman et luminescence résolues en temps. Pour pouvoir reproduire les conditions d'analyses de SuperCam sur Mars, on s'est équipé d'une enceinte à vide permettant de travailler en conditions atmosphériques martiennes simulées. Je présente ici les équipements et le banc de test – schématisé Figure 2.1 – et ses caractéristiques, ainsi que les conditions typiques d'utilisation, et quelques exemples de spectres.

### 2.1.1 Le laser

Le laser est un laser Nd-YAG (Viron, Lumibird), similaire à celui de SuperCam. Il génère des impulsions laser à 1064 nm, d'une durée de 5-6 ns. On travaille de façon nominale à 10 Hz. On peut ensuite insérer un cristal doubleur sur le trajet du laser pour générer la seconde harmonique de l'impulsion, et ainsi travailler à 532 nm. Le cristal est monté de sorte que les faisceaux à 1064 nm – qu'on appelle faisceau rouge – et à 532 nm – faisceau vert – soient co-alignés. La polarisation en entrée du cristal est contrôlée à l'aide d'une lame demie-onde. Par ailleurs, une autre lame demie-onde et un polariseur, en sortie du



**Figure 2.1** – Vue schématique du banc de test du CELIA. On représente les faisceaux vert et rouge côte à côte pour illustrer les différents usages possibles du banc de test ; ces deux faisceaux sont en réalité co-alignés et ne peuvent pas être utilisés en même temps. La lentille de focalisation du laser sur la cible n'est utilisée qu'avec le laser rouge.

laser, permettent de contrôler l'énergie de l'impulsion laser envoyée sur la cible. Au maximum, l'énergie disponible en sortie de laser est de 16 mJ à 1064 nm, ou 7 mJ à 532 nm.

Comme illustré en Figure 2.1, le faisceau laser est guidé jusqu'à la cible grâce à une série de miroirs. Pour des analyses Raman ou de luminescence, le faisceau vert reste collimaté ; pour effectuer des analyses LIBS, le faisceau rouge est focalisé 1-2 mm sous la surface de l'échantillon à l'aide d'une lentille convergente, pour obtenir un *spot* laser de quelques centaines de microns. Les valeurs d'irradiance atteintes localement sont ainsi supérieures au seuil d'ablation typique pour les matériaux géologiques, permettant de générer le plasma nécessaire aux analyses LIBS. On veille également à ce que l'irradiance obtenue avec le faisceau vert collimaté soit inférieure au seuil d'endommagement des échantillons analysés en Raman ou luminescence.

L'émission d'intérêt – provenant du plasma, de la diffusion Raman ou d'émission de luminescence – est ensuite collectée, et injectée dans un *bundle* de fibres optiques, grâce à une paire de lentilles convergentes. La configuration d'observation diffère légèrement de celle de SuperCam car, dans le cas de SuperCam, l'injection du laser et l'observation sont co-axiales ; dans notre cas, l'observation se fait selon un axe incliné à environ 30° par rapport à la verticale. Pour effectuer des analyses Raman, il est nécessaire de filtrer l'impulsion laser lors de l'observation, pour pouvoir détecter le faible signal diffusé. On introduit donc un filtre *razor edge* à 532 nm entre les deux lentilles de la voie d'observation.

La lumière collectée est apportée jusqu'au spectromètre grâce à un *bundle* de dix-neuf fibres optiques, mesurant chacune 2 m de long et 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les dix-neuf fibres sont disposées en hexagone pour maximiser la couverture de la zone éclairée par la lumière injectée dans la fibre. À l'autre extrémité, elles sont alignées pour l'injection dans le spectromètre.

Les caractéristiques du laser, et configurations expérimentales sont comparées à celles de SuperCam dans la table 2.1.

	Caractéristiques	Banc de test CELIA	SuperCam
	Laser	Nd-YAG	Nd-YAG
	Durée de l'impulsion	5-6 ns	3-4 ns
LIBS	Longueur d'onde	1064 nm	1064 nm
	Taux de répétition	10 Hz	3 Hz
	Taille du spot	~ 500 $\mu\text{m}$	350-500 $\mu\text{m}$
	Énergie déposée	~ 12 mJ	14 mJ
Raman	Longueur d'onde	532 nm	532 nm
	Taux de répétition	10 Hz	10 Hz
	Taille du spot	~ 1 cm	1 cm
	Énergie déposée à 532 nm	~ 2 mJ	9 mJ
	Observation	à ~ 30 °	Alignée avec l'excitation
	Fibre optique	<i>Bundle</i> de 19 fibres 2 m de long	1 fibre 6 m de long
	Champ de vue	1-2 mm	1.4-4.9 mm suivant la distance

**Table 2.1** – Comparaison des caractéristiques des lasers et configurations expérimentales du banc de test du CELIA et de SuperCam

## 2.1.2 Le spectromètre et l'acquisition

### 2.1.2.1 Instrument et caractéristiques spectrales

On s'est doté d'un spectromètre avec une résolution spectrale comparable à celle de SuperCam : autour de 0.1 nm, et permettant d'effectuer des analyses résolues en temps. Il s'agit du modèle Kymera 328i (Andor), équipé d'une caméra intensifiée du modèle iStar CCD 340 (Andor) qui, combinée au *Q-switch* du laser, permet de synchroniser l'acquisition du spectre par rapport au tir laser, et d'amplifier le signal pour augmenter les capacités de détection. Dans notre cas, le réseau, doté de 1200 lignes par millimètre, est blazé à 300 nm.

Pour réduire le bruit, on n'utilise que les lignes de pixels de la caméra éclairées par les dix-neuf fibres du *bundle*, réduisant ainsi la région d'intérêt (ROI) du capteur à 201 lignes sur les 512 lignes de pixels disponibles. Pour chaque orientation du réseau, le détecteur du spectromètre couvre une gamme spectrale de 60 nm, correspondant à 2048 pixels; cependant, le système d'amplification masque les 10 nm les plus externes de chaque côté. La fenêtre spectrale utilisable pour chaque acquisition ne couvre donc qu'une quarantaine de nanomètres. De la même façon, le spectromètre couvre théoriquement la gamme spectrale 200 - 1000 nm, cependant en dessous de 350 et au dessus de 750 nm, le signal est extrêmement faible.

Les caractéristiques du spectromètre sont résumées et comparées à SuperCam dans la table 2.2.

### 2.1.2.2 Acquisition des spectres

**Reconstruction d'un spectre sur une large gamme spectrale** – Le logiciel AndorSolis propose un mode appelé *Step & Glue*, pour acquérir une série de spectres sur des gammes spectrales adjacentes, et les combiner pour obtenir un spectre couvrant la gamme spectrale choisie par l'utilisateur.

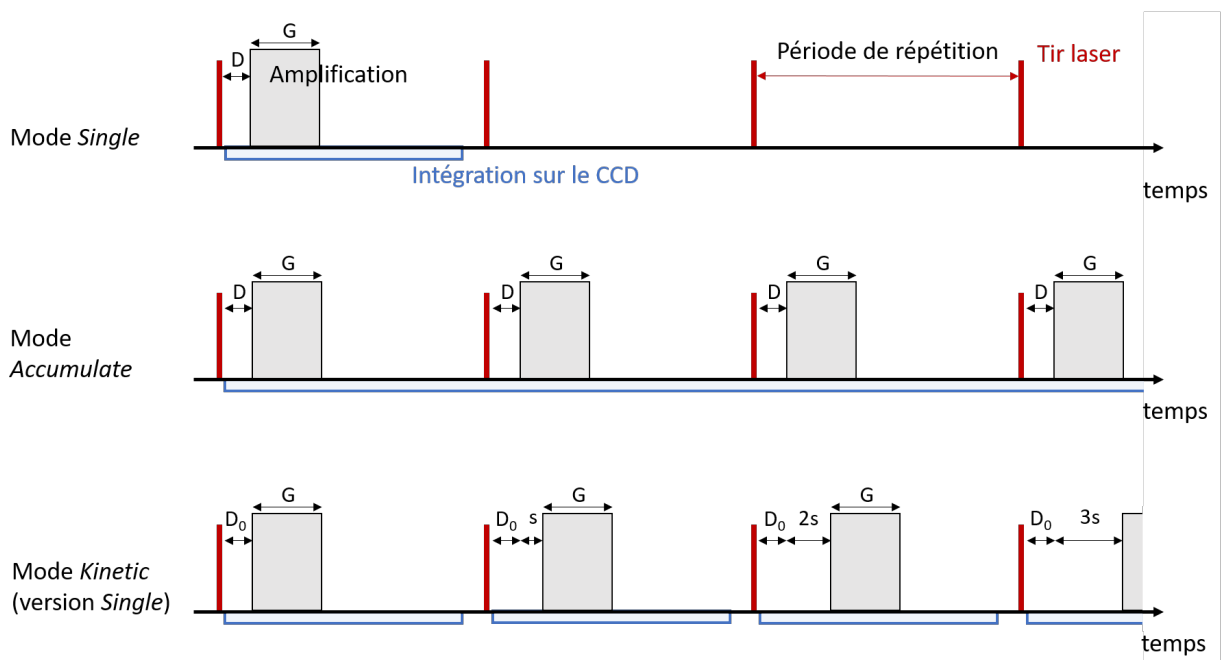
	Banc de test du CELIA	SuperCam (UV & VIO)	SuperCam (VIS)
Spectromètre	Czerny-Turner	Czerny-Turner	Transmission
Gamme(s) spectrale(s)	350-750 nm	243.7-345.0 nm (UV) 379.0-465.0 nm (VIO)	523.0-858.8 nm
Gamme d'une observation	~ 40 nm	Entière	Entière
Résolution spectrale	0.10 nm	0.20 nm	0.3-0.4 nm (10 cm <sup>-1</sup> )

**Table 2.2** – Comparaison du spectromètre avec ceux de SuperCam.

**Paramètres temporels et modes de fonctionnement** – Grâce à la synchronisation de la caméra par rapport au tir laser, les paramètres temporels d'acquisition peuvent être réglés précisément : le délai ( $D$ ) désigne l'intervalle de temps entre le tir laser et le début de l'acquisition,  $G$  désigne la largeur de la fenêtre d'amplification.

En général, on ne se contente pas du signal émis suite à un unique tir laser (mode *Single*, Figure 2.2), mais on accumule le signal sur un nombre  $N$  de tirs,  $N$  allant typiquement de quelques dizaines en LIBS à quelques centaines voire milliers de tirs pour des signaux faibles, comme en spectroscopie Raman ou de luminescence (mode *Accumulate*, illustré au milieu de la Figure 2.2).

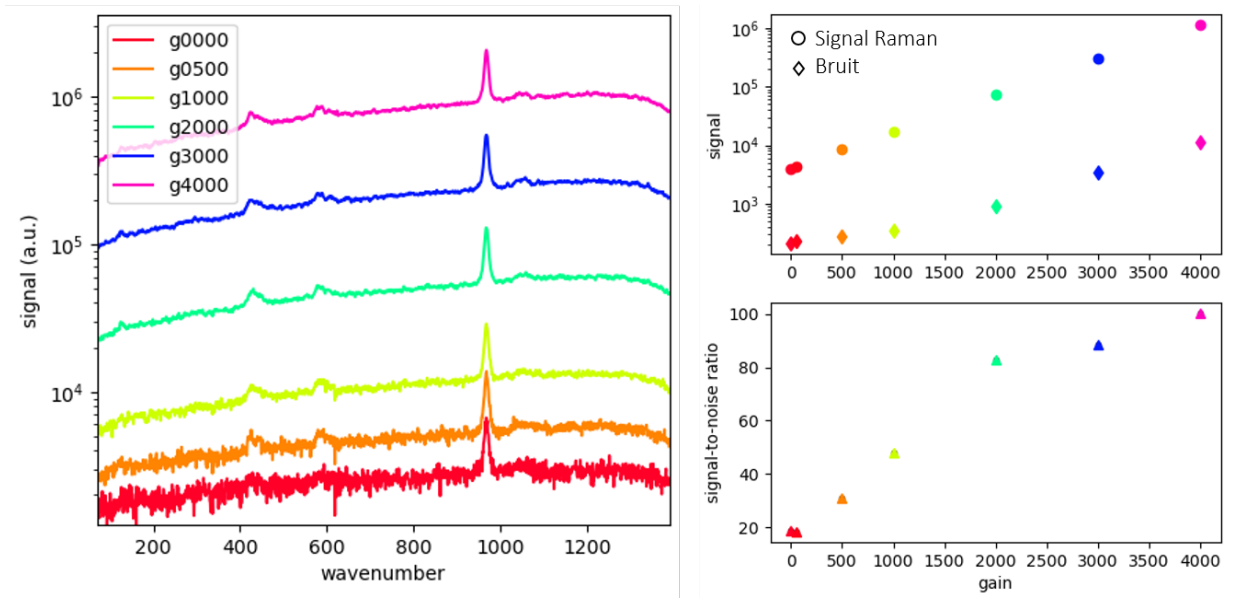
Enfin, on utilise aussi le mode *Kinetic* pour acquérir des séries temporelles : pour observer l'évolution temporelle d'un signal après le tir laser, on acquiert une série de spectres avec des délais  $D$  croissants, pour une gamme spectrale donnée. En général, le temps d'intégration  $G$  reste constant sur la série, mais ce n'est pas obligatoire.



**Figure 2.2** – Chronogramme schématisant les différents modes d'acquisition. En mode *Single*, on acquiert un spectre à partir d'un unique tir laser. En mode *Accumulate*, on acquiert un unique spectre, résultant de la somme des signaux obtenus suite à  $N$  tirs laser. En mode *Kinetic*, on acquiert  $N$  spectres, suite à  $N$  tirs laser (si on n'accumule pas), chaque spectre étant acquis avec une valeur de délai différente – typiquement en incrémentant le délai  $D$  d'un pas  $s$  constant, comme dans le schéma.

**Amplification** – En plus des paramètres temporels, un troisième paramètre d'acquisition peut être adapté aux besoins d'observation : le gain. La figure 2.3 illustre l'évolution du spectre Raman d'un cristal d'apatite de Durango (échantillon présenté dans la partie 2.1.5) pour différentes valeurs de gain. J'utilise le mode  $\nu_1$  de l'ion phosphate, à  $967.5 \text{ cm}^{-1}$ , pour extraire l'intensité du signal Raman ; la valeur du bruit correspond à l'écart-type du fond. On observe que les différents spectres sont homothétiques, avec un rapport signal sur bruit croissant avec le gain. Le signal augmente exponentiellement avec le gain.

Cette fonctionnalité s'appuie sur un intensificateur, placé avant le détecteur. Dans celui-ci, une photocathode émet un électron par photon reçu ; ces électrons sont ensuite amplifiés, comme dans un photomultiplicateur classique. Les électrons sont ensuite convertis en photons sur un écran de phosphore, et ces photons atteignent le capteur CCD.



**Figure 2.3** – Observation de l'effet du gain sur l'intensité observée à partir de spectres Raman de l'apatite de Durango ( $D = 0 \text{ ns} - G = 50 \text{ ns}$  – accumulation de 200 tirs laser). À gauche, les spectres obtenus pour différentes valeurs de gain ; l'axe des abscisses correspond au décalage Raman en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique. À droite, l'évolution des différents signaux en fonction du gain. En haut, l'intensité du mode  $\nu_1$  de l'ion phosphate (ronds) et le bruit (losanges). En bas, le rapport signal sur bruit du mode  $\nu_1$  de l'ion phosphate (triangles).

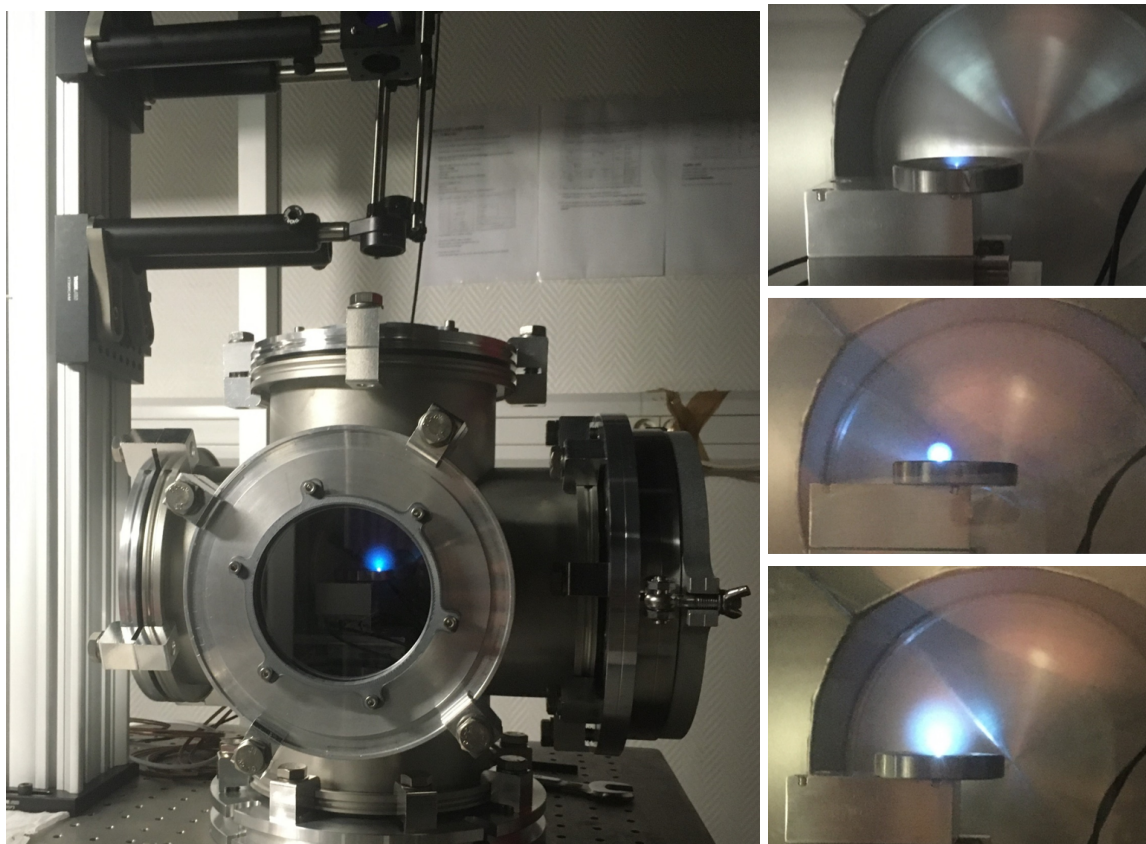
### 2.1.3 Contrôle des conditions d'analyse

Pour régler le banc de test, on réduit l'énergie laser grâce à l'ensemble lame demie-onde/polariseur décrit en section 2.1.1, de manière à créer un petit plasma sur l'échantillon. Dans ces conditions, le seuil d'ablation n'est atteint que lorsque la surface de l'échantillon est précisément dans le plan de focalisation de la lentille, ce qui nous permet de régler la distance lentille-échantillon. On règle ensuite la voie d'observation par rétro-propagation de lumière et superposition à ce petit plasma.

L'ablation laser étant localement destructrice par définition, il est nécessaire de pouvoir déplacer horizontalement l'échantillon, pour changer le point d'analyse et travailler avec une surface intacte. On utilise donc une paire de platines de translation placées dans le plan horizontal, et contrôlées à distance pour déplacer l'échantillon sous le faisceau laser.

### 2.1.4 Gestion des conditions atmosphériques

Pour pouvoir travailler dans des conditions proches de celles de SuperCam sur Mars, ou plus généralement, étudier l'influence de certains paramètres environnementaux – pression atmosphérique et composition du gaz ambiant, principalement – sur les signaux collectés par SuperCam, nous nous sommes équipés d'une enceinte à vide (Figure 2.4).



**Figure 2.4** – Ablation d'un palet d'acier dans l'enceinte martienne du CELIA à différentes valeurs de pression. À gauche, la pression dans la chambre est de 7 mbar. Sur la droite, on observe le plasma de moins en moins confiné quand la pression diminue (de haut en bas : 1 bar, ~ 100 mbar et ~ 0.4 mbar)

L'enceinte consiste en une croix à six voies en acier inoxydable, d'un volume de 316L (276 mm de longueur). La partie supérieure de la chambre est constituée d'un hublot de cinq pouces de diamètres (12,7 cm) et 10 mm d'épaisseur en silice fondue UV. La chambre est également équipée d'un deuxième hublot, sur une face latérale, pour permettre l'observation d'un échantillon ou d'un plasma dans d'autres configurations. À l'intérieur de la chambre, on place l'échantillon sur une paire de platines de translation linéaire, piézoélectriques et fonctionnant en atmosphère raréfiée, avec une course de 27 mm chacune (AG-LS25-27V6, Agilis). Les platines sont contrôlées à l'aide du *driver* dédié et d'un instrument virtuel développé sous LabVIEW. Elles permettent de translater l'échantillon dans le plan horizontal pour changer de point d'analyse. L'enceinte est connectée à une pompe à vide (IDP-7, Agilent) et à une sonde de pression (PCG-750, Agilent). Une fois l'enceinte vidée d'air, typiquement jusqu'à une pression de  $2 \times 10^{-2}$  mbars, on la remplit (jusqu'à 6-7 mbar) d'un mélange de gaz simulant l'atmosphère martienne fourni par Air Liquide et composé principalement de  $CO_2$  (> 95 %), avec des traces d'Ar (1,6%) et de  $N_2$  (2,7%).

Un robinet directement ouvert sur l'extérieur de la chambre permet de la remplir d'air pour revenir aux conditions ambiantes.

### 2.1.5 Exemples de spectres

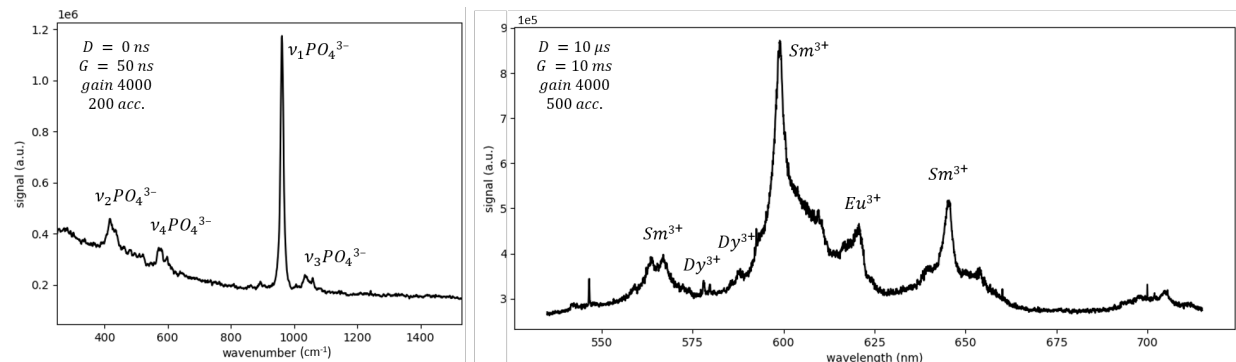
Ce banc de test permet donc d'analyser différents échantillons en LIBS, Raman ou luminescence, dans différentes conditions atmosphériques, et notamment des conditions atmosphériques martiennes simulées. Suivant les besoins expérimentaux, on peut choisir pour certaines études d'utiliser des échantillons "faciles" – comme des macro-cristaux, ou des échantillons de synthèse, suivant les cas –, pour permettre de se concentrer sur des paramètres environnementaux ou d'acquisition. Il est ensuite intéressant d'essayer de se rapprocher des conditions d'analyses de SuperCam, en utilisant des échantillons naturels, des roches, etc.

Je présente ici quelques échantillons d'intérêts, et des exemples de spectres acquis avec le banc de test du CELIA.

#### Utilisation de la résolution temporelle pour séparer les signatures Raman et de luminescence de l'apatite de Durango

L'apatite est un phosphate de calcium de formule chimique  $Ca_5(PO_4)_3(Cl, F, OH)$ . Son spectre Raman est relativement facile à observer et très caractéristique. Par ailleurs, il est fréquent que des ions soient insérés dans la structure cristalline ; en particulier, des terres rares sont fréquemment détectables grâce à l'émission de signatures de luminescence caractéristiques [ex. FAU et al. 2021 ; GAFT et al. 2015]. Pour intéressantes qu'elles soient, les émissions de luminescence associées aux terres rares peuvent compliquer l'observation du signal Raman ; on utilise donc la résolution temporelle pour observer séparément ces différents signaux, avec des fenêtres temporelles adaptées [ex. BEYSSAC 2020].

En Figure 2.5, on présente des spectres Raman et de luminescence acquis sur un cristal d'apatite de Durango au CELIA. Ces spectres reproduisent très bien des observations précédentes sur ce genre de cristaux [ex. FAU et al. 2021]. On observe les quatre modes Raman principaux de l'ion phosphate, ainsi que les signatures de luminescence des ions  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  et  $Dy^{3+}$ .



**Figure 2.5** – Spectres Raman et de luminescence résolus en temps d'un cristal d'apatite de Durango, excités à 532 nm. Le spectre Raman, à gauche, a été acquis avec un délai  $D = 0$  ns, un temps d'intégration  $G = 50$  ns, un gain de 4000 et en accumulant le signal sur 200 tirs laser. Pour le spectre de luminescence, à droite, on a utilisé les paramètres suivants :  $D = 10 \mu s$ ,  $G = 10$  ms, gain 4000, 500 accumulations, et la fonction *Step & Glue*, pour couvrir la gamme spectrale 535 - 715 nm.

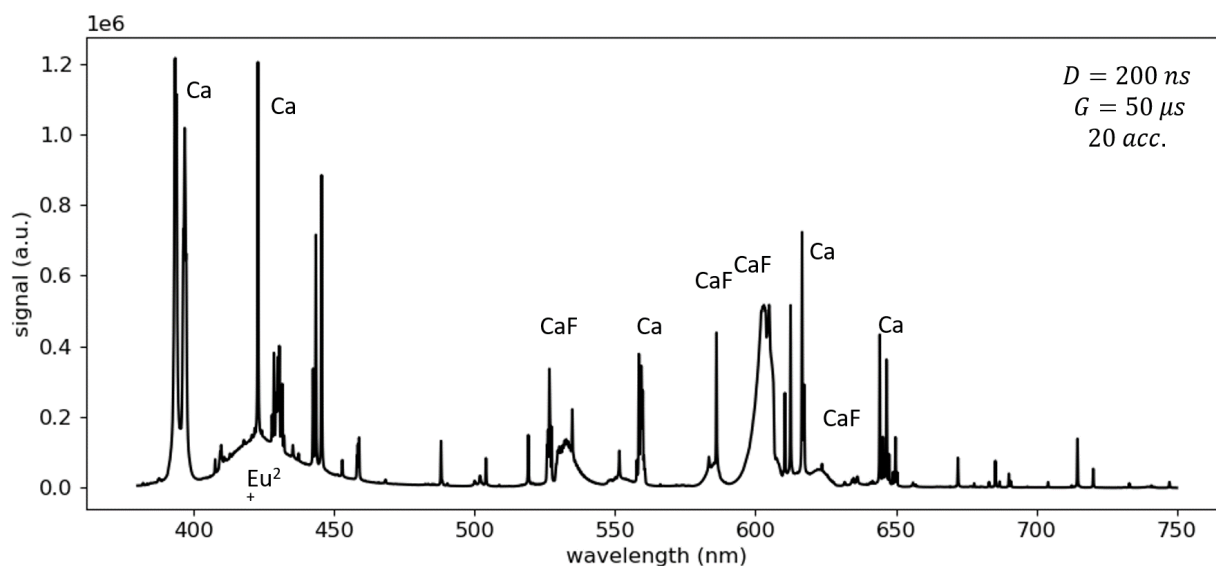
Notons qu'on dispose d'une cible d'apatite parmi les cibles de calibration de SuperCam embarquées à bord du rover ; on l'utilise volontiers pour les tests de caractérisation du Raman de SuperCam, bien que cette cible ait été choisie et optimisée pour la calibration de la LIBS.

Dans le contexte martien, il est intéressant de travailler avec l'apatite car c'est un minéral qui a été identifié sur Mars à plusieurs reprises, notamment dans les données LIBS de ChemCam et SuperCam. En particulier, l'apatite est détectable grâce aux signatures spectrales des molécules de CaF et CaCl [FORNI et al. 2015], qui peuvent se former au sein du plasma quand des atomes de calcium et fluor ou chlore sont présents, comme suite à l'ablation de fluoro- ou chloroapatite. Puisque ces signatures sont détectées sur Mars, il est également intéressant d'étudier d'autres échantillons présentant de telles émissions, d'autant plus que l'apatite est un cristal fragile qui ne supporte pas toujours bien un grand nombre de tirs laser.

### LIBS en conditions atmosphériques martiennes, *focus* sur l'émission de CaF dans un échantillon de fluorite

La fluorite est un minéral de formule chimique  $CaF_2$ , et par conséquent, l'échantillon idéal pour observer les émissions de la molécule de CaF. On travaille avec un échantillon synthétique, dopé en  $Eu^{2+}$ , dont la luminescence n'est pas excitée à 532 nm, mais présente une bande intense et caractéristique autour de 400-420 nm.

La Figure 2.6 montre un spectre LIBS obtenu à partir d'un cristal de fluorite en conditions atmosphériques martiennes. Le spectre est largement dominé par les raies d'émissions du calcium, ainsi que les bandes moléculaires du CaF, autour de 535, 585, 600 et 625 nm [GAFT et al. 2019, 2005]. Dans les spectres martiens obtenus jusqu'ici par ChemCam et SuperCam, on observe la bande centrée vers 600 nm [FORNI et al. 2015 ; VOGT et al. 2020].



**Figure 2.6** – Spectres LIBS d'un cristal de fluorite ( $D = 200$  ns –  $D = 50\mu s$  – 20 tirs laser – Step & Glue sur l'intervalle 380-750 nm) en conditions atmosphériques martiennes simulées (7 mbar de  $CO_2$ ).

Il est intéressant de noter qu'on observe également une bande d'émission entre 400 et 450 nm, visible sous les raies d'émissions LIBS dans la Figure 2.6. Cette bande correspond à la luminescence de l'ion  $Eu^{2+}$ , excitée dans le cristal par les émissions du plasma d'ablation. On parle de luminescence induite par plasma (GAFT et al. 2011) et étudiera ce phénomène en détail dans la section 2.2.



### Discussion sur ce banc de test

Ce banc de test nous permet donc d'acquérir des spectres LIBS en conditions atmosphériques martiennes simulées, ainsi que des spectres Raman et de luminescence avec un champ de vue millimétrique comparable à celui de SuperCam. Notons que pour des acquisitions en série de spectres SuperCam, les bancs de test du LANL et de l'IRAP sont plus adaptés. En effet, ils sont constitués à partir des modèles de qualification de SuperCam, et sont donc similaires à l'instrument de vol, assurant des conditions et paramètres d'observation représentatifs de ce qui est fait sur Mars. Par ailleurs, la procédure d'ajustement de la focalisation du laser à l'épaisseur de l'échantillon n'a pas été optimisée pour permettre de changer efficacement de cible avec le banc de test du CELIA. En revanche, la grande adaptabilité de ce banc de test le rend parfaitement adapté à l'étude de l'influence de différents paramètres physiques ou d'acquisition, en s'éloignant momentanément des conditions d'analyses de SuperCam. Le banc de test du CELIA est donc très complémentaire avec les autres bancs de test LIBS et Raman SuperCam.

## 2.2 Diversité des signaux accessibles en LIBS résolue en temps

Dans cette partie, on se concentre sur les analyses LIBS, et on étudie en particulier les perspectives offertes par la résolution temporelle, appliquée aux émissions associées au plasma d'ablation.

À cause des conditions extrêmes – de température et de densité, en particulier – qui caractérisent les premiers instants de la vie d'un plasma d'ablation, il s'agit d'un système thermodynamique transitoire, dont les variations temporelles sont à la fois extrêmement rapides et significatives. Cibler des instants spécifiques de cette évolution, grâce à la résolution temporelle, permet donc d'observer séparément des signaux correspondant à différents stades de l'évolution du plasma, et possiblement porteurs d'informations différentes. De plus, en variant les paramètres temporels d'acquisition, M. Gaft et al. ont observé pour la première fois des émissions de luminescence induite par le plasma d'ablation LIBS [GAFT et al. 2011]. Ces émissions, appelées PIL pour *plasma-induced luminescence*, constituent une mine d'informations tant physiques – témoignant d'interactions entre le plasma et l'échantillon –, que chimiques, puisque, dans certaines structures cristallines, la luminescence peut révéler des traces et défauts indétectables en LIBS.

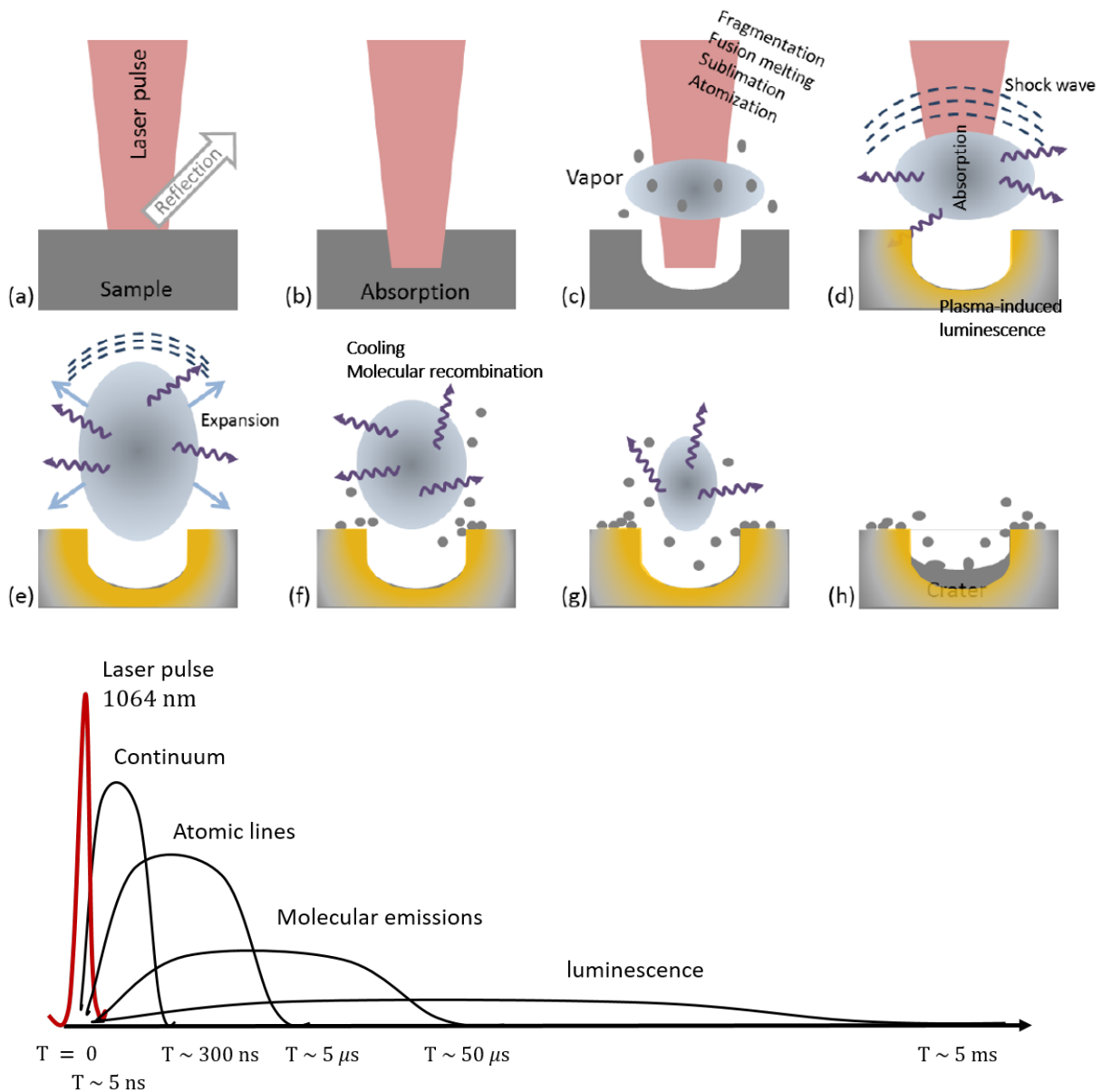
Dans cette partie, j'explore les possibilités offertes par la LIBS résolue en temps et la luminescence induite par plasma. Dans un premier temps (partie 2.2.1), je fais le point sur la physique du plasma d'ablation, ses interactions avec le laser et ses émissions. Je présente également l'état de l'art concernant la luminescence induite par plasma. Ensuite (partie 2.2.2), j'utilise la grande adaptabilité de notre banc de test pour varier les géométries d'excitation et d'observation de la PIL. En particulier, j'ajoute un filtrage spatial au filtrage temporel pour explorer les interactions et signaux accessibles. Finalement (partie 2.2.3), je me rapproche des conditions SuperCam et étudie la faisabilité de la PIL en conditions atmosphériques martiennes.

### 2.2.1 LIBS résolue en temps et luminescence induite par plasma : état des lieux et limites

#### 2.2.1.1 Évolution temporelle d'un plasma d'ablation et de ses émissions

Un plasma d'ablation est un système thermodynamique transitoire caractérisé par une évolution spatio-temporelle très complexe. La physique de l'ablation, de l'expansion et de la dés-excitation du plasma a été étudiée en détails depuis plusieurs décennies (par exemple DE GIACOMO et al. 2014, 2012; DE

GIACOMO et HERMANN 2017; HERMANN et al. 2015; WEN et al. 2007). Les différentes interactions et émissions correspondantes sont illustrées en Figure 2.7.



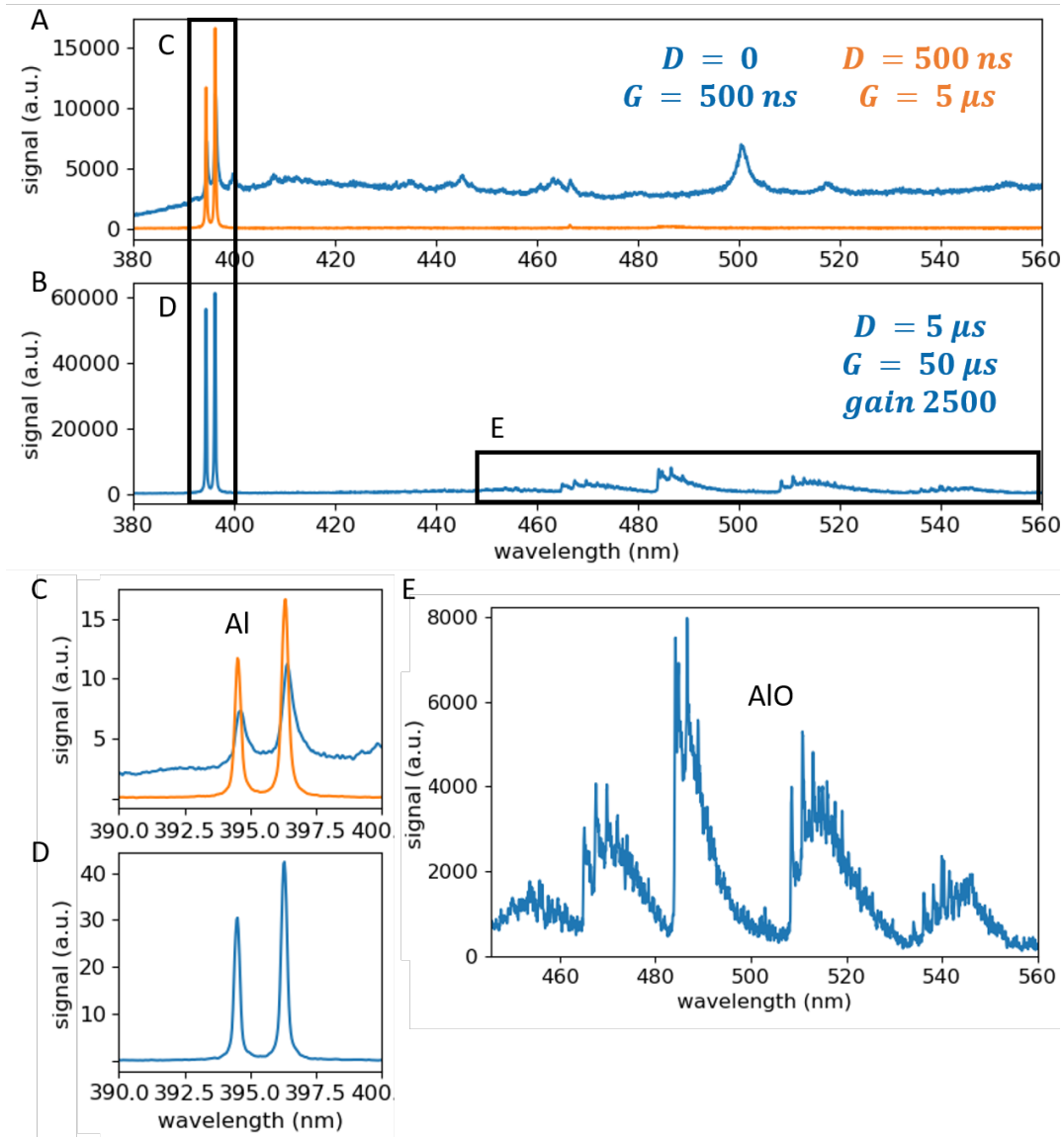
**Figure 2.7** – Synthèse des interactions entre l’impulsion laser, la cible, le plasma et le milieu ambiant (en haut, modifié à partir de RAMMELKAMP 2019) et de la succession d’émissions correspondante (en bas).

L’impulsion laser peut être partiellement réfléchiée; l’énergie absorbée par la cible donne lieu à un échauffement, suivi de l’ablation, la vaporisation et l’ionisation de quelques dixièmes de micro-grammes de matière [IDA 1990]. Quand l’impulsion laser dure quelques nanosecondes ou plus, comme dans les cas de SuperCam et de notre banc de test, la matière vaporisée dans les premiers instants du tir laser est ensuite excitée par le laser, sur la fin de l’impulsion. On observe alors des phénomènes de photo-ionisation et d’accélération des électrons, via le processus de *Bremsstrahlung* inverse, donnant lieu à une augmentation

rapide de la densité électronique dans le plasma. Le plasma devient alors opaque : l'impulsion laser est absorbée par le plasma avant d'atteindre la surface de l'échantillon ; c'est le phénomène de *shielding*. Les interactions entre le laser et l'échantillon sont donc interrompues au profit des interactions laser - plasma, ce qui contribue encore à l'augmentation de la température et de la densité du plasma, accentuant d'avantage le *shielding*, et ce, jusqu'à la fin de l'impulsion laser.

En parallèle, dès la création du plasma, celui-ci est caractérisé par une densité et une température de plusieurs ordres de grandeur plus élevées que celles du gaz ambiant – dans les premiers instants, la densité électronique peut atteindre  $10^{22} \text{cm}^{-3}$  et la température  $10^5 \text{K}$  [DE GIACOMO et HERMANN 2017]. Par conséquent, le plasma commence immédiatement à s'étendre dans le milieu environnant ; en parallèle, les interactions *free-free* – entre électrons libres (*Bremsstrahlung*) –, puis *free-bound* (recombinaisons radiatives) dominent pendant les premiers instants de l'expansion du plasma. Le spectre du plasma est alors caractérisé par une émission continue dans l'UV et le visible, couramment appelée *continuum*. La densité électronique et la température du plasma diminuent rapidement au cours de l'expansion ; pour  $n_e \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , les processus d'excitation/dés-excitation remplacent les phénomènes d'ionisation et recombinaison radiative. Cela se traduit dans le spectre d'émission du plasma par l'apparition de raies d'émissions caractéristiques des ions et neutres présents dans le plasma. Au terme de l'expansion du plasma, il est à l'équilibre avec le gaz ambiant, et généralement confiné à l'intérieur de la surface d'interaction entre le plasma et l'atmosphère. En fonction des conditions atmosphériques – nature du gaz et pression –, différents phénomènes peuvent avoir lieu et impacter l'efficacité du confinement du plasma, comme des échanges d'énergie, la compression ou l'ionisation du gaz ambiant, ... Alors que les température et densité électroniques décroissent, la contribution des collisions entre particules lourdes (ions et atomes) devient progressivement significative par rapport aux collisions électroniques [ibid.]. On observe un nouveau type de signatures dans les spectres : des bandes moléculaires révélant les processus de recombinaisons moléculaires dans le plasma [GAFT et al. 2014].

Utiliser des paramètres temporels différents permet donc d'observer plus spécifiquement le continuum (directement après le tir laser), les raies atomiques ( $D \sim 200 \text{ ns}$  et  $G \sim 5 - 10 \mu\text{s}$ ) ou les bandes moléculaires ( $D \sim 2 \mu\text{s}$  et  $G \sim 50 \mu\text{s}$ ), comme illustré en Figure 2.8. Par ailleurs, M. Gaft a montré que des délais et temps d'intégration encore plus longs (typiquement  $D \geq 100 \mu\text{s}$  et  $G \sim 10 \text{ ms}$ ) permettaient dans certains cas d'observer des émissions de luminescence induite par plasma dans l'échantillon [GAFT et al. 2011].

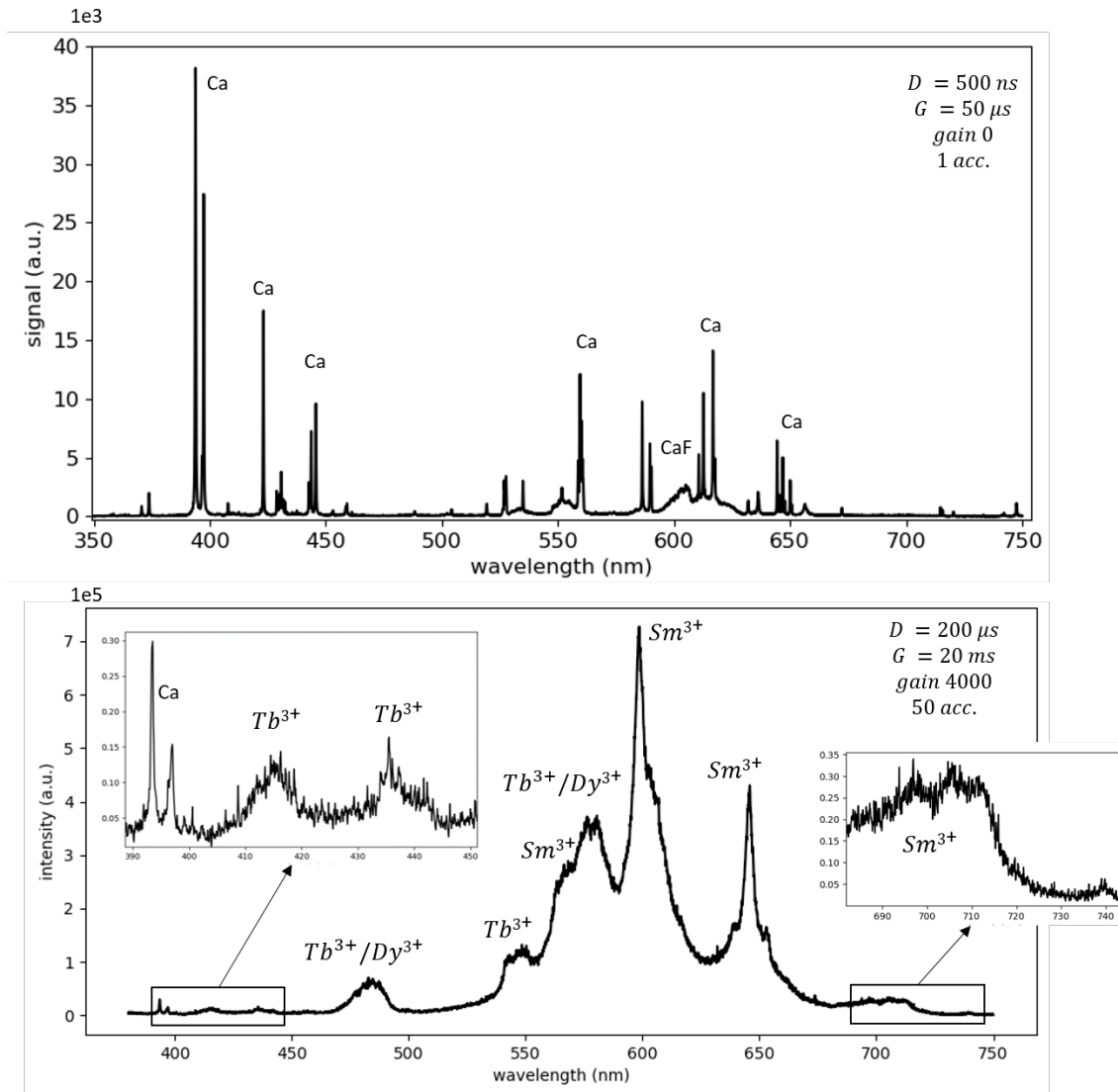


**Figure 2.8** – Spectres LIBS résolus en temps : évolution des émissions d'un plasma obtenu par ablation d'un cristal de saphir. (A) Continuum ( $D = 0 - G = 0.5\mu s$ , spectre bleu) et spectre LIBS ( $D = 0.5\mu s - G = 5\mu s$ , spectre orange) ; (B, E) Émissions moléculaires du AIO ( $D = 5\mu s - G = 50\mu s - \text{gain } 2500$ ). (C, D) Zooms sur le doublet d'Al I ; (E) Zoom sur les émissions d'AIO.

### 2.2.1.2 Luminescence induite par plasma – état de l'art, usage et limites

Des émissions de luminescence excitées par un plasma d'ablation avaient d'abord été observées, à partir de plasmas induits dans l'air pour appliquer des traitements de surface [MASSINES et al. 1997 ; TEYSSEDE et al. 1996]. L'expression *plasma-induced luminescence* (PIL) semble dater de ces premières études. Par la suite, M. Gaft est le premier à avoir associé cette luminescence induite par plasma à la LIBS [GAFT et al. 2011]. Il a ensuite mis en évidence la complémentarité des spectres LIBS et PIL : non seulement, ils peuvent être observés l'un après l'autre à partir d'un unique plasma d'ablation, mais, alors

que le spectre LIBS montre les éléments majeurs présents dans l'échantillon – ainsi que potentiellement quelques mineurs – la PIL révèle des éléments présents sous forme de traces dans la maille cristalline. Dans le cas de l'apatite, par exemple (Figure 2.9), les raies d'émissions atomiques ne révèlent en général que le calcium, et éventuellement de l'hydrogène, ne permettant pas une identification certaine du minéral. Grâce aux bandes moléculaires CaF et CaCl, on peut ensuite identifier l'apatite et différencier fluoro- et chloroapatite. Enfin, la PIL permet de détecter des terres rares présentes dans la matrice, telles que le  $Sm^{3+}$ , l' $Eu^{3+}$  ou encore le  $Dy^{3+}$  [GAFT et al. 2019 ; ROMPPANEN et al. 2021].



**Figure 2.9** – Spectres LIBS (en haut ;  $D = 0.5\mu\text{s}$  –  $G = 50\mu\text{s}$ ) et PIL (en bas ;  $D = 200\mu\text{s}$  –  $G = 20\text{ms}$  – gain 4000 – 50 acc.) de l'apatite de Durango. Le doublet du Ca I vers 395 nm est encore visible, malgré le long délai utilisé. Les signatures des ions  $Sm^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  sont clairement visibles [ROMPPANEN et al. 2021].

Malgré cette complémentarité avec la LIBS, et l'élégance de cette combinaison, la spectroscopie PIL ne semble pas encore avoir été très largement adoptée par la communauté scientifique – ni du côté LIBS, ni

du côté luminescence. La luminescence induite par un plasma généré dans l'air a été proposée [VELTRI et al. 2017], et utilisée pour étudier le vieillissement de pigments [BARBERIO et al. 2019]. Une étude récente a également montré que l'analyse de spectres LIBS et PIL combinés dans le cadre de cartographie d'échantillons peut être intéressante : bien que les données PIL soient parfois difficiles à interpréter, la combinaison avec la LIBS est très riche, et en particulier, la co-localisation des analyses fournit des clés pour l'interprétation [NARDECCHIA et al. 2022b].

Différentes limitations contribuent probablement à la lente croissance de la spectroscopie PIL.

En premier lieu, la PIL permet d'exciter simultanément un grand nombre de centres luminescents dans une maille cristalline. Cela peut être vu comme un avantage, puisqu'on a ainsi accès à davantage d'informations qu'avec une excitation monochromatique, par exemple. Cependant, les signatures en résultant sont souvent superposées, et le spectre d'émission très complexe, ce qui rend l'identification des centres luminescents difficile.

De plus, la LIBS et la PIL mettent en œuvre des processus physiques complexes – ablation, expansion, absorption, émissions, etc. – et un grand nombre de paramètres sont potentiellement impliqués dans l'excitation de la PIL. Comme décrit dans la partie précédente, le plasma d'ablation présente des températures de plusieurs dizaines de milliers de degrés, des densités électroniques allant jusqu'à  $10^{22} \text{cm}^{-3}$ , ainsi que des émissions de particules couvrant de larges gammes d'énergie. Or, la luminescence peut être excitée par des hautes températures (thermoluminescence), des électrons (cathodoluminescence), des rayonnements électromagnétiques (photoluminescence), etc. [ex. GAFT et al. 2015]. Dans le cas de la PIL, ces différents éléments pourraient contribuer à l'excitation de luminescence dans l'échantillon par le plasma. La complexité de ces processus contribue possiblement à freiner les études impliquant de la luminescence induite par plasma.

Par ailleurs, la PIL, comme la LIBS, repose généralement sur l'ablation de l'échantillon d'intérêt. Dans le cas d'échantillons précieux, rares ou fragiles, les dégâts causés à l'échantillon peuvent être nuisibles – à la préservation de l'échantillon, ou au succès des observations. Au cours des nombreux tirs lasers parfois nécessaires à l'observation de la PIL, il arrive que le plasma s'enfonce progressivement dans le cratère d'ablation, sous la surface de l'échantillon ; cela rend le plasma instable, et dans certains cas, peut entraîner le fractionnement de l'échantillon, comme cela m'est arrivé lors d'études PIL sur un cristal d'apatite de Durango.

Finalement, tous les bancs de test LIBS ne sont pas équipés pour la résolution temporelle, nécessaire à la discrimination des émissions du plasma et de la luminescence induite dans l'échantillon.

Dans la suite, je propose de nouvelles configurations d'excitation et d'observation de la luminescence induite par plasma, qui pourraient contribuer à contrer ces différents freins.

### 2.2.2 De nouvelles configurations pour observer la luminescence par plasma, et de nouvelles perspectives

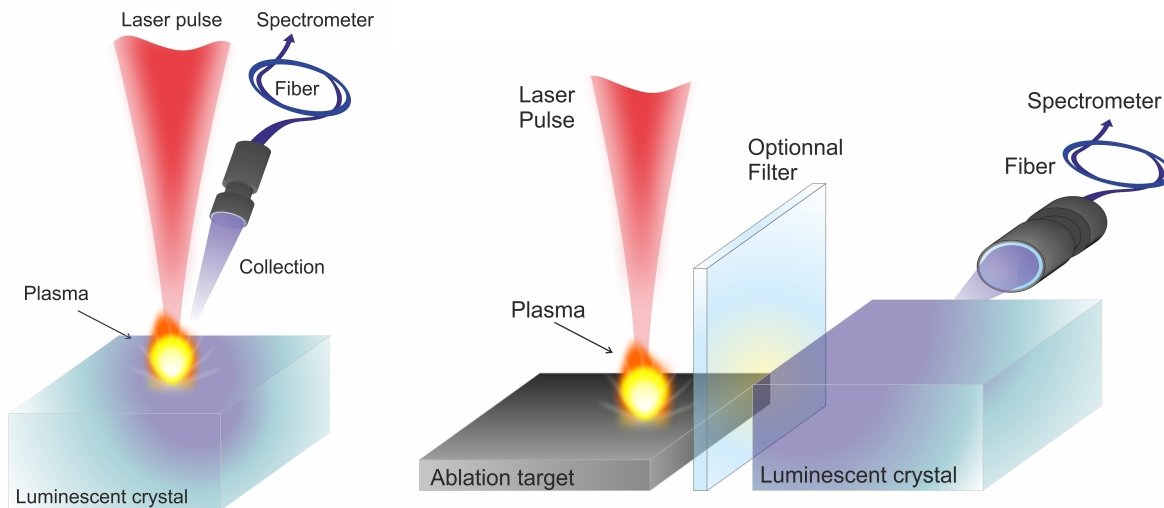
Pour élargir les perspectives d'utilisation de la PIL, et mieux comprendre ses mécanismes d'excitation, on tire parti de l'indépendance des voies d'excitation et d'observation du banc de test du CELIA, et on pousse cette séparation un pas plus loin : au lieu d'ablater directement l'échantillon luminescent, on utilise deux échantillons différents pour, d'une part, l'ablation et la génération du plasma, et d'autre part, la luminescence. Spécifiquement, dans cette partie, je présente deux configurations alternatives pour des observations de luminescence induite par plasma en laboratoire. Ces deux configurations et les perspectives associées pour la compréhension et l'utilisation de la PIL ont fait l'objet d'un article intitulé *Extending*

*the potential of plasma-induced luminescence spectroscopy* et publié dans *Spectrochimica Acta : Part B* en janvier 2021 [CLAVÉ et al. 2021].

Pour les analyses présentées dans l'ensemble de cette section, on travaille avec une configuration du banc de test du CELIA légèrement modifiée par rapport à ce qui est présenté en section 2.1, en dehors de la chambre climatique, pour plus de flexibilité. Les équipements et protocoles d'observation ne changent pas.

### 2.2.2.1 Séparer l'ablation de la luminescence, le *side PIL*

Dans un premier temps, on place l'échantillon à ablater directement à côté du cristal dans lequel on souhaite observer la luminescence. Cette configuration, appelée *side PIL*, est illustrée dans la Figure 2.10 (à droite) et présente plusieurs intérêts. Elle permet de ne pas abîmer un cristal possiblement fragile, et d'améliorer la stabilité du plasma en choisissant un échantillon résistant pour l'ablation. De plus, on peut également changer le matériau ablaté pour faire varier la composition, et donc le spectre d'émission du plasma. Enfin, cette configuration offre la possibilité d'insérer un filtre optique entre le plasma et le cristal luminescent, permettant ainsi de restreindre la gamme spectrale des émissions mises en jeu pour l'excitation de la PIL.



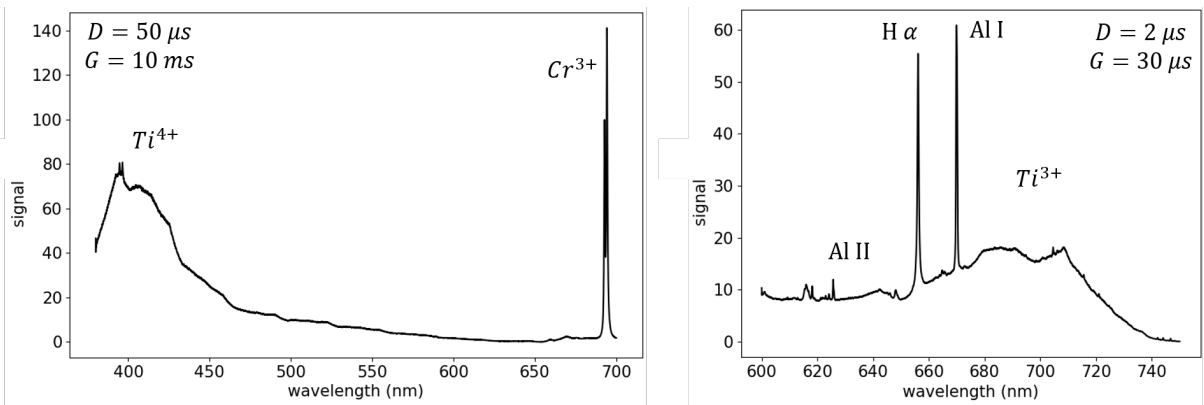
**Figure 2.10** – Comparaison des configurations PIL classique (à gauche) et *side PIL* (à droite). En général, la luminescence est observée directement dans l'échantillon ablaté, en utilisant la même voie que pour observer le plasma. En *side PIL*, l'ablation est séparée de la luminescence, et la voie d'observation est orientée spécifiquement pour observer la PIL dans le cristal luminescent. La configuration *side PIL* permet également d'insérer un filtre optique entre le plasma et le cristal pour sélectionner la gamme spectrale d'excitation de la PIL. Figures extraites de CLAVÉ et al. 2021.

**Pour référence : PIL dans un cristal de titane-saphir (TiSa)** – Pour cette étude, j'ai principalement utilisé un cristal de saphir, dopé en titane et couramment appelé TiSa. Ce type de cristaux est classiquement utilisé comme milieu amplificateur dans des lasers. J'utilise cet échantillon dans plusieurs études, notamment associées à la PIL, car il possède une surface régulière, ainsi qu'une dureté suffisante pour supporter des centaines de tirs laser sans que les conditions d'ablation ne varient trop. Il fournit donc des conditions de test répétables.

Le titane dans cet échantillon s'insère dans la matrice cristalline sous deux formes ionisées : le  $Ti^{3+}$  et le  $Ti^{4+}$ , qui émettent des signatures de luminescence très bien caractérisées, en particulier dans ALOMBERT-GOGET et al. 2016. Le  $Ti^{3+}$  est excité entre 450 et 600 nm, et son émission consiste en une large bande entre 650 et 900 nm, de courte durée de vie, de l'ordre de la microseconde. L'émission du  $Ti^{4+}$  est caractérisée par une bande large centrée autour de 420 nm, d'une durée de vie de quelques dizaines de microsecondes, et dont l'absorption se situe entre 200 et 280 nm.

Notre cristal de TiSa contient également des traces de chrome, sous la forme  $Cr^{3+}$ . Cet ion possède une signature de luminescence caractéristique, sous la forme d'un doublet d'émission vers 693 nm, associé à deux bandes d'absorption : de 370 à 450 nm et entre 500 et 600 nm [ibid.]. La décroissance de cette signature est significativement plus longue que celles des ions  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$ , étant de l'ordre de la milliseconde.

Je présente en Figure 2.11 des spectres PIL obtenus à partir de ce cristal, en configuration classique (schéma de gauche dans la Figure 2.10). On observe les émissions caractéristiques des trois ions décrits ci-dessus, bien que l'émission du  $Ti^{3+}$  soit superposée à des raies d'émissions atomiques d'aluminium et d'hydrogène.

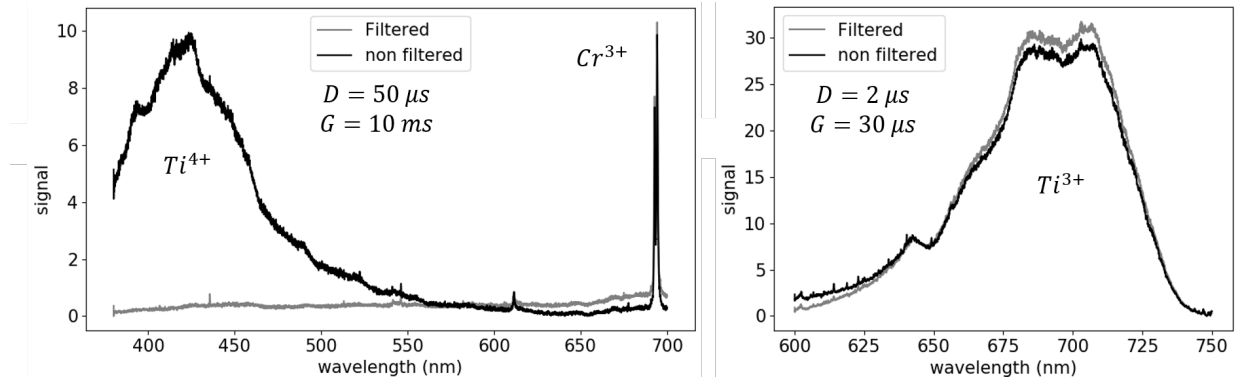


**Figure 2.11** – Spectres PIL obtenus à partir du cristal de TiSa. À gauche, les signatures associées aux ions  $Ti^{4+}$  et  $Cr^{3+}$  ( $D = 50 \mu s$  –  $G = 10 ms$  – gain 3000 – 500 acc.) À droite, la signature associée à l'ion  $Ti^{3+}$  et quelques raies d'émissions LIBS ( $D = 2 \mu s$  –  $G = 30 \mu s$  – gain 2000 – 100 acc.). Figure extraite de CLAVÉ et al. 2021.

**Side PIL appliquée au TiSa, ablation d'un palet d'acier** – En configuration *side PIL*, je place le cristal de TiSa à côté d'un palet d'acier, sur lequel le laser infra-rouge est focalisé, pour générer le plasma d'ablation, comme illustré dans la Figure 2.10. La distance entre le plasma et le cristal est autour de 7 mm. On dispose d'un filtre passe-haut coupant à 300 nm. On compare en Figure 2.12, les spectres obtenus avec et sans filtre entre le plasma et le cristal (les spectres gris et noir, respectivement). Les paramètres temporels utilisés sont les mêmes que pour les spectres de la Figure 2.11. En comparant ces deux figures, on observe que les spectres PIL obtenus en configuration classique ou *side PIL* sans filtre sont très similaires. Dans les deux cas, on observe les signatures des trois ions d'intérêt présents dans le cristal, ce qui montre que l'excitation de la luminescence se fait dans un rayon de plusieurs millimètres autour du point d'ablation. De plus, le spectre *side PIL* ne présente pas de raie d'émission LIBS superposée à la signature de  $Ti^{3+}$  (Figure 2.12), contrairement à ce qui est observé en PIL (Figure 2.11). En effet, en configuration *side PIL*, le plasma n'est pas visible dans le champ de vue de la fibre optique : on ajoute donc un filtrage spatial au filtrage temporel, qui ne suffit pas à séparer les émissions de luminescence à courte durée de vie – comme le  $Ti^{3+}$  – des émissions du plasma. Notons que des phénomènes de



réflexion, réfraction et diffusion sur les faces du cristal peuvent tout de même conduire à l'observation de certaines émissions du plasma dans les spectres *side PIL* dans certains cas, malgré ce filtrage.



**Figure 2.12** – Spectres obtenus à partir du cristal de TiSa, en configuration *side PIL*, en ablatant un palet d’acier. Les spectres noirs ont été obtenus sans filtre ; les spectres gris avec un filtre passe-haut à 300 nm entre le plasma et le cristal de TiSa. À gauche, les signatures associées aux ions  $Ti^{4+}$  et  $Cr^{3+}$  ( $D = 50 \mu s$  –  $G = 10 ms$  – gain 4000 – 500 acc.) À droite, la signature de l’ion  $Ti^{3+}$  ( $D = 2 \mu s$  –  $G = 30 \mu s$  – gain 4000 – 100 acc.). Figure extraite de CLAVÉ et al. 2021.

Comparant les spectres obtenus en *side PIL* avec et sans filtre (Figure 2.12, courbes noire et grise, respectivement), on observe que, comme attendu, les deux signatures excitées au dessus de 300 nm – i.e. le  $Ti^{3+}$  et le  $Cr^{3+}$  – restent visibles avec le filtre. Le  $Ti^{4+}$ , cependant, dont la bande d’absorption est située à des longueurs d’onde inférieures à 300 nm [ALOMBERT-GOGET et al. 2016], n’est plus excité, une fois le filtre inséré, et il n’est donc plus détecté dans la configuration *side PIL* avec filtre.

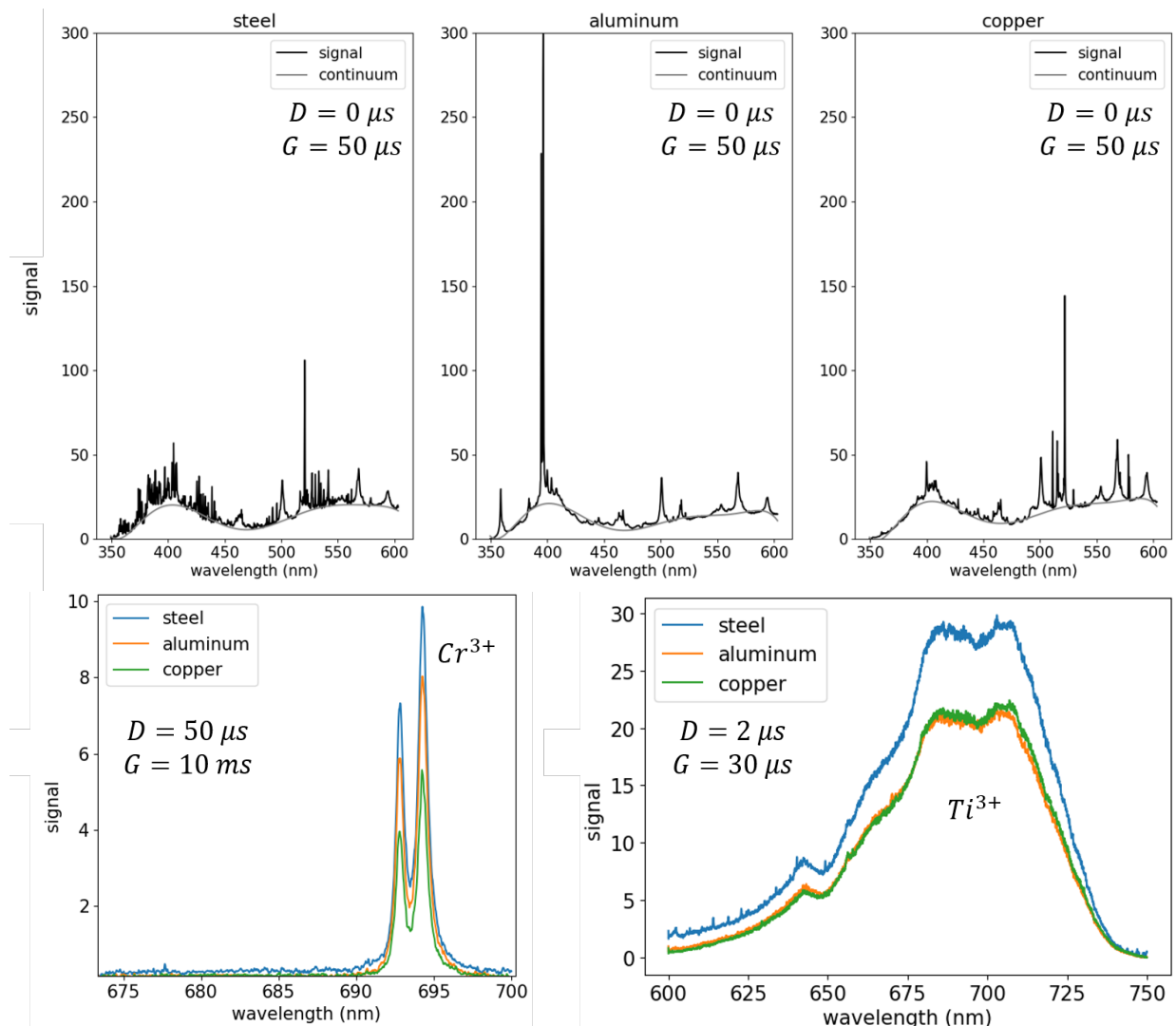
Les résultats obtenus en *side PIL* sont donc cohérents avec une excitation photonique de la luminescence, mettant en œuvre simultanément des photons correspondant à des longueurs d’ondes UV et visibles. De plus, il est possible de sélectionner la gamme spectrale des photons du plasma impliqués dans l’excitation de la luminescence ; cela permet d’observer différentes émissions séparément, et d’identifier la gamme d’énergie des photons impliqués dans l’excitation. Potentiellement, cette configuration pourrait faciliter grandement l’interprétation de spectres PIL.

### 2.2.2.2 Influence de la composition de la cible ablatée sur le spectre PIL

En séparant l’ablation de la luminescence, la configuration *side PIL* permet également d’étudier l’influence de la composition de la cible ablatée – et donc du plasma – sur l’excitation de la luminescence. Puisque l’excitation des ions  $Cr^{3+}$  et  $Ti^{3+}$  se situe entre 350 et 600 nm [ibid.], on se concentre sur les émissions des plasma d’ablation dans cette gamme spectrale. On ablate successivement le palet d’acier, une pièce d’aluminium et un échantillon de cuivre.

La Figure 2.13 montre les spectres PIL du TiSa excités à partir de plasmas d’ablation de différentes compositions. Les spectres d’émission des plasmas d’ablation sont présentés en haut de la Figure 2.13 (sans correction de réponse instrumentale). On observe que les spectres des trois plasmas présentent des fond continus comparables, mais des variations importantes dans les raies d’émission. Le spectre de l’acier présente un grand nombre de raies du fer, principalement entre 350 et 550 nm. Le spectre de l’aluminium est dominé par un doublet de Al I à 394.40-396.15 nm ; on observe également des signatures de AlO, liées à des recombinaisons moléculaires avec l’air dans le plasma, mais leur intensité est significativement plus

faible que celle du doublet atomique. Pour la cible de cuivre, on observe plusieurs raies associées au Cu I, en particulier entre 500 et 600 nm, ainsi que des bandes moléculaires, d'intensité très inférieure à celle des raies atomiques. Pour ces trois plasmas, le ratio de signal lié au continuum – modélisé par les polynômes d'ordre 7 représentés en gris sous les spectres de plasmas de la Figure 2.13 – sur le signal total est compris entre 76 et 82 %. Bien que cette estimation ne prenne pas en compte la réponse instrumentale, et ne soit calculée que sur une portion du spectre d'émission effectif de ces plasmas, on peut raisonnablement conclure que l'émission de ces plasma est dominée par l'émission du continuum.

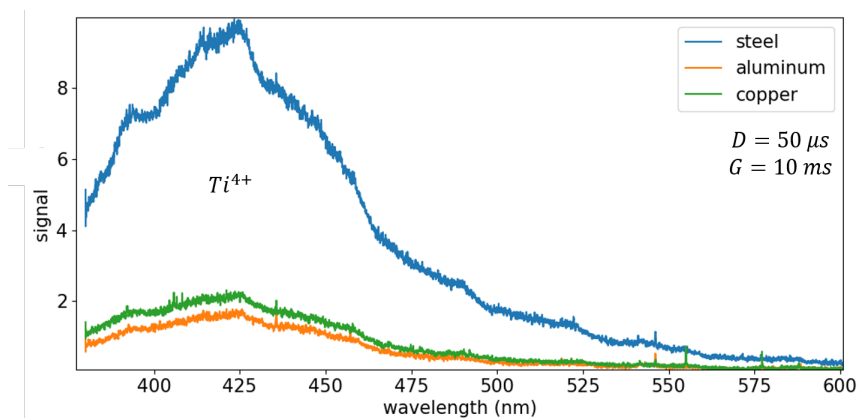


**Figure 2.13** – En haut, les spectre LIBS intégrés en temps (courbes noires) obtenus sur trois cibles d'ablation ( $D = 0 - G = 50 \mu s$ ) : acier, aluminium et cuivre. En gris, les approximations de continuum (polynômes du 7ème degré). En bas, les spectres obtenus avec notre cristal de TiSa, en configuration *side PIL*, en ablatant des cibles d'acier (spectre bleu), d'aluminium (spectre orange) et de cuivre (spectre vert). À gauche, la signature associée à l'ion  $Cr^{3+}$  ( $D = 50 \mu s - G = 10 ms$  – gain 4000 – 500 acc.) À droite, la signature associée à l'ion  $Ti^{3+}$  ( $D = 2 \mu s - G = 30 \mu s$  – gain 4000 – 500 acc.). Figure extraite de CLAVÉ et al. 2021.

Si l'on compare les différents spectres *side PIL* du TiSa ainsi obtenus, on observe que les signatures

de  $Cr^{3+}$  et  $Ti^{3+}$  sont excités par les trois plasmas considérés ici (bas de la Figure 2.13). L'intensité du doublet de  $Cr^{3+}$  est maximale pour le plasma d'acier, puis d'aluminium ; l'intensité obtenue avec la cible de cuivre est deux fois plus faible que celle liée à l'acier. Les signatures de  $Ti^{3+}$  obtenues avec les plasmas de cuivre et d'aluminium sont similaires ; avec l'acier, l'intensité est légèrement plus élevée.

Le  $Ti^{4+}$ , le troisième ion présent dans notre cristal de TiSa, est excité entre 225 et 250 nm. Notre système ne nous permet pas d'observer les émissions des plasma d'ablation dans cette gamme spectrale. On se contente donc d'observer les signatures PIL correspondantes, illustrées dans la Figure 2.14 pour les trois cibles d'ablation – acier, aluminium et cuivre. On observe que l'intensité de la luminescence est cinq fois plus intense avec le plasma d'acier qu'avec les deux autres cibles d'ablation. On en déduit que l'émission du plasma d'acier dans l'UV est probablement significativement plus intense que les plasmas d'aluminium et de cuivre. Cette conclusion est en accord avec les spectres LIBS simulés par le NIST pour ces trois matériaux : l'acier présente un très grand nombre de raies d'émission dans cette gamme spectrale alors que l'aluminium et le cuivre n'en ont que peu.



**Figure 2.14** – Spectres obtenus avec notre cristal de TiSa, en configuration *side PIL*, en ablatant des cibles d'acier (spectre orange), d'aluminium (bleu) et de cuivre (vert). Signature associée à l'ion  $Ti^{4+}$  ( $D = 50\mu s$  –  $G = 10ms$  – gain 4000 – 500 acc.). Figure extraite de CLAVÉ et al. 2021.

### Conclusions sur le *side PIL*

On peut donc conclure qu'en configuration *side PIL*, l'excitation de la luminescence est due aux photons émis par le plasma d'ablation sur une large gamme spectrale, simultanément. L'usage d'un filtre optique entre le plasma et le cristal permet de réduire la gamme spectrale des photons impliqués dans l'excitation. En comparant l'excitation de PIL obtenue à partir de différentes cibles d'ablation, on a montré que, dans le domaine visible, le continuum domine l'émission du plasma, et varie peu lorsqu'on change de cible d'ablation. L'excitation de PIL dans cette gamme spectrale est donc similaire pour les différentes cibles d'ablation utilisées. Pour les centres luminescents excités dans l'UV, les différences d'émission observées pour les différentes cibles d'ablation sont cohérentes avec les modèles d'émission de ces différentes cibles dans cette gamme spectrale, mais notre spectromètre ne nous a pas permis d'observer ces émissions UV nous même.

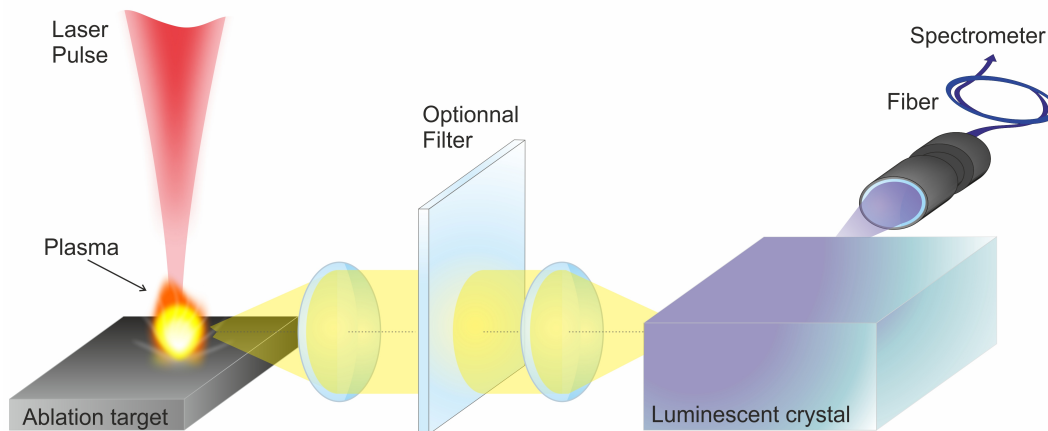
À partir de cette étude, on conclut que la composition de la cible utilisée pour initier la luminescence induite par plasma n'est pas critique ; dans la suite, on travaille donc avec le palet d'acier.

Enfin, la configuration *side PIL* proposée ici permet d'acquérir des spectres de luminescence induite par plasma, sans ablater – et donc abîmer – directement l'échantillon d'intérêt, en n'utilisant que des équipements typiques de banc de test LIBS. Cependant, à cause de la proximité du cristal avec le plasma d'ablation, qui permet d'optimiser l'excitation de PIL, un dépôt de matériau venant de l'échantillon ablaté risque de se former sur le cristal luminescent. En effet, c'est précisément le principe de la technique

d'ablation laser pulsé (*pulsed laser deposition* en anglais, ou PLD), utilisée pour effectuer des dépôts de couches minces.

### 2.2.2.3 La configuration *remote PIL*

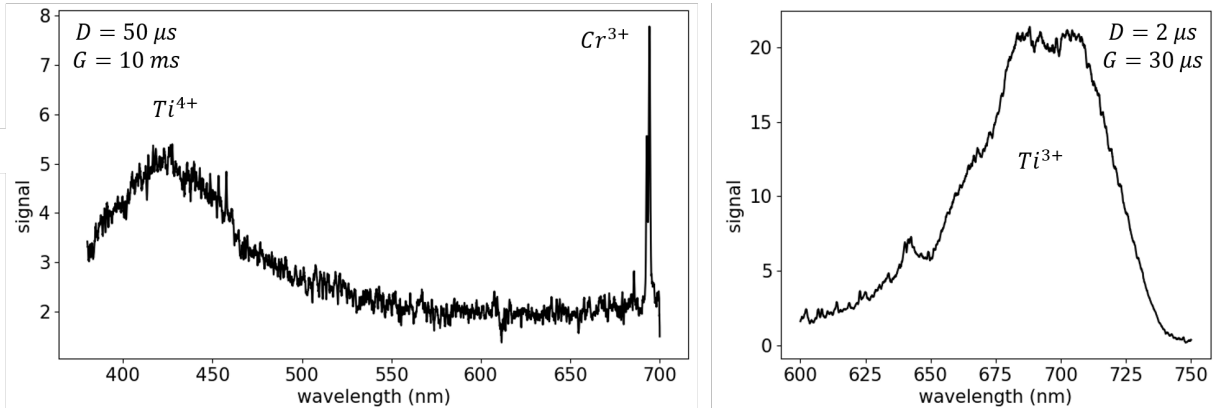
Pour éviter que des éjections de matière liées au plasma ne se déposent sur le cristal luminescent, on propose une configuration alternative, appelée *remote PIL*. Dans cette configuration, les émissions du plasma sont imagées et transportées à l'intérieur du cristal luminescent à l'aide d'une paire de lentilles convergentes, comme illustré Figure 2.15. Le plasma est situé au point focal de la première lentille ; la lumière associée se propage de façon collimatée jusqu'à la seconde lentille, qui la focalise à l'intérieur du cristal. On peut donc aisément insérer un filtre optique entre les deux lentilles. De plus, le cristal luminescent peut ainsi être placé à plusieurs dizaines de centimètres du plasma d'ablation, prévenant ainsi les risques de formation de dépôt. Dans notre cas, on a utilisé des lentilles d'une distance focale de 5 cm ; le cristal était ainsi à environ 20 cm du plasma d'ablation.



**Figure 2.15** – Configuration *remote PIL* : les photons du plasma d'ablation sont transportés jusqu'au cristal luminescence grâce à des lentilles convergentes. Le cristal luminescence peut alors être placé à plusieurs dizaines de centimètres du plasma. De façon optionnelle, on peut insérer un filtre optique entre les lentilles convergentes. Figure extraite de CLAVÉ et al. 2021.

Dans cette configuration, le choix des lentilles convergentes est critique. En effet, suivant le matériau optique, les lentilles elles-mêmes peuvent filtrer les émissions du plasma, en particulier dans l'UV, et ainsi restreindre la gamme spectrale disponible pour l'excitation de la PIL dans le cristal.

On démontre dans un premier temps la faisabilité de cette configuration avec le cristal de TiSa et le palet d'acier. Les spectres PIL correspondant, obtenus avec les mêmes paramètres temporels que les Figures 2.11 et 2.12, sont illustrés dans la Figure 2.16. Nos trois signatures d'intérêt sont observées avec succès dans cette configuration, avec le cristal situé à 20 cm du plasma.

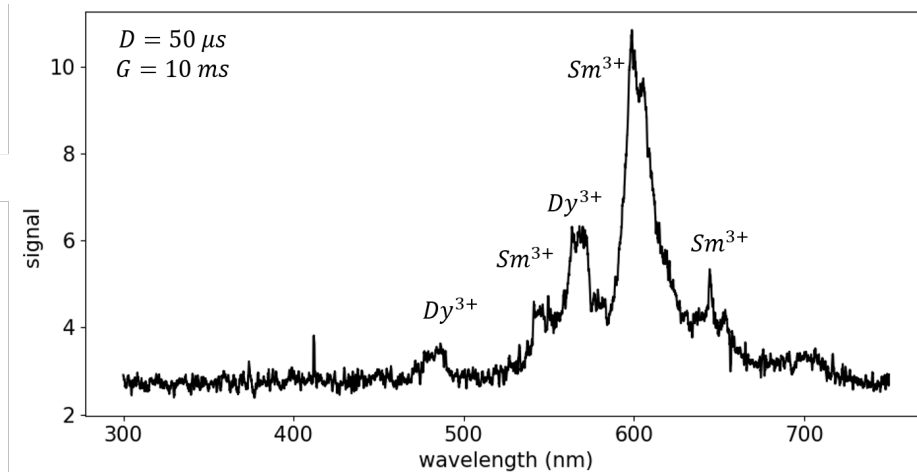


**Figure 2.16** – Spectres obtenus à partir du cristal de TiSa, en configuration *remote PIL*, en ablatant la cible d’acier. À gauche, la signatures associées aux ions  $Ti^{4+}$  et  $Cr^{3+}$  ( $D = 50\mu s - G = 10ms$  – gain 4000 – 500 acc.) À droite, la signature associée à l’ion  $Ti^{3+}$  ( $D = 2\mu s - G = 30\mu s$  – gain 4000 – 100 acc.). Après soustraction du dark, ces spectres ont été lissés avec un calcul de moyenne mobile (*moving average*) sur 21 pixels. Figure extraite de CLAVÉ et al. 2021.

**Application à un cristal naturel : l’apatite de Durango**

On utilise le cristal d’apatite de Durango pour montrer que cette configuration n’est pas applicable qu’à des échantillons synthétiques, mais également à des échantillons naturels, d’intérêt pour l’exploration martienne. La Figure 2.17 montre les spectres obtenus en *remote PIL* pour l’apatite de Durango, en ablatant le palet d’acier. On observe des signatures associées aux ions  $Sm^{3+}$  et  $Dy^{3+}$ .

Il est intéressant de noter que l’on n’observe pas de signature correspondant à l’ion  $Eu^{3+}$ , bien qu’il soit présent dans cet échantillon, et qu’on l’observe à l’aide d’une excitation laser à 532 nm – autour de 620 nm, en particulier – (Figure 2.5).



**Figure 2.17** – Spectre *remote PIL* de l’apatite de Durango obtenu en ablatant du palet d’acier. On observe les signatures associées aux ions  $Sm^{3+}$  à 565, 600 et 645 nm et  $Dy^{3+}$  à 480 et 570 nm ( $D = 50\mu s - G = 10ms$  – gain 4000 – 500 acc.). Après soustraction du dark, ces spectres ont été lissés avec un calcul de moyenne mobile (*moving average*) sur 21 pixels. Figure légèrement modifiée à partir de CLAVÉ et al. 2021.

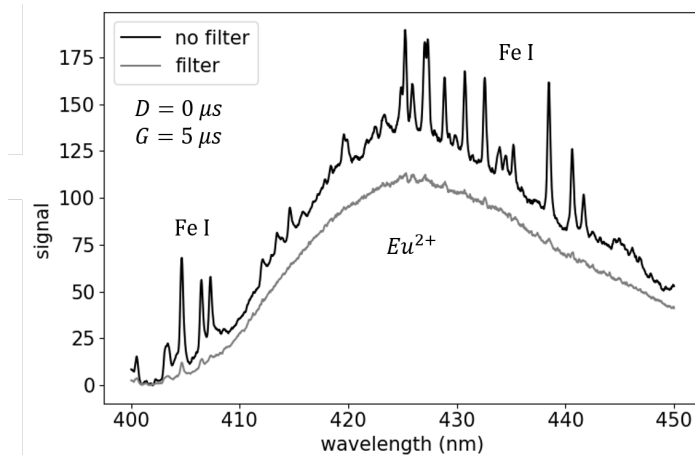
On a mentionné précédemment que des échantillons de Durango ont été utilisés dans d’autres études

pour illustrer l'intérêt de la PIL, en complément de la LIBS, notamment GAFT et al. 2019. J'ai également acquis des spectres PIL en ablatant directement le cristal d'apatite (Figure 2.9). Cependant, au cours de mes tests, j'ai observé que, lorsqu'on accumule un grand nombre de tirs laser en un point de l'échantillon, le plasma s'enfonce progressivement dans le cristal, au fur et à mesure de l'ablation. Au bout d'un moment, le plasma est confiné par le matériau et n'est plus observable. De plus, si on fait cela en plusieurs points, on fragilise l'ensemble de l'échantillon, qui finit alors par se fracturer. Utiliser des configurations *side PIL* ou *remote PIL* permet d'éviter cette difficulté.

### Observation de signatures à courte durées de vie

La configuration *remote PIL* présente un autre avantage : la possibilité de filtrer – spatialement et optiquement – les émissions du plasma superposées à une signature de luminescence, pour pouvoir l'observer même quand le filtrage temporel ne permet pas de la séparer des émissions du plasma. Ainsi, les signatures de luminescence à courte durée de vie – dizaine de microsecondes ou moins – sont généralement difficiles à observer en PIL, puisque le plasma est très émissif pendant toute la durée d'émission de ces signatures. En *remote PIL*, le plasma n'étant pas dans le champ de vue de la fibre optique, sa contribution dans le spectre est fortement réduite. Cependant, elle n'est pas toujours complètement supprimée. Comme en *side PIL*, on peut alors ajouter un filtre optique entre le plasma et le cristal, pour filtrer les émissions du plasma superposées à la signature observée.

Par exemple, on s'intéresse à la signature d' $Eu^{2+}$  dans le cristal de fluorite présenté dans la partie 2.1.5. Cette signature, dont le maximum d'émission est situé vers 420 nm, a une durée de vie de l'ordre de la microseconde [CALDERON et al. 1990]. On avait aperçu cette signature dans les spectres LIBS de la fluorite présentés en Figure 2.6, sous les raies d'émissions atomiques du calcium. La Figure 2.18 montre des spectres *remote PIL* de la fluorite, obtenus avec et sans filtre. Le filtre utilisé est caractérisé par une transmission autour de 50% entre 300 et 360 nm et proche de 0% sur la gamme 400-650 nm. Il permet de filtrer efficacement les émissions du plasma, et de n'observer que la signature de l'ion  $Eu^{2+}$ .



**Figure 2.18** – Spectre *remote PIL* d'un cristal de fluorite enrichi en europium, obtenu en ablatant du palet d'acier. Le spectre noir est obtenu sans filtre, et le le spectre gris en insérant un filtre passe bas coupant à 400 nm entre le plasma et le cristal. La bande de l' $Eu^{2+}$  est visible dans les deux spectres, superposée à des raies d'émissions du fer pour le spectre obtenu sans filtre ( $D = 0 \mu s - G = 5 \mu s$ ). Figure extraite de CLAVÉ et al. 2021.

Notons que les spectres présentés en Figure 2.18 auraient également pu être obtenus en configuration *side PIL*. Cependant, il aurait fallu placer le filtre à quelques millimètres à peine du plasma ; des dépôts de matériel ablaté à sa surface auraient alors été inévitables, ce qui n'est pas souhaitable.

Plus généralement, en configuration *remote PIL*, on observe la luminescence induite par plasma dans des échantillons situés à plusieurs dizaines de centimètres du plasma d'ablation. Cela permet, d'une part,

de préserver le cristal de contaminations ou dépôts. De plus, cette configuration permet le filtrage des émissions du plasma pour i) sélectionner la bande d'excitation mise en jeu pour la PIL et ii) éviter des superpositions d'émissions, et ainsi observer des signatures de luminescence de courte durée de vie.

### 2.2.2.4 Conclusions & perspectives pour la LIBS résolue en temps et la PIL au laboratoire

- On propose donc de nouvelles configurations d'analyse en spectroscopie PIL, qui permettent de :
- obtenir des spectres de luminescence induite par plasma sans abîmer l'échantillon par ablation ;
  - utiliser des modes de filtrage alternatifs – ou complémentaires – à la résolution temporelle pour observer séparément les émissions du plasma, et de la luminescence de l'échantillon ;
  - contrôler les gammes spectrales impliquées dans l'excitation de la PIL et ainsi obtenir des données plus faciles à interpréter ;
  - étudier les processus d'excitation de la PIL, mieux comprendre la nature de l'excitation.

Spécifiquement, grâce aux configurations *side* et *remote PIL*, on a montré que l'excitation photonique est dominante ; la température et la contribution électronique apparaissent mineures – sans quoi le fait d'éloigner le cristal du plasma aurait plus d'influence sur le spectre d'émission PIL.

En complément, on propose une illustration de l'utilisation des configurations *side* et *remote PIL* pour l'étude d'un échantillon spécifique (partie A.2). Ces configurations nous ont permis de mettre en évidence un régime de décroissance étonnant de la signature d' $Eu^{2+}$  dans un cristal de fluorite lorsqu'il est excité en dessous de 310 nm (partie A.2.1), ainsi qu'un processus d'auto-absorption donnant lieu à un décalage apparent de la bande d'émission de cet ion suivant les configurations d'excitation/observation utilisées (partie A.2.2). Cette étude de cas confirme l'intérêt de ces configurations pour des études de laboratoire.

Notons que les configurations *side* et *remote PIL* n'ont pas vocation à prendre la place d'analyses PIL classiques ; elles présentent cependant une alternative permettant d'élargir l'étude et les applications potentielles de la PIL. Dans certains cas, la PIL classique restera plus adaptée. En effet, le prix à payer en *side* et *remote PIL* est une excitation moins intense qu'en PIL classique, et donc des signaux significativement plus faibles, ce qui complique parfois les observations ou analyses. Par ailleurs, en *side* ou *remote PIL*, on perd la co-localisation – et donc la complémentarité – des données LIBS et PIL ; et cette co-localisation est un des principaux atouts de la PIL mis en avant dans GAFT et al. 2019 et utilisée dans NARDECCHIA et al. 2022b. Notons tout de même que, même en configuration LIBS-PIL classique, la LIBS et la PIL ne sondent pas nécessairement le même volume ; la LIBS ne sonde que la matière ablatée, correspondant à la zone éclairée par le laser. La PIL, elle, est excitée dans un rayon de plusieurs millimètres autour du point d'ablation, comme mis en évidence avec la configuration *side PIL*. Le volume sondé en PIL dépend donc du champ de vue de la fibre optique utilisée pour collecter la lumière. Dans tous les cas, la PIL intervenant après l'ablation, elle ne saurait sonder exactement le même volume que la LIBS, qui a été ablaté. Enfin, ces configurations ne sont évidemment utilisables qu'en laboratoire, et ne sont, en particulier, pas directement applicables à SuperCam.

### 2.2.3 Vers l'utilisation de la PIL sur Mars

Maintenant que l'on comprend mieux les mécanismes d'excitation de la luminescence induite par plasma, ainsi que les interactions du plasma avec l'échantillon, on revient à des conditions plus proches de SuperCam, et on étudie l'applicabilité de la PIL sur Mars. De nombreuses études dédiées à l'utilisation de la LIBS sur Mars ont montré que les conditions atmosphériques influencent significativement le déve-

loppement et les émissions du plasma d'ablation. On a montré dans la partie précédente que les émissions de ce plasma sont la source de l'excitation de la PIL, et qu'elles peuvent également gêner l'observation du signal PIL quand les émissions se superposent temporellement et spectralement. On s'attend alors à ce que les conditions atmosphériques affectent l'excitation de la PIL, ainsi que les possibilités de filtrage temporel.

Dans cette partie, on étudie donc l'influence des conditions atmosphériques – et en particulier des conditions atmosphériques martiennes – sur la LIBS résolue en temps et la PIL. Cette étude a fait l'objet d'un article intitulé *Plasma-induced luminescence spectroscopy in Martian atmospheric conditions* et publié dans *Spectrochimica Acta : Part B* en juin 2022 [CLAVÉ et al. 2022].

### 2.2.3.1 État de l'art : influence des conditions atmosphériques sur la LIBS

L'évolution et les émissions du plasma d'ablation ont été décrites dans la partie 2.2.1.1; rappelons simplement que l'ablation et la création du plasma sont suivies par une phase d'interaction plasma-laser, pendant laquelle le plasma absorbe le laser donnant lieu à (i) une augmentation de la température du plasma et (ii) une interruption des interactions laser-échantillon (*plasma shielding*). S'en suit une phase d'expansion du plasma dans le milieu ambiant, accompagnée d'échanges thermiques, et possiblement chimiques.

Depuis plus de trente ans, des études sur l'usage de la LIBS pour l'exploration planétaire se sont portées sur l'influence des conditions atmosphériques, et en particulier martiennes, sur le développement et les émissions d'un plasma d'ablation. IIDA 1990, suivi de KNIGHT et al. 2000 restent des références fondamentales sur ce sujet, bien que leurs études aient été suivies par de nombreuses autres [ex. BLACIC et al. 1993; BRENNETOT et al. 2003; COLAO et al. 2004; EFFENBERGER et SCOTT 2010; SAAD et al. 2014; SALLÉ et al. 2005; WIENS et al. 2002]. Ils ont montré que l'expansion rapide du plasma favorisée par la faible pression atmosphérique martienne (6-7 mbar, MAHAFFY et al. 2013) rend le plasma plus transparent à l'impulsion laser, réduisant ainsi le phénomène de *plasma shielding*. Cela a deux conséquences : d'une part, l'excitation du plasma est plus faible et d'autre part, l'ablation est plus efficace. Quand la pression décroît, on observe donc dans un premier temps une augmentation de l'intensité des émissions atomiques, liée à l'augmentation de la quantité d'analyte disponible dans le plasma. Cependant, la diminution de la pression s'accompagne d'une diminution de la densité du plasma, et donc de la quantité d'énergie laser qu'il absorbe. Pour des pressions suffisamment basses, les analytes présentes dans le plasma ne sont donc plus excités, et le signal LIBS diminue. On observe donc un maximum d'intensité des émissions atomiques dans les spectres LIBS pour une pression de 100-130 mbar ( $\sim 100$  torr dans IIDA 1990; KNIGHT et al. 2000). En parallèle, à basse pression, le plasma – étant moins confiné – est donc moins chaud et moins dense; l'émission du continuum est donc plus faible. Les premières études portant sur l'applicabilité de la LIBS aux conditions atmosphériques martiennes ont donc rapidement noté que le rapport signal sur fond est plus intéressant en LIBS en conditions martiennes qu'en conditions atmosphériques terrestres. Sur la gamme de pression 0.01 mbar - 1 bar, ce rapport est même maximal autour de 10 mbar; les conditions atmosphériques martiennes sont donc optimales pour les analyses LIBS. Par ailleurs, les émissions atomiques durent plus longtemps à basse pression.

Des émissions moléculaires ont également été observées dans les spectres LIBS acquis par ChemCam – à bord du rover Curiosity – sur Mars [GAFT et al. 2014; MAURICE et al. 2016], associées à des halogènes tels que le fluor et le chlore; des modèles basés sur ces émissions permettent de réduire significativement les limites de détection, et même de quantification de ces éléments par rapport aux émissions atomiques [FORNI et al. 2015; MESLIN et al. 2016]. Un certain nombre d'études en laboratoire ont ensuite été dédiées aux émissions moléculaires en conditions atmosphériques martiennes [DELGADO et al. 2021;



RAMMELKAMP et al. 2019a ; VOGT et al. 2018, 2020], ou l'influence des conditions atmosphériques sur les recombinaisons moléculaires [DELGADO et al. 2014]. DE GIACOMO et HERMANN 2017 expliquent que les émissions moléculaires nécessitent i) que la température du plasma soit assez basse pour permettre la formation de molécules ; ii) qu'elle soit assez haute pour l'excitation électronique ; iii) que la densité des réactifs soit suffisante. Par conséquent, la détection de bandes moléculaires peut être significativement affectée par les propriétés du gaz ambiant.

Dans la suite de cette partie, on reproduit une partie des observations établies précédemment, on les approfondit, et on observe les conséquences que cela a sur l'excitation et l'observation de la PIL en conditions atmosphériques martiennes.

### 2.2.3.2 Méthode

Les données utilisées dans cette étude ont été acquises au CELIA, à l'aide du banc de test présenté en section 2.1. Dans un premier temps, on étudie l'influence de la pression et de la composition du gaz ambiant sur la LIBS résolue en temps et la PIL, à partir de l'échantillon de TiSa utilisé dans le section 2.2.2. On utilise les émissions du continuum, d'Al I (en particulier le doublet à 308.22 et 309.27 nm), d'AIO (tête de bande à 510 nm) et de  $Cr^{3+}$  (doublet à 693 - 694 nm) pour caractériser les émissions du plasma, et les émissions PIL associées dans différentes conditions. Dans un second temps, on utilise le cristal d'apatite de Durango pour généraliser les observations effectuées sur le TiSa à un échantillon i) naturel, légèrement plus proche de ce que SuperCam pourrait être amené à analyser sur Mars, ii) plus fragile, iii) plus complexe spectralement à cause de la superposition spectrale de bandes moléculaires et PIL (Figure 2.9).

**Traitement des données et extractions des intensités d'émission** – Pour chaque spectre, on soustrait d'abord le *dark* (i.e. le signal obtenu dans les mêmes conditions mais sans tir laser), ou le minimum du signal si on n'a pas acquis le *dark* correspondant à l'acquisition. Notons que, dans le deuxième cas, à cause de l'amplitude du bruit, on obtient une ligne de base du spectre corrigé autour de quelques centaines de coups, au lieu de zéro.

Pour les données acquises sur le cristal de TiSa, on extrait ensuite l'intensité du continuum, des émissions atomiques et moléculaires et PIL de la façon suivante (illustré en Figure A.1). On acquiert des spectres LIBS à partir de l'échantillon de TiSa entre 298.0-340.0 nm. Dans cette gamme spectrale, on observe le continuum et quelques raies d'émissions atomiques. On modélise le continuum par un polynôme du troisième degré sur l'union des trois intervalles suivants : 298.0-304.0 nm, 311.5-312.0 nm et 317.5-321.0 nm, pour exclure les raies d'émissions observées dans certaines conditions d'observation (Figure A.1a). On utilise ensuite la médiane des valeurs de cette fonction pour représenter l'intensité du continuum d'une acquisition donnée. Pour observer l'évolution des émissions atomiques, on utilise la raie d'émission à 309.27 nm de l'Al I. On extrait l'intensité de cette raie ainsi : on soustrait le continuum entre 308.75 et 310.00 nm en utilisant le polynôme décrit ci-dessus ; on utilise ensuite la valeur du maximum du signal ainsi corrigé. De la même manière, la procédure appliquée pour extraire les intensités d'AIO et de  $Cr^{3+}$  est décrite en Figure A.1b. Pour les émissions moléculaires, on utilise la tête de bande de la séquence  $\Delta\nu = -1$  du système de bande  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  de l'AIO, vers 510 nm. Pour le PIL, on utilise le deuxième pic du doublet du  $Cr^{3+}$  observé vers 693 nm. On suppose que les intensités calculées ainsi sont représentatives du continuum, des émissions atomiques, moléculaires et de la PIL, en général.

Pour l'apatite de Durango, on analyse directement les spectres LIBS et PIL dans leur ensemble, sans extraire l'intensité de signature spécifique.

**Protocole expérimental** – Pour étudier l'influence de la pression ambiante sur les émissions du plasma, et de luminescence induite par le plasma, on acquiert une série de spectres à 0.07 mbar, 0.7 mbar, 7 mbar, 25 mbar, 70 mbar, 120 mbar, 200 mbar, 300 mbar, 400 mbar, 550 mbar, 750 mbar et 1 bar. Pour s'assurer de la répétabilité des observations, on observe le signal intégré dans le temps à chaque valeur de pression d'abord en réduisant la pression de 1 bar à 0.07 mbar, puis en remontant à 1 bar. À chaque valeur de pression, on utilise un nouveau point d'analyse pour garder des conditions d'ablation comparables, et on acquiert cinq spectres accumulés sur 100 tirs laser à chaque point. On observe que le premier de ces cinq spectres est souvent significativement différent des quatre autres – à cause de contaminations de surface, ou de changement des conditions d'ablation au début de la création d'un cratère d'ablation ; on utilise donc seulement les spectres 2 à 5 pour chaque point.

### 2.2.3.3 Influence de la pression sur les spectres LIBS & PIL intégrés dans le temps

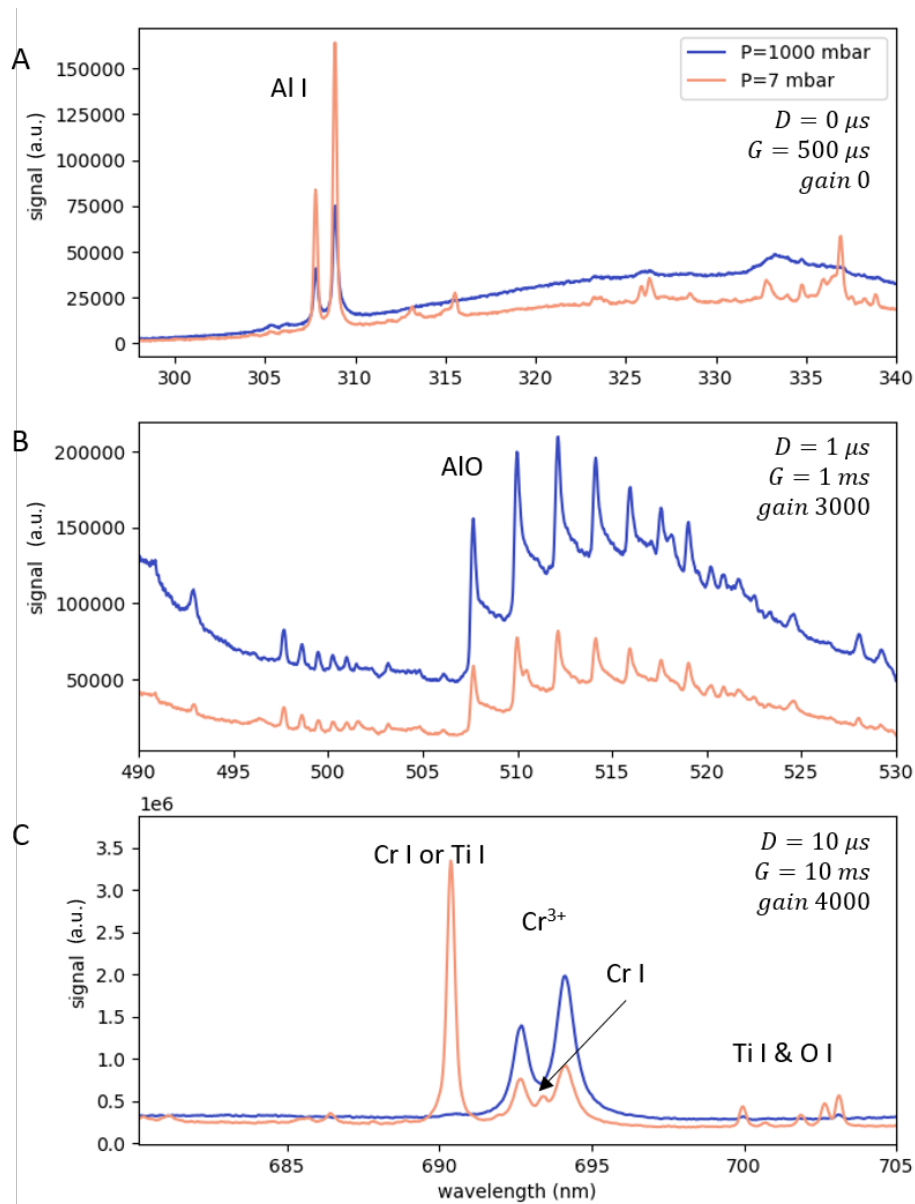
Pour caractériser la faisabilité de la PIL en conditions martiennes, on étudie dans un premier temps l'influence de la pression ambiante sur la PIL, à l'air. Pour cela, on compare les spectres d'émission des différents signaux LIBS et PIL d'intérêt identifiés dans l'échantillon de TiSa obtenus dans 1 bar vs. 7 mbar d'air (Figure 2.19, spectres bleus et oranges, respectivement).

La Figure 2.19A montre le continuum et le doublet d'Al I, observés directement après le tir laser ( $D = 0$ ) et avec un temps d'intégration  $G = 500\mu s$ . On observe que le rapport signal sur fond est significativement plus élevé à 7 mbar qu'à 1 bar, comme montré dans WIENS et al. 2002, par exemple. De plus, on observe un certain nombre de raies d'émission atomique entre 310 et 340 nm à 7 mbar, qui ne sont pas résolues à 1 bar à cause du continuum et de l'élargissement spectral lié aux densité et température plus importantes du plasma.

La Figure 2.19B montre la signature moléculaire de l'AIO, observée avec un délai  $D = 1\mu s$  et une porte  $G = 1ms$ . À 7 mbar, le plasma étant moins confiné, il est moins dense, et la probabilité d'interaction – et donc de recombinaison – des espèces est réduite, ce qui peut expliquer l'intensité moindre de la signature d'AIO à basse pression. De plus, il est possible qu'une partie de l'oxygène impliqué dans la recombinaison en AIO provienne de l'atmosphère ; dans ce cas, réduire la pression d'air revient à réduire la quantité de réactifs en présence. Cependant, la matrice de saphir (de formule chimique  $Al_2O_3$ ) contient également des atomes d'O qui entrent probablement en jeu dans les recombinaisons. Nous l'avons confirmé à l'aide de tests complémentaires effectués sous 7 mbar d'argon : dans ces conditions, une signature d'AIO reste visible, bien que le milieu ambiant ne contienne pas d'oxygène. On espérait initialement comparer les intensités d'AIO observées sous 7 mbar d'Ar vs 7 mbar d'air ou de  $CO_2$ , pour en déduire les contributions relatives de l'O atmosphérique vs l'O issu de l'ablation, dans la recombinaison de l'AIO. Cependant, d'autres effets sont à prendre en compte. En particulier, les échanges d'énergie entre le plasma et le gaz ambiant sont plus efficaces dans des gaz moléculaires que dans l'Ar ; la dynamique du plasma est alors très différente et il est difficile de comparer l'intensité des émissions moléculaires dans ces différentes conditions.

Finalement, la Figure 2.19C montre le signal de luminescence de l'ion  $Cr^{3+}$  induite dans le cristal de TiSa par les émissions du plasma dans 1 bar et 7 mbar d'air, observée avec un délai  $D = 10\mu s$  et une porte  $G = 10ms$ . Le signal PIL est plus intense à 1 bar qu'à 7 mbar, ce qui est parfaitement cohérent avec le fait que le plasma est globalement plus émissif à 1 bar.

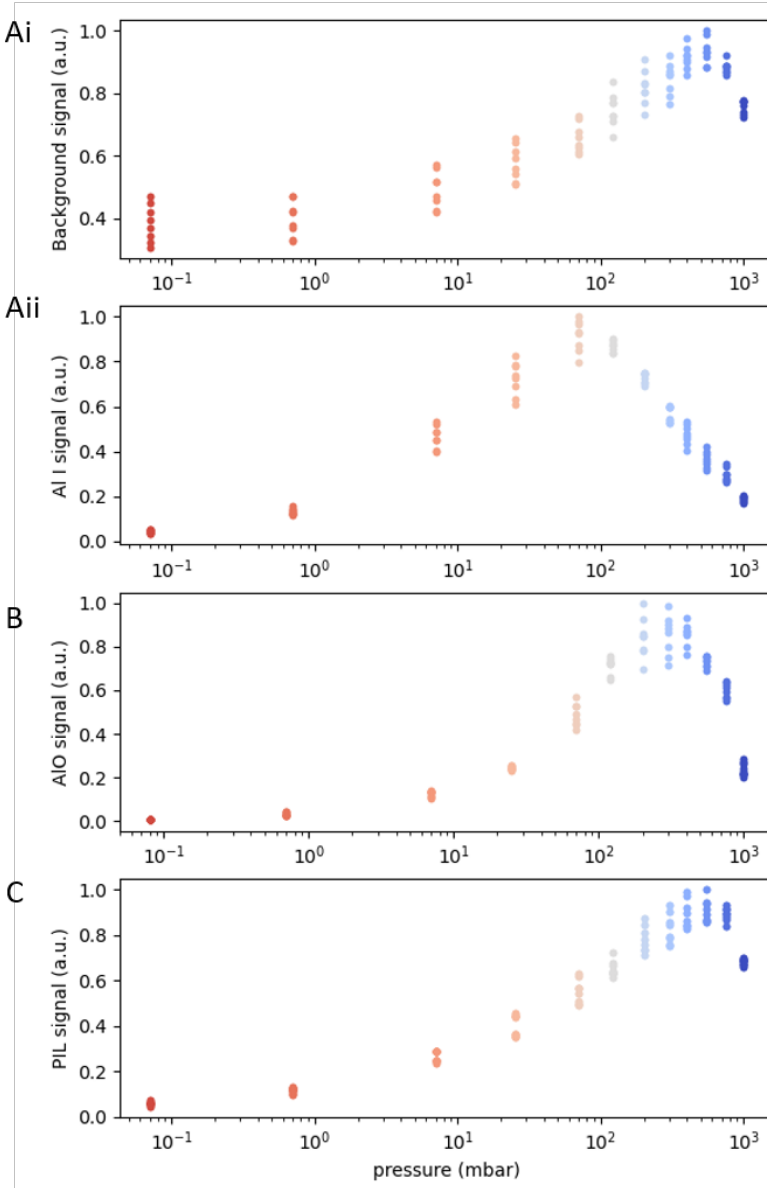
Pour ces observations, les paramètres temporels ont été spécifiquement choisis pour filtrer les émissions du plasma et nous permettre d'observer l'émission PIL du  $Cr^{3+}$  seule ; cependant, le choix est basé sur la vitesse de décroissance des émissions du plasma à 1 bar. On observe dans le graphique 2.19C que des émissions atomiques – attribuables à Al, O, Ti, Cr ou N – sont encore détectées après un délai de  $10\mu s$



**Figure 2.19** – Spectres LIBS & PIL obtenus par ablation d'un cristal de TiSa dans 1 bar (spectres bleus) et 7 mbar (spectres oranges) d'air. Les spectres sont le résultat de la moyenne de 8 acquisitions (100 tirs laser par spectre), obtenus en 2 différents points d'ablation. (A) Spectre du continuum et doublet d'émission de l'Al (308.22 et 309.27 nm); (B) émission moléculaire du AIO; (C) luminescence du  $Cr^{3+}$ . Figure extraite de CLAVÉ et al. 2022.

quand le plasma s'étend dans 7 mbar d'air au lieu d'1 bar, à cause de la durée de vie prolongée de ces émissions à basse pression. Cela montre qu'il est nécessaire de choisir des paramètres temporels spécifiques, adaptés à la durée de vie des émissions du plasma dans les conditions atmosphériques considérées, si l'on veut observer la PIL sans interférence. Pour nous permettre d'identifier des paramètres appropriés, on présente dans la section 2.2.3.5 une étude des durées de vie des émissions du plasma dans différentes conditions atmosphériques.

Dans la suite, on élargit notre analyse : on ne considère plus seulement les pressions atmosphériques terrestres et martiennes, mais une gamme de pression plus large, pour mieux comprendre les effets de la pression sur les spectres LIBS et PIL. On utilise les mêmes paramètres d'acquisition que dans la Figure 2.19 et on montre en Figure 2.20 les intensités des émissions du plasma et PIL pour douze valeurs de pression entre 0.07 mbar et 1 bar. L'intensité du continuum est présentée en Figure 2.20Ai et celle de l'Al en Figure 2.20Aii. La Figure 2.20B traite du signal d'AIO et la Figure 2.20C du PIL. Les graphiques A, B ou C présentés en Figures 2.19 et 2.20 correspondent donc à des paramètres d'acquisition similaires.



**Figure 2.20** – Influence de la pression ambiante sur les différents signaux extraits des spectres LIBS & PIL obtenus à partir de l'ablation du cristal de TiSa dans l'air. On utilise huit spectres par valeur de pression, chacun acquis avec 100 tirs laser. Les valeurs de pression (en mbar) sont affichées en échelle logarithmique en abscisse. Les intensités des différentes signatures sont extraites selon la méthode décrite dans la section 2.2.3.2, et normalisées. (Ai) Continuum ; (Aii) émission d'Al I à 309.27 nm ; (B) émission moléculaire du AIO à 510 nm ; (C) émission PIL de l'ion  $Cr^{3+}$  à 693 - 694 nm. Figure extraite de CLAVÉ et al. 2022.

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que l'on observe un signal PIL sur l'ensemble de la gamme de pression considérée, malgré la faible intensité de l'émission du plasma à 0.07 mbar.

Notons également que Knight et al. ont publié des courbes similaires aux Figures 2.20Ai-Aii [KNIGHT et al. 2000]. Dans leur étude, ils ont démontré que l'intensité du signal mesurée pour différentes pressions

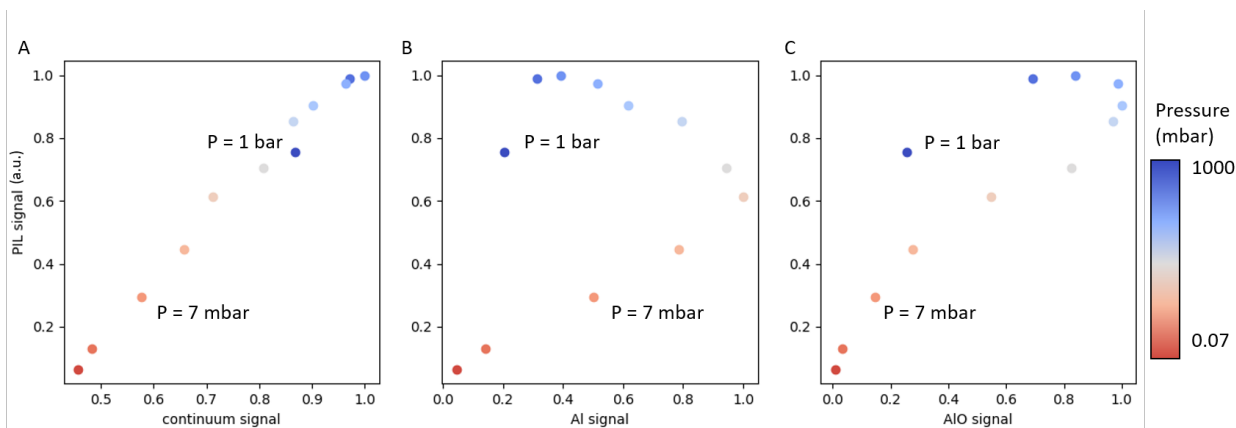
ne dépendait pas de la géométrie d'observation, malgré la dimension croissante du plasma quand la pression diminue. Puisque nos résultats concernant le continuum et les émissions atomiques sont similaires aux leurs, on peut supposer que les effets géométriques sont également négligeables pour nos observations.

De plus, on observe que les émissions du continuum et PIL sont toutes deux maximales pour une pression autour de 550 mbar, alors que les émissions atomiques sont maximales vers 70-120 mbar et le signal d'AIO pour une pression entre 400 et 750 mbar.

Pour conclure cette étude de l'influence de la pression ambiante sur le signal PIL intégré dans le temps, on s'intéresse à de possibles corrélations entre l'intensité de la PIL et celles des émissions du plasma.

La Figure 2.21A montre une bonne corrélation du signal PIL avec le continuum. On a montré dans la partie précédente (2.2.2) que l'émission du continuum domine l'excitation de la luminescence induite par plasma en conditions atmosphériques terrestres. La combinaison de ces deux observations nous permet de conclure que le continuum contribue significativement à l'émission de la PIL sur toute la gamme de pression étudiée ici, i.e. 0.07 à 1000 mbar. En ce qui concerne les émissions atomiques et moléculaires (Figures 2.21B-C), on n'observe pas de corrélation avec le signal PIL. Cela renforce notre conclusion précédente sur l'importance du continuum dans l'excitation de la PIL, bien qu'il faille considérer la possibilité que d'autres signatures, atomiques ou moléculaires, à d'autres longueurs d'onde, pourraient être mieux corrélées au signal PIL que les signatures d'Al I et AIO que l'on considère ici.

Les contributions relatives du continuum, des raies atomiques et des émissions moléculaires pourraient être étudiées plus en détail en comparant les intensités obtenues en *side PIL* avec différents matériaux d'ablation, comme présenté dans la section 2.2.2.

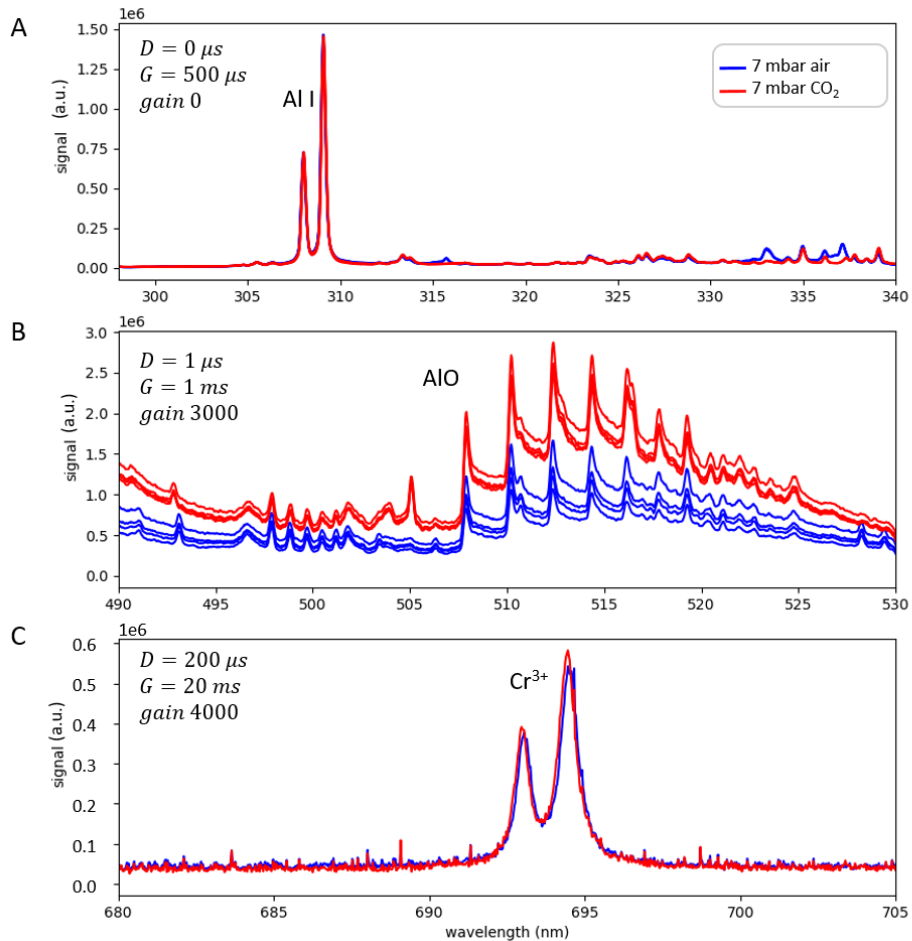


**Figure 2.21** – Comparaison de l'intensité des émissions PIL avec les émissions du plasma : (A) continuum ; (B) émission d'Al I à 309.27 nm ; (C) émission moléculaire du AIO à 510 nm. Chaque type d'émission est normalisée de la même manière que dans la Figure 2.20 ; on moyenne les 8 observations obtenues à chaque pression. Le code couleur est le même que dans la Figure 2.20. Figure extraite de CLAVÉ et al. 2022.

En résumé, on a montré que : i) des émissions PIL sont observables pour des pressions d'air allant de 0.07 à 1000 mbar ; ii) on observe un maximum d'intensité PIL vers 550 mbar d'air ; iii) lorsque la pression varie, l'intensité de la PIL varie de concert avec celle du continuum, et non avec celles des émissions atomiques ou moléculaires issues du plasma.

2.2.3.4 Influence de la composition du gaz ambiant – air vs  $CO_2$ 

On s'intéresse maintenant à l'effet de la composition du gaz ambiant sur l'évolution du plasma, et le signal PIL résultant dans l'échantillon. On utilise les mêmes paramètres temporels que dans la partie précédente, sauf pour la PIL qu'on observe à un délai plus important pour filtrer les émissions atomiques qui durent plus longtemps à basse pression ; on passe donc de  $D = 10\mu s$  à  $D = 200\mu s$ . Puisque la durée de vie de la luminescence du  $Cr^{3+}$  est de l'ordre de la milliseconde, ce délai est toujours satisfaisant pour l'observation de la PIL. Les spectres LIBS et PIL obtenus à 7 mbar d'air (bleu) et de  $CO_2$  (rouge) sont présentés en Figure 2.22.



**Figure 2.22** – Spectres LIBS & PIL obtenus par ablation d'un cristal de TiSa dans 7 mbar d'air (spectres bleus) ou de simulant martien ( $CO_2$ , spectres rouges). On affiche 4 spectres pour chaque condition atmosphérique. (A) Spectres du continuum et doublet d'émission de l'Al (308.22 et 309.27 nm) ; (B) émission moléculaire du AIO ; (C) luminescence du  $Cr^{3+}$ . Figure extraite de CLAVÉ et al. 2022.

Notons que le spectre PIL de la Figure 2.22C est, d'après nos recherches, le premier spectre PIL en conditions atmosphériques martiennes à avoir été publié. On y voit que le signal PIL n'est pas du tout affecté par le changement du gaz ambiant de l'air au  $CO_2$ . Cette observation est cohérente avec le fait que i) le continuum domine l'excitation de la PIL, et ii) l'intensité du continuum n'est pas impactée par le changement de gaz ambiant (Figure 2.22A). Cela nous permet donc d'extrapoler les résultats obtenus

dans la partie 2.2.3.3 et de supposer que les évolutions observées en fonction de la pression dans l'air sont probablement également valables dans le  $CO_2$ .

Par ailleurs, on observe que les émissions atomiques ne sont pas non plus affectées par le changement de gaz (Figure 2.22A), mais la même chose ne peut pas être dite des émissions moléculaires (Figure 2.22B). Malgré la variabilité notable observée entre les quatre spectres acquis pour chaque gaz, on observe que l'émission d'AIO est significativement plus intense dans le  $CO_2$  que dans l'air. Cela peut être dû à deux facteurs principaux. D'abord, les recombinaisons d'AIO sont peut être facilitées dans le  $CO_2$  par le nombre d'atomes d'oxygène par unité de volume, plus important dans le simulant martien que dans l'air. Par ailleurs, l'efficacité des transferts thermiques entre le plasma et le gaz ambiant est possiblement différente dans l'air ou le  $CO_2$ , ce qui pourrait affecter le rendement des recombinaisons moléculaires.

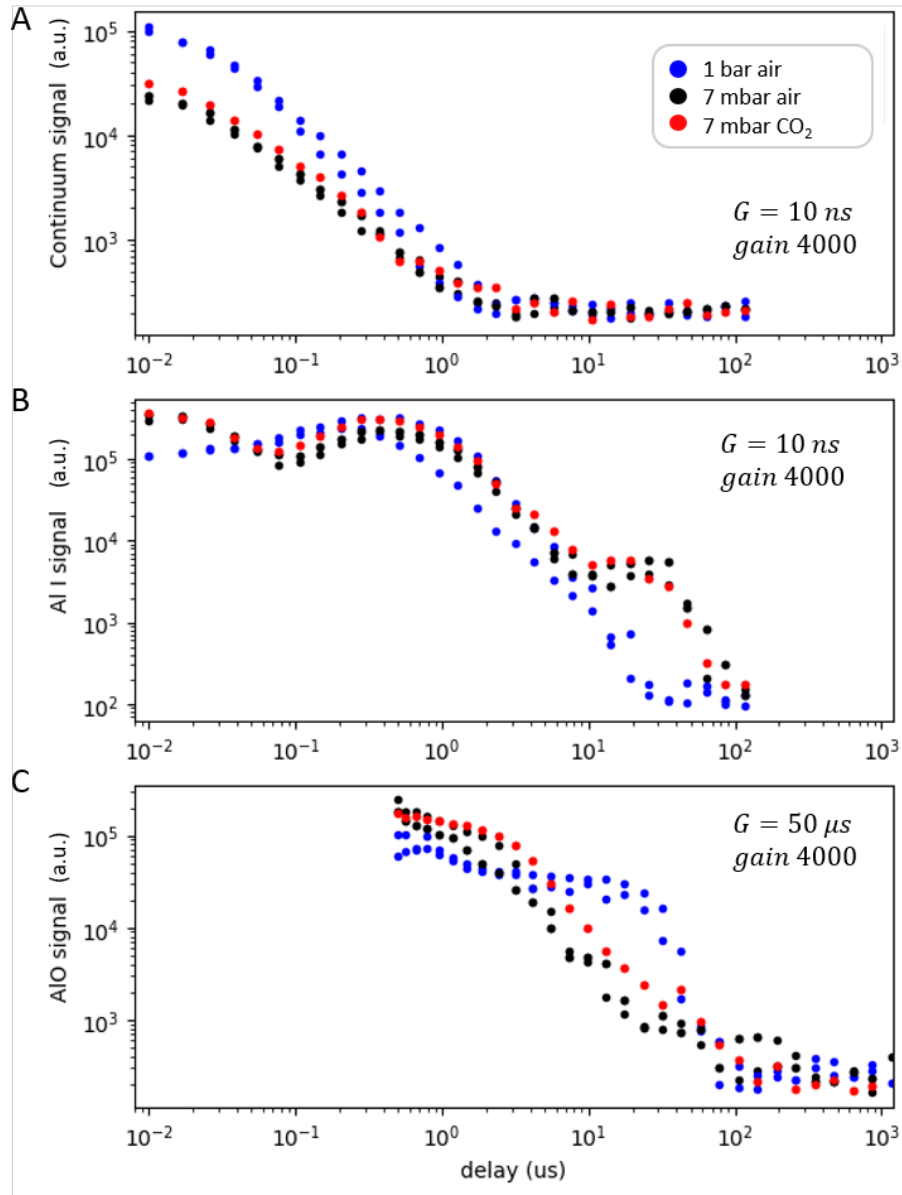
### 2.2.3.5 Évolution temporelle des émissions LIBS et implications pour la PIL

On a observé précédemment (partie 2.2.3.3) que l'utilisation de paramètres temporels optimisés pour l'observation de luminescence induite par plasma en conditions atmosphériques terrestres ne permet pas de filtrer efficacement les émissions du plasma pour l'observation de PIL en conditions martiennes. Dans cette partie, on s'intéresse donc à l'évolution temporelle des différentes émissions du plasma, pour identifier des paramètres temporels permettant une observation optimale de la PIL en conditions martiennes. Comme précédemment, on travaille d'abord avec le cristal de TiSa pour une analyse détaillée et identifier les meilleurs paramètres d'observation ; on applique ensuite ces paramètres à un échantillon naturel, l'apatite de Durango. La Figure 2.23 montre les courbes de décroissance de trois types d'émissions du plasma : le continuum (Figure 2.23A), une raie d'Al I (Figure 2.23B) et l'émission moléculaire du AIO (Figure 2.23C). Ces courbes décrivent l'expansion du plasma dans 1 bar d'air (courbe bleue), 7 mbar d'air (courbe noire), et 7 mbar de  $CO_2$  (courbe rouge).

On observe en Figure 2.23B que la variation de pression – de 1 bar à 7 mbar dans l'air – à un effet bien plus significatif sur l'évolution des émissions du plasma que le changement de composition du gaz – de l'air au  $CO_2$  à 7 mbar. C'est cohérent avec nos observations précédentes, basées sur les spectres intégrés dans le temps (parties 2.2.3.3 et 2.2.3.4). De plus, la courbe de décroissance de l'Al I dans 7 mbar d'air comme de  $CO_2$  présente un plateau entre environ 8 et 50  $\mu s$  (Figure 2.23B). Cela donne lieu à une durée de vie prolongée de cette émission atomique à basse pression par rapport à la pression ambiante, ce qui est cohérent avec d'autres études, comme EFFENBERGER et SCOTT 2010. Concernant les émissions moléculaires, on observe également en Figure 2.23C une différence significative entre la courbe obtenue à 1 bar, qui présente un plateau, et celles acquises à 7 mbar, qui décroissent plus régulièrement sur la gamme de délais observée. Suivant les paramètres temporels choisis, on peut observer une émission de AIO plus intense à 1 bar ou à 7 mbar.

Si l'on considère l'ensemble des émissions du plasma, on observe que, dans chacune de ces différentes conditions atmosphériques, elles sont significatives jusqu'à 80-100  $\mu s$  après le tir laser. On peut donc supposer que, jusqu'à ce délai, les émissions de luminescence induite par plasma peuvent être masquées par les émissions, généralement plus intenses, du plasma lui-même ; les émissions dont la durée de vie est inférieure à 100  $\mu s$  risquent donc d'être difficiles à observer en PIL en conditions martiennes, comme nous l'avons déjà été noté en conditions terrestres.

On peut aisément vérifier cette supposition, en utilisant les émissions des ions  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  dans le cristal de TiSa, dont les durées de vie sont de l'ordre de la microseconde et quelques dizaines de microsecondes respectivement. On a observé leurs spectres PIL en conditions terrestres en Figure 2.11, en notant la superposition spectrale et temporelle des émissions atomiques – liées à H et Al – et PIL de



**Figure 2.23** – Décroissance des émissions du plasma d’ablation de TiSa obtenu dans 1 bar d’air (courbes bleues), 7 mbar d’air (courbes noires) et 7 mbar de CO<sub>2</sub> (courbes rouges). (A) continuum ; (B) émission d’Al I à 309.27 nm ; (C) émission moléculaire du AIO à 510 nm. Figure extraite de CLAVÉ et al. 2022.

l’ion  $Ti^{3+}$ . En conditions atmosphériques martiennes, je n’ai pas réussi à observer les émissions PIL, ni de l’ion  $Ti^{3+}$ , ni de l’ion  $Ti^{4+}$ . Pour l’ion  $Ti^{3+}$ , ces difficultés s’expliquent facilement considérant la courte durée de vie de cette signature, l’intensité des émissions atomiques jusqu’à 50  $\mu$ s à 7 mbar (Figure 2.23B), ainsi que la diminution du signal PIL à basse pression. Pour le  $Ti^{4+}$ , je suis plus étonnée de ne pas réussir à l’observer en PIL Martien. Même quand les émissions d’AIO et de  $Ti^{4+}$  sont observées simultanément, on les observe à des longueurs d’onde différentes ( $Ti^{4+}$  avant 440 nm et AIO au dessus), permettant d’identifier la PIL pour des délais où les émissions moléculaires sont encore relativement intenses. La

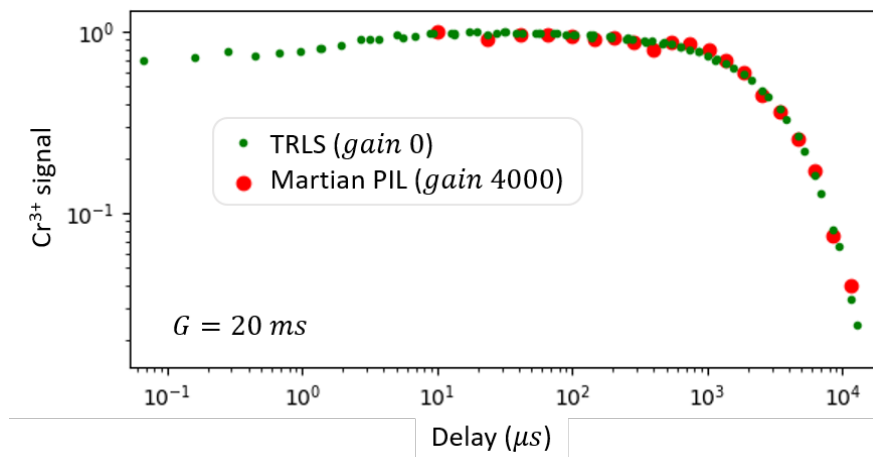


signature de l'ion  $Ti^{4+}$  est excitée par des photons ultra-violet entre 200 et 260 nm [ALOMBERT-GOGET et al. 2016]. Il est possible que l'émission du plasma dans cette gamme spectrale soit significativement plus faible à 7 mbar, à cause de la décroissance plus rapide de la température du plasma.

En ce qui concerne les signatures à plus longue durée de vie, elles devraient être observable sans interférence du plasma en utilisant des délais supérieurs ou égaux à  $100\mu s$ . Cela explique la facilité avec laquelle on a pu observer la signature du  $Cr^{3+}$  dans toutes les conditions atmosphériques explorées ici (Figures 2.19C et 2.22C).

Pour conclure, malgré les différences significatives observées entre les décroissances des émissions du plasma en conditions atmosphériques terrestres et martiennes, la durée de vie totale du plasma est comparable, autour de  $80-100\mu s$ . Par conséquent, le filtrage temporel seul ne permettra pas de séparer les émissions PIL des centres luminescents à courte durée de vie des émissions du plasma.

Finalement, on observe l'influence de l'évolution temporelle du plasma sur la décroissance de la luminescence de l'ion  $Cr^{3+}$ , induite dans le cristal de TiSa par les émissions du plasma. Pour cela, on compare en Figure 2.24 les courbes de décroissance obtenues pour cet ion en PIL en conditions martiennes (courbe rouge) et en TRLS (courbe verte), i.e. avec une excitation laser à 532 nm, avec des impulsions nanosecondes.

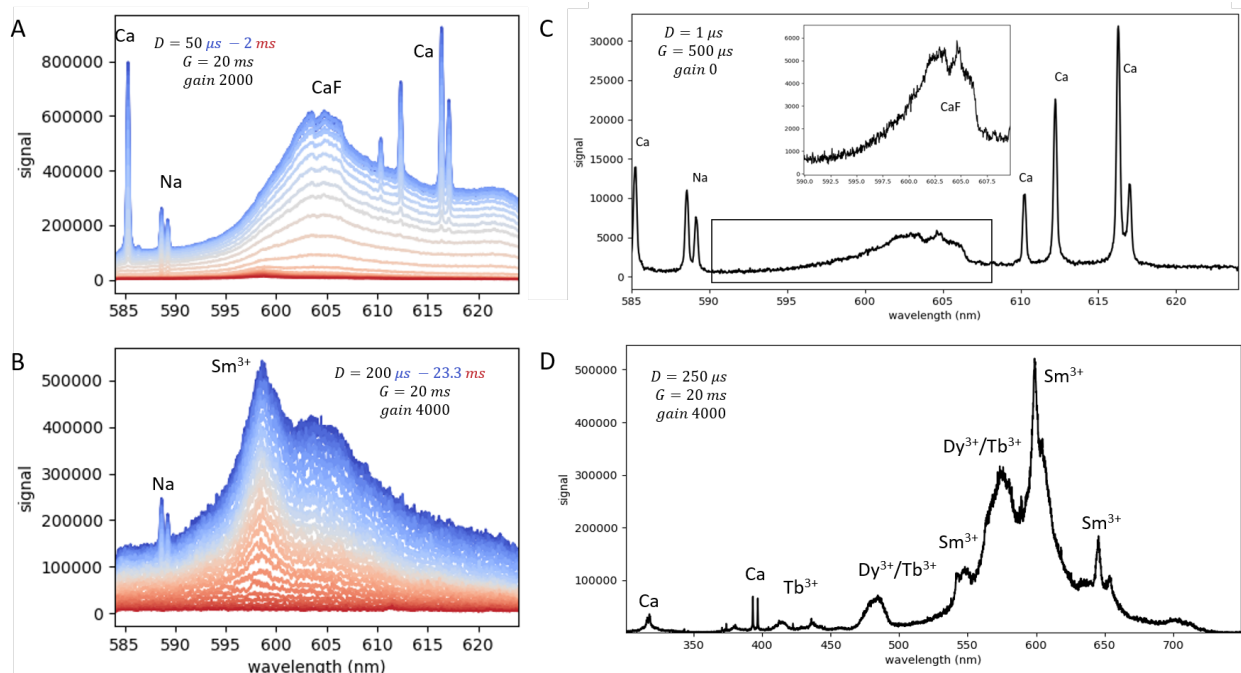


**Figure 2.24** – Décroissance de l'émission de  $Cr^{3+}$ , excité en PIL en conditions martiennes (courbe rouge) et en TRLS (excitation laser à 532 nm, courbe verte). La durée d'intégration est la même ( $D = 20ms$ ), mais les gains sont différents. Les courbes sont normalisées par l'intensité maximale. Figure extraite de CLAVÉ et al. 2022.

La courbe correspondant à la PIL en conditions martiennes ne commence qu'à partir d'un délai de  $1\mu s$  car les émissions du plasma interfèrent avec l'observation de la luminescence avant cela. On observe de plus – ce n'est pas montré ici – que le signal de  $Cr^{3+}$  obtenu en TRLS est significativement plus intense qu'en PIL en conditions martiennes; pour faciliter la comparaison de la décroissance, les intensités affichées en Figure 2.24 sont normalisées. L'intensité du signal observé en TRLS permet de détecter l'émission de  $Cr^{3+}$  jusqu'à des délais plus longs qu'en PIL. On observe également que les courbes de décroissance obtenues en TRLS et en PIL sont homothétiques. Cela montre que i) la durée d'excitation de la luminescence par le plasma d'ablation est négligeable devant le temps de décroissance de l'ion  $Cr^{3+}$ ; ii) l'excitation de l'ion  $Cr^{3+}$  en PIL en conditions martiennes implique les mêmes niveaux d'énergie qu'en TRLS. Cela montre également que, comme en TRLS, on peut s'appuyer sur l'analyse de la décroissance

de la luminescence pour faciliter l'interprétation des signatures obtenues en PIL martien, sans prendre en compte la différence de durée d'excitation de la luminescence.

On utilise maintenant l'échantillon d'apatite de Durango, pour tester l'applicabilité des observations précédentes à un autre échantillon. En particulier, on souhaite observer en PIL martien les signatures de terres-rares trivalentes présentes dans la matrice d'apatite, et difficilement détectables en LIBS. Comme décrit précédemment, deux défis principaux se présentent : i) la fragilité de cet échantillon qui ne permet pas toujours d'accumuler beaucoup de tirs laser en un point donné ; ii) le grand nombre de signatures moléculaires et de luminescence émettant entre 580 et 630 nm (notamment CaO, CaF, CaCl,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ ). Les résultats sont présentés en Figure 2.25.



**Figure 2.25** – Spectres LIBS et PIL de l'apatite de Durango, en atmosphère martienne. (A-B) Séries temporelles traçant la décroissance des émissions du plasma (A, principalement) et PIL (B) et montrant la superposition des signatures de CaF et  $Sm^{3+}$  vers 600 nm, les émissions moléculaires cédant la place à la luminescence vers un délai de  $200 \mu s$ . (C-D) Spectres LIBS et PIL martiens ; les paramètres temporels d'acquisition ont été optimisés grâce à l'analyse des séries temporelles présentées en A et B. Figure extraite de CLAVÉ et al. 2022.

J'ai dans un premier temps acquis un spectre avec un délai  $D = 100 \mu s$  et un temps d'intégration  $G = 20 ms$ , puisqu'on a déterminé précédemment que les émissions du plasma de TiSa en atmosphère martienne ont suffisamment décliné à ce moment là pour l'observation de PIL. Cependant, ce spectre présentait un certain nombre de signatures, difficiles à interpréter (pour cette raison, je ne le montre pas ici). J'ai donc acquis des séries temporelles, présentées en Figure 2.25A-B, pour séparer et identifier les signatures contenues dans ce premier spectre. On observe ainsi deux signatures principales : une bande centrée vers 605 nm et décroissant de façon continue entre 50 et  $\sim 200 \mu s$  ; et une signature plus fine présentant un maximum d'émission à 598 nm, d'intensité moindre jusqu'à environ  $200 \mu s$  et une décroissance plus lente. Les durées de vie de ces deux signatures laissent supposer que la première est probablement due à une émission moléculaire – bien qu'il soit difficile de trancher entre CaO et

CaF à partir de ces spectres – alors que la deuxième correspond certainement à la luminescence d'une terre-rare trivalente, probablement du  $Sm^{3+}$ . On utilise ensuite ces séries temporelles pour identifier des paramètres d'acquisition permettant d'observer chacune de ces signatures de façon optimisée ; les spectres correspondants sont présentés en Figure 2.25C-D. Le spectre de la Figure 2.25C permet d'identifier clairement la bande du CaF. En Figure 2.25D, on observe non seulement la signature du  $Sm^{3+}$  à 598 nm, mais aussi les bandes du  $Sm^{3+}$  à 645 et 705 nm – et possiblement à 563 nm – qui confirment l'identification de cet ion. Les signatures observées vers 415, 436,  $\sim$  490, 542 et 582 nm correspondent probablement à du  $Tb^{3+}$ , bien que celles autour de 480 et 580 nm pourraient aussi indiquer la présence de  $Dy^{3+}$  [GAFT et al. 2005 ; ROMPPANEN et al. 2021 ; J. ZHANG et al. 2018].

Comme on l'avait noté en *remote PIL* (section 2.2.2), on n'observe pas les signatures de l'ion  $Eu^{3+}$ , notamment vers 618-623 nm, alors que cette signature est clairement détectée en TRLS dans cet échantillon (Figure 2.5). Cette signature est en fait absente de tous les spectres PIL : en configuration classique comme en *remote PIL*, en conditions terrestres (Figures 2.9 et 2.17, respectivement). Cette absence de détection n'est donc pas liée aux conditions atmosphériques, mais plutôt à l'excitation PIL en général.

Globalement, on note donc que la largeur spectrale de l'émission du plasma peut exciter simultanément plusieurs centres luminescents, donnant lieu à un spectre complexe, avec des superpositions, et possiblement des élargissements, de bandes.

Considérant la décroissance des émissions du plasma d'ablation du TiSa (Figure 2.23), on s'attendait à ce que le plasma ait suffisamment évolué après  $100\mu s$  pour que les interférences avec la PIL soient minimales. Au lieu de cela, on observe (Figure 2.25) des superpositions significatives d'émissions moléculaires et PIL jusqu'à  $\sim 200\mu s$ . On propose deux éléments d'explication. D'abord, le délai de  $100\mu s$  a été identifié à partir d'un échantillon différent, de dureté et composition chimique différentes, et on s'intéresse à des molécules différentes. La température du plasma, ainsi que la densité des réactifs sont donc probablement différents, ce qui peut se répercuter sur l'évolution temporelle des émissions moléculaires. De plus, l'intensité des émissions moléculaires est significativement plus importante que celle des signatures PIL. Par conséquent, même un relativement faible signal de CaF, en fin de décroissance, peut être encore significatif comparé au signal PIL.

### 2.2.3.6 Conclusion & perspectives

SuperCam offre pour la première fois la possibilité d'observer de la luminescence induite par plasma sur Mars, en combinant la LIBS avec les capacités de résolution temporelle implémentées pour les spectroscopies Raman et de luminescence. On s'est donc intéressé à la faisabilité de telles observations ; on a étudié l'effet des conditions atmosphériques sur l'excitation et l'observation de la PIL. On a ainsi acquis le premier spectre PIL en conditions atmosphériques martiennes, et démontré que SuperCam pourrait, théoriquement, détecter de tels signaux sur Mars.

L'étude menée sur le cristal de TiSa nous a permis i) de montrer que les émissions de PIL sont corrélées à celles du continuum d'émission du plasma pour la gamme de pression 0.07 - 1000 mbar ; ii) d'observer que l'intensité de la PIL est plus affectée par la variation de pression du gaz ambiant que par un changement de gaz de l'air au  $CO_2$  ; iii) de constater que, comme en conditions atmosphériques terrestres, l'observation de signature de luminescence de courte durée de vie est compliquée en PIL en conditions martiennes. On a ensuite appliqué ces conclusions à un cristal naturel d'apatite de Durango, montrant d'une part, que la PIL en conditions martiennes se prête également à l'analyse d'échantillons naturels, et d'autre part, que les paramètres temporels d'acquisition doivent être adaptés à l'échantillon d'étude.

Cette étude est un premier pas pour comprendre comment la PIL pourrait compléter les spectroscopies LIBS, IRS and TRR-LS utilisées couramment avec SuperCam pour caractériser l'environnement géologique de *Perseverance* sur Mars.

De futures études pourraient porter sur les performances de la PIL pour l'analyse d'échantillons géologiques composés de micro-cristaux mono- ou multi-phasiques, par opposition aux macro-cristaux utilisés dans cette étude. De plus, il serait intéressant de caractériser précisément les avantages respectifs de la PIL et de la TRLS – telle qu'implémentée avec SuperCam – pour des analyses de luminescence à la surface de Mars. En effet, la large gamme spectrale d'excitation impliquée dans la PIL peut être vue comme un avantage – puisqu'elle permet d'exciter, et donc de détecter, un grand nombre de centres luminescents – ou comme un inconvénient – puisque cela peut donner lieu à des spectres d'émission complexes, avec des superpositions et élargissements de signatures spectrales. Par ailleurs, le faible signal obtenu en PIL constitue probablement le frein principal à l'implémentation de la PIL sur Mars. D'autant plus que, la PIL étant destructrice, accumuler davantage de tirs laser n'est pas nécessairement une option en PIL, comme cela peut l'être en TRLS pour augmenter le signal. En effet, des cristaux de petites tailles et/ou fragiles, tels que l'on pourrait espérer analyser sur Mars, ne supporteraient probablement pas des analyses répétées en PIL.

Plus généralement, il serait intéressant de poursuivre l'étude de la LIBS résolue en temps en conditions atmosphériques martiennes, notamment pour l'optimisation de l'observation des émissions moléculaires. Ces signatures sont très variées et permettent de détecter de nombreux éléments avec une limite de détection améliorée [ex. GAFT et al. 2014, 2020, 2019]. Cependant, les seules signatures moléculaires reportées dans les spectres martiens de ChemCam et SuperCam sont CaO et CaF, ainsi peut être que CaCl. *Quid* des autres oxydes, comme AlO, TiO, FeO, MnO, ... ? Peut-on les voir sur Mars ? Ces molécules sont-elles visibles – et simplement passées inaperçues – dans certains spectres martiens acquis avec ChemCam et SuperCam ?

Enfin, cette étude nous a permis d'explorer les différents processus mis en jeu dans les interactions entre le laser, le plasma et l'échantillon, ainsi que la diversité des émissions en résultant, et l'influence des conditions atmosphériques sur ces processus et émissions.

## 2.3 Les défis de la spectroscopie Raman sur Mars

La mission Mars2020 est la première à permettre l'utilisation de spectroscopie Raman pour l'exploration planétaire, avec les instruments SHERLOC (Raman UV, de proximité, décrit par BHARTIA et al. 2021) et SuperCam (excitation à 532 nm, analyses jusqu'à 7 m de distance); on a comparé brièvement ces instruments dans la partie 1.3.3. On se concentre ici sur le Raman de SuperCam.

Depuis plusieurs décennies, des études ont été dédiées aux analyses Raman à distance (*remote Raman*, comme ANGEL et al. 1992; HIRSCHFIELD 1974; WU et al. 2000), et aux possibles applications pour l'exploration planétaire [ex. ANGEL et al. 2012; BERLANGA et al. 2019; S.K. SHARMA et al. 2002, 2006], y compris on associant le Raman à la LIBS [S.K. SHARMA et al. 2007, 2009; WIENS et al. 2005]. L'ensemble des études qui ont mené au développement du Raman de SuperCam a mis en évidence différents défis. On présente dans un premier temps les différentes difficultés identifiées pour les analyses Raman à distance sur Mars (section 2.3.1), et certaines solutions implémentées dans le *design* du Raman de SuperCam. Dans un second temps, on présente une étude menée au laboratoire pour tenter d'approfondir

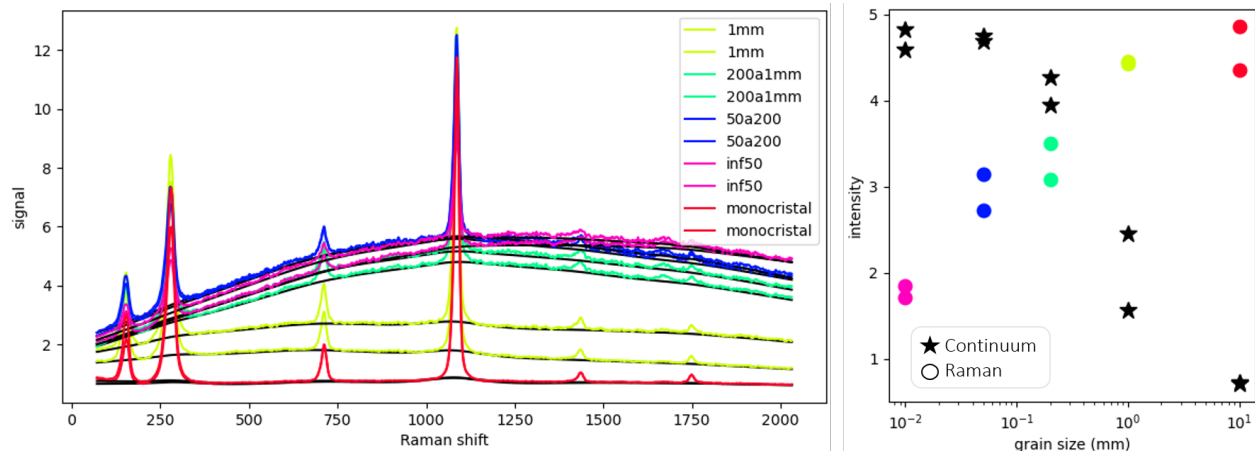
l'influence de la taille des grains d'échantillons naturels sur les observations de SuperCam (section 2.3.2).

### 2.3.1 Défis des analyses à distance

#### 2.3.1.1 La taille des grains

L'influence de la taille des grains en spectroscopie Raman a fait l'objet de multiples études qui ont révélé la complexité de ce paramètre, qui ne peut être étudié sans prendre en compte i) la taille de la zone d'illumination par laser; ii) le champ de vue de l'analyse; iii) la compaction/ porosité de l'échantillon [ex. DUY et al. 2017; GÓMEZ et al. 2019; KRISTOVA et al. 2015; PELLOW-JARMAN et al. 1996]. Le champ de vue du Raman de SuperCam va de 1.4 à 4.9 mm pour des cibles situées de 2 à 7 m de SuperCam [MAURICE et al. 2021]. Appliqué à des échantillons géologiques, un tel champ de vue couvre généralement de multiples grains (Figure 1.8). Dans cette configuration, les effets liés à la taille des grains dans la zone observée peuvent impacter significativement les spectres Raman.

Ainsi, A. Fau a observé l'influence de la taille des grains sur le spectre Raman d'un échantillon de calcite : en broyant un macro cristal de calcite, et tamisant la poudre résultant pour séparer les grains par gammes de taille, et en constituant des pastilles pour chaque gamme : >1 mm, 1 - 0.2 mm, 200 - 50 microns, et <50 microns. Les spectres correspondants, normalisés à l'écart-type, sont présentés en Figure 2.26; on montre également l'intensité du continuum obtenue pour chaque taille de grains. On observe qu'une taille de grains décroissante s'accompagne à la fois d'une augmentation du fond continu et d'une diminution du signal Raman. Des effets similaires ont été observés avec un cristal de quartz [FAU 2019], ainsi que des échantillons de gypse et d'epsomite [WIENS et al. 2021b].



**Figure 2.26** – Spectre Raman et intensité du fond continu en fonction de la taille des grains, pour un cristal de calcite. Données acquises par A. Fau dans le cadre de son travail de thèse [FAU 2019] ; les spectres sont normalisés par leur écart-type. La couleur des spectres est basée sur la taille de grains (de vert à rose pour des grains >1 mm, de 1 - 0.2 mm, de 200 - 50 micron, et <50 microns; le monocristal est en rouge); le *fit* du continuum est représenté en noir pour chaque spectre. À droite, les étoiles noires représentent l'intensité du continuum et les points de couleurs le signal Raman (mode  $\nu_1$  de l'ion carbonate).

**Origine de ces effets** – Parmi les études dédiées à l'influence de la taille des grains sur les spectres Raman, la majorité se concentre sur les variations d'intensité du signal Raman. La diffusion Raman est un processus volumique : plus l'excitatrice interagit avec un large volume de matériau, plus la probabilité

qu'un photon soit diffusé de manière inélastique est grande, et par conséquent, plus le signal Raman augmente. Quand la taille des grains diminue, les interactions surfaciques prennent le pas sur les interactions volumiques, ce qui explique la diminution du signal Raman [ex. KRISTOVA et al. 2015].

Comparativement, peu d'études discutent de l'évolution du fond continu dans les spectres Raman acquis sur des échantillons de tailles de grains variables, et encore moins s'intéressent à l'origine de ce fond continu.

Il a été noté qu'un tel continuum n'est pas observé avec des spectromètres à deux ou trois monochromateurs, qui filtrent beaucoup plus strictement l'angle des photons qui arrivent sur le détecteur [ex. GARDINER et GRAVES 1989]. Cela pourrait indiquer que ce signal est dû à des photons entrant dans le spectromètre avec des angles variés, à cause de la diffusion sur les petits grains; dans un spectromètre en transmission, ils peuvent alors impacter des pixels du détecteur ne correspondant pas à leur longueur d'onde, ce qui se manifeste sous forme d'un fond continu dans les spectres [ex. BEYSSAC 2020]. Cependant l'utilisation d'une fibre optique assure un strict filtrage angulaire des photons qui sont propagés et injectés dans le spectromètre ce qui devrait limiter significativement ce genre d'effets; pour cette raison, cette explication n'est pas satisfaisante pour un spectromètre équipé d'une fibre optique.

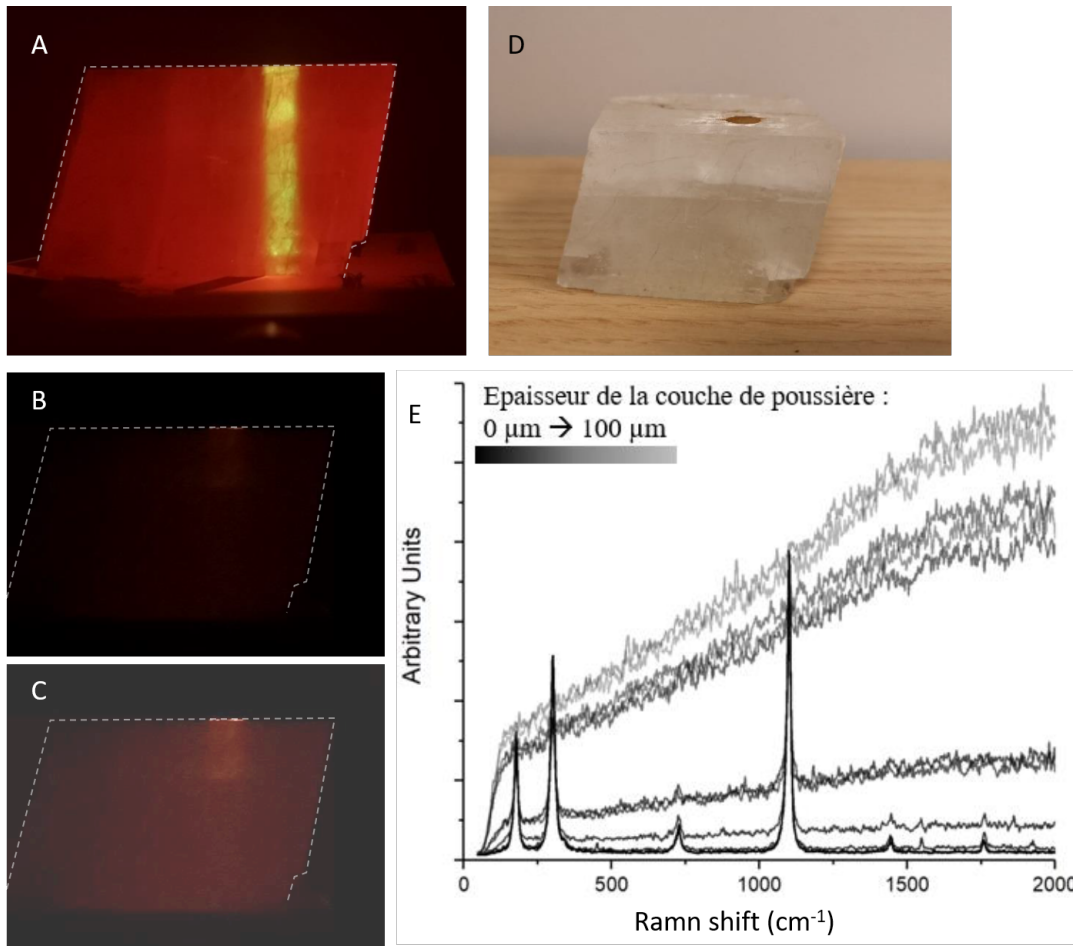
Par ailleurs, dans le cas de nanoparticules, ou quand la taille des grains devient petite devant la longueur d'onde du laser utilisé, on observe également des processus physiques particuliers, liés à des défauts de surface, des excitons, des effets de confinement quantique, etc., qui peuvent se manifester par un fond continu, dont l'intensité varie avec la taille des particules considérées [ex. AIA et al. 1994; BRUS 1984; CHAKRABARTI et al. 2004; THOMAS et al. 2015]. Ces effets ne sont cependant probablement pas significatifs dans le cas d'analyses d'échantillons géologiques avec SuperCam.

**Implications pour SuperCam** – Parmi les spectres illustrés en Figure 2.26, on observe que, malgré la diminution du signal et l'augmentation du fond, les modes Raman sont observés sur chaque spectre, même celui correspondant aux grains les plus fins. On peut donc penser que cet effet n'est pas gênant pour l'observation de signal Raman sur Mars. Cependant, différents facteurs doivent être pris en compte. D'abord, ces spectres ont été acquis au laboratoire, avec une fréquence de tirs de l'ordre du kHz permettant d'utiliser facilement plusieurs dizaines voire centaines de milliers de tirs (le nombre de tirs laser utilisé pour acquérir les spectres présentés en Figure 2.26 n'est pas indiqué dans FAU 2019) – les spectres Raman obtenus sur Mars sont typiquement acquis avec 200 ou 400 tirs laser, limitant le signal observable. Par ailleurs, dans certains cas, le fond continu devient tel qu'il peut saturer le détecteur; dans ce cas là, on doit dégrader les paramètres expérimentaux par rapport aux paramètres qui permettraient de maximiser le signal Raman, pour éviter cette saturation du fond. Enfin, dans le cas de SuperCam, avec l'amplification du signal effectuée par le spectromètre en transmission (VIS), un signal élevé donne lieu à un bruit amplifié.

### 2.3.1.2 La poussière

Les précédentes missions d'exploration martienne ont montré que la surface de Mars est globalement couverte d'une couche de poussière, composée de grains très fins, généralement riches en oxydes de fer. Une telle couche de poussière à la surface d'une roche est très défavorable aux analyses Raman : d'abord parce qu'elle peut empêcher de sonder efficacement la roche située dessous, et parce qu'elle induit les effets de taille de grains discutés précédemment, renforcés par la faible compaction de la poussière. Ainsi, en étudiant l'influence d'une couche de poussière déposée à la surface d'un cristal de calcite (Figure 2.27; *ibid.*), on observe qu'à partir d'environ 40  $\mu\text{m}$  de poussière à la surface de la cible, la lumière du laser est absorbée et diffusée par la poussière, et la majorité n'atteint pas le cristal d'intérêt, ce qui empêche

d'obtenir un signal Raman significatif du cristal. En parallèle de la diminution du signal Raman, on observe une augmentation importante du fond continu dans les spectres, attribuée à la diffusion inter-grains.



**Figure 2.27** – Effet d'une couche de poussière sur les analyses Raman. Contenu extrait de FAU 2019. (A-C) Pénétration du faisceau laser dans un cristal de calcite "propre" (A), ou recouvert d'une couche de poussière (B, JSC-1 pour simuler la poussière martienne). Pour ne pas saturer la caméra avec le faisceau laser vert, les images sont prises avec un filtre rouge. (C) est une copie de (B) avec augmentation du contraste et de la luminosité de l'image. Les contours du cristal sont dessinés en pointillés. (D) le JSC-1 déposé sur le cristal ; (E) les spectres Raman obtenus pour différentes épaisseurs de poussière.

Il a cependant été montré qu'effectuer quelques tirs LIBS sur une cible poussiéreuse permet de souffler une partie significative de la surface de la cible. En effet, l'onde de choc générée lors de la première phase d'expansion du plasma d'ablation pousse la poussière sur quelques centimètres (ex. en Figure 1.16B) ; on obtient ainsi une zone dépoussiérée autour du point d'analyse LIBS [GRAFF et al. 2011], permettant de sonder la roche elle-même en Raman [S.K. SHARMA et al. 2007] ou VISIR. On espère donc pouvoir s'affranchir de la majorité de cette contribution de la poussière en surface pour les analyses de SuperCam sur Mars, en effectuant les analyses Raman après la LIBS [MAURICE et al. 2021].

**Caractérisation de cet effet sur Mars** – Pour reproduire en conditions réelles les analyses de laboratoire présentées en Figure 2.27, et ainsi caractériser l'effet de la poussière dite éolienne – composante très

fine de la poussière, déplacée par le vent – sur les spectres Raman acquis avec SuperCam, j'ai proposé une activité de caractérisation dédiée. En comparant des spectres Raman acquis en un point donné avant et après LIBS, on peut théoriquement observer la contribution de la poussière soufflée par l'analyse LIBS entre les deux observations Raman. On effectue cette observation sur plusieurs cibles.

1. Avec les SCCTs de calcite et d'apatite, dont on connaît les spectres Raman, on peut observer l'effet de la poussière sur les modes Raman et sur le continuum en même temps. Cependant, ces cibles sont analysées en LIBS régulièrement (toutes les 6 semaines en moyenne), et la poussière éolienne est donc fréquemment retirée de ces cibles.
2. On analyse également une cible martienne, plus poussiéreuse, mais ne présentant probablement pas de signal Raman.

Après plusieurs mois de préparation, avec l'aide de plusieurs membres de l'équipe, cette activité a été implémentée sur Mars au sol 636 (4 décembre 2022). Une étude approfondie des données est en cours, on peut cependant déjà reporter que l'on n'observe pas de contribution significative de la poussière de façon systématique pour les trois cibles observées; on n'a donc *a priori* pas réussi à reproduire les résultats de l'étude de laboratoire. Quelques observations préliminaires sont incluses en Annexe (partie A.3.1).

### 2.3.1.3 Lumière "parasite" : lumière du jour, luminescence et fluorescence organique

À cause de la faible efficacité du processus Raman, toute source de lumière annexe peut fortement impacter les performances de la spectroscopie Raman. On a mentionné en partie 1.3.3 que la résolution temporelle permet, dans le cas de SuperCam, de s'affranchir de la lumière du jour, grâce à l'utilisation de courtes fenêtres d'acquisition (100 ns). De même, une grande partie des émissions de luminescence d'origine minérale présente des durées de vie très supérieures à la durée du tir laser (fréquemment de l'ordre de la dizaine de microsecondes à la milliseconde, ex. GAFT et al. 2015), et leur contribution dans la courte fenêtre d'acquisition Raman est alors généralement faible [ex. BEYSSAC 2020]. Certains centres luminescents inclus dans des minéraux présentent cependant des durées de vie de l'ordre de la nanoseconde, et la résolution temporelle ne permet alors pas de les séparer efficacement du signal Raman. Enfin, une troisième contribution peut provenir de molécules organiques. En effet, de nombreux composés organiques sont fluorescents [ex. WEISS 1943], et bien que l'excitation à 532 nm ne soit pas optimisée pour observer ces signatures, elles peuvent contribuer parfois aux spectres Raman de SuperCam sous forme d'un fond continu, possiblement très intense, qui peut dans certains cas masquer les modes Raman [BEZOUSKA et al. 1998]; on observe une telle contribution dans les spectres du diamant de SuperCam, à cause des molécules organiques contenues dans la colle de fixation du diamant (Figure 1.12).

### 2.3.1.4 Dégradations liées à l'irradiation

De nombreuses études ont mis en évidence les effets de l'irradiation, notamment UV, sur les matériaux : création de défauts ponctuels, de centres colorés, etc. qui peuvent modifier les propriétés optiques des matériaux. En particulier, les conséquences possibles de l'irradiation d'un matériau pour son spectre Raman sont : i) une diminution de l'intensité des modes Raman propres au matériau; ii) l'élargissement des modes Raman; iii) l'apparition de nouveaux modes Raman; et iv) l'apparition de signatures de luminescence, possiblement sous forme d'un fond continu [ex. BOBOYAROVA et al. 1999; LEIDE et al. 2004; SHLIMAK et al. 2019; VOITOVICH et al. 2018; H. ZHANG et al. 2018].

Sur Mars, il n'y a aujourd'hui ni champ magnétique global pour dévier les rayonnements ionisants, ni couche d'ozone pour filtrer les ultraviolets dans la gamme 200 - 400 nm venant du Soleil. La surface de Mars est donc soumise à des radiations significatives, et ce depuis des milliards d'années [ex. JAIN et al.



2006 ; MEGEVAND et al. 2021]. Il est attendu que cet environnement radiatif entraîne la dégradation de molécules organiques à la surface de Mars [ex. COURT et al. 2007 ; MEGEVAND et al. 2021 ; PAVLOV et al. 2002]. Les radiations, en cassant les liaisons chimiques, peuvent faire disparaître des modes Raman ; on observe également une augmentation du continuum dans les spectres Raman attribuée à des processus de diffusion liés à une augmentation du désordre dans l'échantillon [MEGEVAND et al. 2021]. Cet effet est observé pour la première fois en conditions martiennes réelles grâce aux cibles de calibration de SHERLOC et SuperCam, parmi lesquelles se trouvent de cibles organiques, embarquées spécifiquement pour la surveillance des dégradations en temps réel [BHARTIA et al. 2021 ; COUSIN et al. 2022].

Cependant, l'effet sur les minéraux soumis à ces radiations à la surface de Mars a peu été étudié, tout comme les implications pour leurs spectres Raman. Pour tester la faisabilité de la datation par luminescence pour les roches martiennes, les effets de l'irradiation sur des olivines ont mis en évidence l'apparition de défauts, qui peuvent générer des émissions de luminescence [ex. CLARK-BALZAN et al. 2021 ; JAIN et al. 2006 ; TAKADA et al. 2006]. Par ailleurs, des études ont reporté les effets de radiations sur certains minéraux, comme le quartz, ou sur l'absorption de groupes OH structuraux dans certains phyllosilicates [ex. FORNARO et al. 2020 ; B. WANG et al. 2015].

### 2.3.1.5 Hétérogénéités et complexité des échantillons naturels

En théorie, des roches naturelles observées sur Mars avec SuperCam pourraient présenter l'ensemble des contributions listées ci-dessus, compliquant significativement les analyses [ex. BEZOUSKA et al. 1998]. Au laboratoire, il est parfois possible de déterminer la contribution relative de certaines de ces contributions à l'aide d'une analyse précise de la décroissance du continuum : les processus de diffusion sont synchronisés sur le tir laser et le signal décroît suivant une gaussienne ; la luminescence – minérale ou fluorescence organique – suit une décroissance exponentielle [MEGEVAND et al. 2021]. SuperCam ne permet cependant pas d'observer la décroissance de signatures de façon suffisamment précise pour cela, à cause des limitations sur le nombre de tirs laser pour chaque observation, et du *jitter* électronique qui introduit une incertitude sur le délai effectif de l'observation.

De plus, la plupart des roches naturelles étant hétérogènes, on s'attend à ce que les grains échantillonnés dans chaque spectre Raman présentent des compositions et minéralogies variables. Les spectres de mélanges ainsi obtenus ont généralement des signaux Raman assez faibles, et on observe des interactions significatives entre les différentes phases en mélange. Ainsi, des grains opaques/absorbants (comme l'oxyde de fer) limitent la diffusion de l'excitatrice à un plus faible volume, et entraînent donc une diminution du signal Raman des phases en mélange.

### 2.3.2 Caractérisation de roches naturelles au laboratoire – influence de la taille des grains ?

La plupart des effets présentés dans la section précédente ont été étudiés au laboratoire, généralement à partir de macro-cristaux ou d'échantillons synthétiques. Ils sont donc peu représentatifs de la réalité des analyses *in situ* effectuées sur des roches naturelles complexes. Dans cette partie, on tente d'étendre les observations concernant l'influence de la taille des grains sur les spectres Raman à des échantillons naturels de roches.

On se place ici dans la continuité du travail de thèse d'Amaury Fau : il a étudié l'influence de la taille des grains à partir d'un macro-cristal de calcite ; avec le même banc de test, on essaie d'élargir ces résultats à des échantillons de roches, riches en calcite. On tente de se rapprocher des conditions d'analyses de SuperCam.

Les échantillons utilisés ici sont présentés plus en détail dans la section 3.2.2. Je m'intéresse en particulier ici à une série d'une dizaine de carottes de roches calcaires, c'est-à-dire riches en carbonate de calcium. Je m'appuie sur des spectres Raman acquis dans des conditions d'analyses proches de celles de SuperCam ; le banc de test utilisé et les spectres sont présentés dans la partie 3.2.4.

Les premières observations, à l'œil nu, n'ont pas permis d'observer de corrélation entre la taille estimée de grains dans les échantillons et les spectres Raman. On propose donc une caractérisation des tailles de grains plus systématique (section 2.3.2.1), pour confirmer l'absence de corrélation (section 2.3.2.2) au premier ordre. Des observations complémentaires de ces échantillons indiquent qu'ils présentent vraisemblablement de la fluorescence organique, qui contribue au fond continu dans les spectres Raman et nous empêche de caractériser un possible fond continu dû à des diffusions entre grains dans ces échantillons (section 2.3.2.3).

### 2.3.2.1 Caractérisation de la taille des grains par micro-imagerie

En travaillant avec des carottes de roches naturelles, on ne peut plus s'appuyer sur des tamisages successifs pour contrôler la taille des grains dans les échantillons analysés. On propose ici une méthode, basée sur des images de haute résolution – comparables aux RMIs de SuperCam – pour caractériser la texture des échantillons au premier ordre.

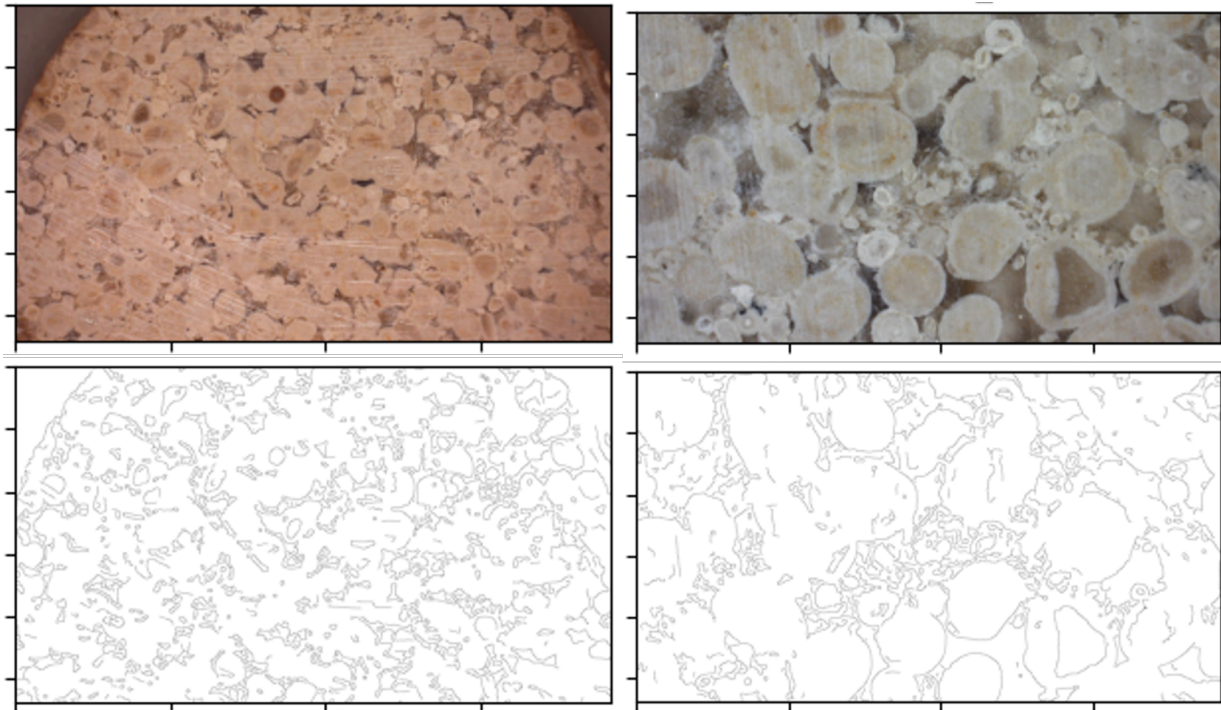
On acquiert donc des images haute résolution de nos échantillons de calcaire, comme illustré en Figure 2.28. Pour chaque échantillon, on utilise deux positions de la caméra : en position basse, la résolution est maximale (images HR, pour *high resolution*) ; en position haute, la résolution est un peu plus proche de celle des RMIs pour les cibles situées à quelques mètres du rover (images MR, pour *medium resolution*).



**Figure 2.28** – Acquisition d'images haute résolution d'un échantillon de calcaire. À gauche, la caméra (en position basse) et l'échantillon de calcaire. À droite, les images MR (en haut) et HR (en bas).

À partir de ces images, on extrait automatiquement les contours des grains. Pour cela, on applique une série d'étapes de traitement d'images : on passe d'abord l'image originale en niveaux de gris ; ensuite, l'image est étirée (*stretched colors*), pour couvrir toute la gamme de nuances disponible. Enfin, on applique

un filtre de Canny pour identifier les contours dans l'image. Les contours ainsi obtenus pour des images MR (à gauche) et HR (à droite) d'un même échantillon sont illustrés en Figure 2.29.



**Figure 2.29** – Exemple d'extraction des contours à partir d'images MR (à gauche) et à HR (à droite). On voit en haut les images, et en bas les contours extraits de ces images.

On reconnaît un grand nombre de grains dans les cartes de contours extraits des images.

Si on part de l'hypothèse que les contours ainsi identifiés correspondent principalement à des interfaces entre grains, le nombre de pixels "noirs" – c'est-à-dire sur les contours – doit être faible pour de larges grains (peu d'interfaces entre grains dans le champ de vue), et élevé pour des petits grains (champ de vue rempli d'interfaces entre grains). On utilise donc le nombre de pixels noirs dans la carte des contours, noté  $N_{pn}$  dans la suite, comme critère pour caractériser la taille de grain au premier ordre.

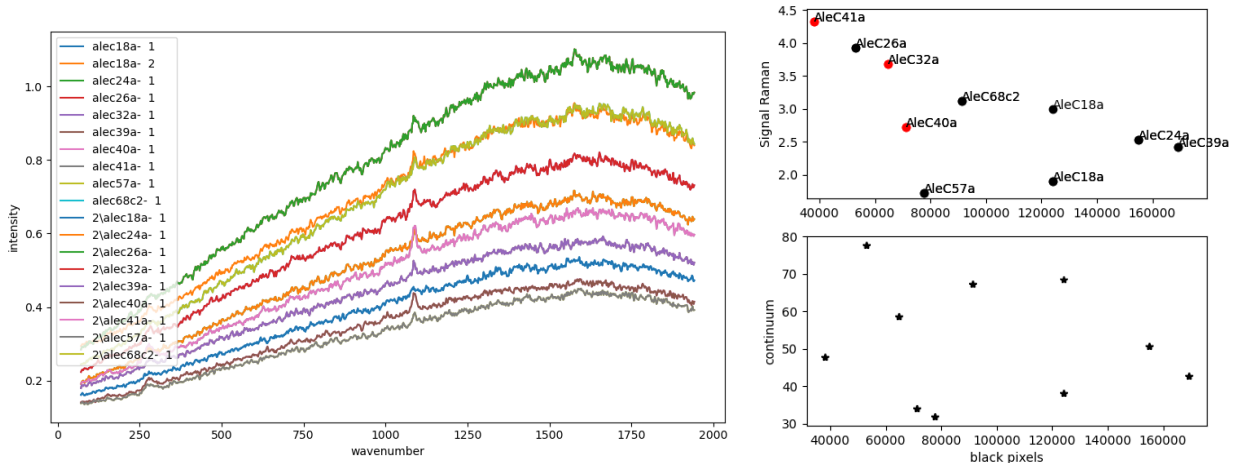
Pour valider l'utilisation du nombre de pixels noirs dans les images haute résolution pour caractériser la texture, j'ai effectué différentes observations que je présente en Annexe (partie A.3.2). On observe que les images MR ne permettent pas de caractériser les échantillons présentant les grains les plus fins; dans la suite, je travaille donc de préférence avec les images de résolution maximale, pour limiter les risques.

### 2.3.2.2 Taille des grains, continuum et signal Raman

On cherche ensuite à déterminer si l'intensité du signal Raman et/ou du continuum pour chaque échantillon est corrélée à la taille des grains. Pour cela, on extrait les intensités comme précédemment mais sans normalisation. Les spectres et intensités correspondantes sont illustrées en Figure 2.30.

On observe que l'intensité du continuum n'est pas corrélée au nombre de pixels noirs obtenus à partir des images correspondantes.

Pour le signal Raman, si corrélation il y a, elle est significativement plus faible que pour les données obtenues à partir du cristal de calcite. Le signal Raman, présenté en haut à droite présente peut être une



**Figure 2.30** – Spectres Raman des échantillons dont on a estimé la taille des grains en Figure A.12; à droite, intensités du continuum et du signal Raman ( $\nu_1$  de l'ion carbonate) extraites de ces spectres en fonction de la moyenne du nombre de pixels noirs obtenus dans les 2 images HR de chaque échantillon.

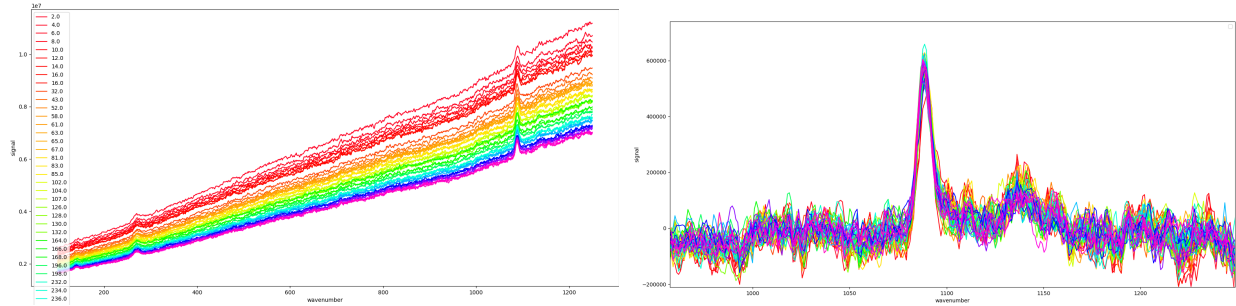
certaine corrélation pour une partie des échantillons considérés, mais 1) certains échantillons ne sont pas du tout alignés – comme Ale C57a – et 2) on observe que les deux spectres acquis sur l'échantillon Ale C18a ont des signaux très différents l'un de l'autre. Pour expliquer cette variabilité, on considère deux options. Des hétérogénéités ou de la variabilité dans les caractéristiques de l'échantillon peuvent donner lieu à d'importantes variations dans les spectres, suivant le point d'analyse utilisé. Il est aussi possible que le signal évolue au cours du temps.

Dans le premier cas, il faudrait caractériser plus spécifiquement la texture de l'échantillon dans le champ de vue de l'analyse Raman. En revanche, si des variations temporelles du signal Raman sont observées, la taille des grains ne peut pas être le seul facteur dictant les intensités Raman et du continuum. Il est donc critique de déterminer s'il existe de telles variations temporelles, et le cas échéant, de les caractériser.

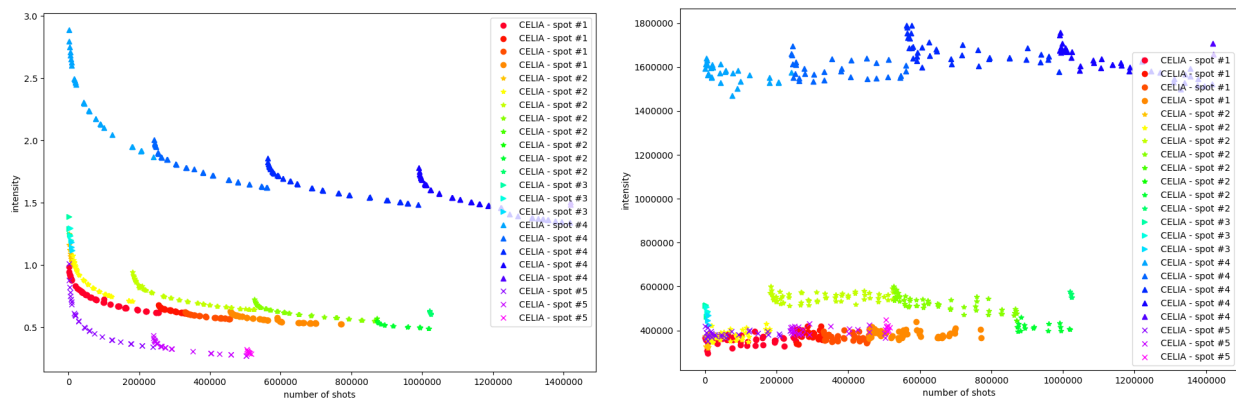
### 2.3.2.3 Évolution du spectre Raman au cours du temps

Nous avons dans un premier temps observé que, lorsqu'un des nos échantillons LGL est soumis à des tirs laser à répétition, l'intensité du fond continu décroît avec le nombre de tirs laser. Cet effet est visible dans les données acquises à l'IMPMC, avec une fréquence de tir laser de l'ordre du kHz (détails dans la section 3.2.4), et au CELIA à 10 Hz. On montre par exemple en Figure 2.31 une série de mesures obtenue à 10 Hz. On observe une décroissance significative du continuum au cours de la période où la cible est soumise aux tirs laser; le signal Raman, en revanche, illustré après soustraction du fond dans la Figure 2.31, ne varie que peu.

On a acquis plus de vingt séries de mesures, en cinq points d'analyse sur l'échantillon Ale C63a. Chaque série de mesure correspond à une période pendant laquelle on tire sur l'échantillon de façon ininterrompue pendant plusieurs heures – typiquement une douzaine d'heures. Les spectres montrés en Figure 2.31 correspondent à une telle série de mesures. Entre deux séries, le laser est coupé pendant quelques heures (typiquement la nuit ou le week-end). On extrait ensuite les intensités du fond et du mode  $\nu_1$  de l'ion carbonate, et on observe leur évolution en fonction du nombre de tirs laser par point d'analyse (Figure 2.32).



**Figure 2.31** – Évolution des spectres Raman avec le nombre de tirs laser pour une série de mesures. À gauche, les spectres obtenus après un temps croissant d’irradiation laser (à 532 nm) ; les spectres rouges sont obtenus dans les premiers instants, puis la couleur va vers le rose quand le temps d’irradiation augmente, pendant plusieurs heures. À droite, le mode  $\nu_1$  de l’ion carbonate, une fois le continuum soustrait.



**Figure 2.32** – Intensités du continuum (à gauche) et du signal Raman (à droite) en fonction du nombre de tirs laser (à 10 Hz). Les différents marqueurs représentent les observations effectuées en différents points à la surface de l’échantillon ; les différentes couleurs représentent les séries de mesure pendant lesquelles le laser est allumé en continu.

Pour commencer, on observe que, suivant le point d’analyse, les intensités du continuum et du signal Raman varient de façon significative. Notons que le champ de vue utilisé pour les analyses au CELIA est plus petit que ceux du banc de l’IMPMC ou de SuperCam ; par conséquent, on peut s’attendre à une plus grande sensibilité à des hétérogénéités, ou des variations locales de taille de grains, qui peuvent donner lieu à des variations d’intensité avec le point d’observation. Malgré ces différences d’intensité, on observe des variations comparables pour les différents points d’analyse.

On observe une décroissance globale du continuum avec le nombre de tirs laser, pour chacun des cinq point d’analyses. Pour chaque point, la tendance globale est très bien modélisée par une somme de deux fonctions exponentielles. On observe également que cette décroissance est partiellement réversible : chaque fois que le laser est éteint pendant un certain temps, l’intensité du continuum remonte. Quand on rallume le laser, l’intensité du continuum diminue rapidement pendant quelques centaines/milliers de tirs, avant de retrouver la tendance principale.

Contrairement au continuum, le signal Raman reste globalement stable quand on accumule plus d’un million de tirs laser. Le signal observé en début de série est légèrement plus important qu’à la fin de la série précédente, rappelant le régime réversible observé pour le continuum. Notons que, avant chaque série de mesure, j’ai laissé le laser chauffer pendant une vingtaine de minutes, pour réduire les risques de

variabilité liée au laser.

On a répété ces analyses sur plusieurs de nos échantillons LGL (calcaires ou grès – pour les grès, on utilise le mode Raman du quartz, vers  $465\text{ cm}^{-1}$ ), avec différentes valeurs d'énergie laser, et différents taux de répétition (de l'ordre du kHz à Jussieu et 10 Hz au CELIA). Pour toutes ces conditions, les résultats obtenus sont similaires : une décroissance globale, non-réversible du fond, à laquelle s'ajoute une composante réversible.

### 2.3.2.4 Discussion

#### Nature du fond

La variabilité observée du continuum ne semble pas cohérente avec un phénomène de diffusion aux interfaces inter-grains. En effet, pour observer une telle décroissance dans ce cas là, il faudrait réduire la quantité d'interfaces pour réduire la diffusion, i.e. il faudrait que le laser modifie significativement la texture du matériau. Les énergies laser utilisées ici ne sont pas suffisantes pour cela, et réduire l'énergie laser devrait réduire, voire mettre fin à la décroissance du signal, ce qui n'est pas observé ici.

Le continuum – ou du moins la partie variable du continuum – observé ici n'est donc probablement pas lié à la diffusion inélastique liée à la texture des échantillons. Il est donc vain d'essayer de le corrélérer à la taille des grains.

L'explication la plus probable repose sur le lessivage (*bleaching*) de fluorescence organique. En effet, on travaille ici avec des échantillons de roches sédimentaires, dans lesquelles les composés organiques sont omniprésents sur Terre. Par ailleurs, il est fréquent que la fluorescence organique se manifeste comme un fond continu, de courte durée de vie (typiquement nanoseconde), ce qui correspond à nos observations. Enfin, le processus de *photobleaching* est défini comme la perte permanente de la capacité d'émettre de la fluorescence, due à la destruction des molécules fluorochromes par exposition à une excitation lumineuse. Ce phénomène est connu, et même utilisé depuis longtemps (par exemple PETERS et al. 1974) et caractérisé par une décroissance du signal comparable à celle qu'on observe (par exemple SONG et al. 1995; WÜSTNER et al. 2014).

#### Choix des échantillons

On a choisi cette série d'échantillons pour observer l'effet de la taille des grains sur le fond Raman, dans le cas d'échantillons naturels, présentant des grains de tailles variables, du ciment, etc. En passant de calcite broyée à calcaire, l'objectif était de généraliser les observations des études précédentes. Cependant, le transfert de monocristal à roche naturelle n'a pas été aussi simple qu'anticipé, et la fluorescence des molécules organiques présentes dans les échantillons de roches, ainsi que les questions de *bleaching* nous ont empêchés de caractériser les effets physiques de diffusion inter-grains dans ces échantillons.

Cette étude n'a pas permis de faire avancer la compréhension des effets de la taille de grains sur le fond continu dans les spectres Raman et soulève la question du choix des échantillons utilisés pour les études expérimentales, de la représentativité des échantillons synthétiques et de la complexité des échantillons naturels.

Pour s'approcher des conditions martiennes, on pourrait soumettre ces échantillons à un traitement thermique, pour brûler la matière organique qu'ils contiennent, et ainsi recentrer l'étude sur des caractéristiques inorganiques, comme les effets de tailles de grains.

## 2.4 Synthèse & Perspectives

Les techniques de spectroscopie laser mises en œuvre par SuperCam ont été étudiées au laboratoire et utilisées dans des contextes et environnements variés depuis des décennies. Malgré cela, la complexité des processus physiques impliqués, et le grand nombre de paramètres mis en jeu, continuent de présenter un certain nombre de défis liés à l'acquisition des signaux et à leur interprétation. Les études expérimentales au laboratoire permettent d'explorer et contraindre ces processus physiques, et l'influence de différents paramètres. J'ai présenté dans ce chapitre le banc de test mis en œuvre au CELIA pour étudier ces processus, et deux principaux axes d'études expérimentales.

Le banc de test du CELIA permet d'utiliser la LIBS, le Raman et la spectroscopie de luminescence résolues en temps, avec la possibilité de simuler les conditions atmosphériques martiennes. Cela permet de reproduire les conditions d'analyses de SuperCam, et d'acquérir des données comparables aux données martiennes. On explore également des configurations, paramètres et applications différentes, pour mieux étudier différents processus, et ainsi i) optimiser l'acquisition des données sur Mars; ii) comprendre la nature et la diversité des signaux contribuant aux spectres acquis avec SuperCam.

En étudiant la diversité des signaux et informations accessibles à partir de l'ablation d'un matériau, je me suis intéressée à l'évolution du plasma, à l'influence des conditions atmosphériques, mais aussi à la luminescence induite par un plasma dans un échantillon. Ces travaux ont donné lieu à deux publications dans *Spectrochimica Acta : Part B* (CLAVÉ et al. 2021, 2022).

Le deuxième axe d'étude présenté ici est dédié au Raman, et en particulier aux processus et paramètres qui peuvent compliquer la détection et l'interprétation d'un signal Raman, en induisant un fond continu dans les spectres, ou en réduisant l'intensité du signal Raman. En travaillant avec des échantillons de roches pour tenter de caractériser les effets de diffusion dans les matériaux à grains fins, on a observé que ces processus sont souvent combinés et qu'il est alors difficile d'identifier la source des signaux observés.

Dans ces deux études, on a donc observé de nombreux processus pouvant modifier les spectres LIBS comme Raman, induisant une grande diversité de signaux. Ces signaux peuvent i) être porteurs d'informations complémentaires, ii) compliquer l'observation et/ou l'interprétation du signal d'intérêt.

---

# STRATÉGIES D'ANALYSES DES DONNÉES LIBS, RAMAN ET VISIR

---

## Contenu

---

3.1	Stratégies d'analyse des données SuperCam . . . . .	100
3.1.1	Description des données SuperCam . . . . .	100
3.1.2	Vers des analyses statistiques . . . . .	102
3.1.3	Décomposition de signaux complexes . . . . .	107
3.1.4	Quantification à partir des données LIBS : la MOC . . . . .	116
3.1.5	Combinaison de données multi-techniques . . . . .	124
3.1.6	Conclusion & perspectives . . . . .	128
3.2	Base de données CRAPS . . . . .	129
3.2.1	L'analyse de carbonates en LIBS, Raman et VISIR . . . . .	129
3.2.2	Les échantillons . . . . .	130
3.2.3	Spectres micro-Raman – LGL . . . . .	131
3.2.4	Spectres Raman à distance – IMPMC . . . . .	131
3.2.5	Spectres LIBS en conditions martiennes – IRAP . . . . .	133
3.2.6	Spectres VISIR – IPAG . . . . .	135
3.2.7	Bilan des données acquises . . . . .	136
3.2.8	Observation des données, <i>outliers</i> et pré-traitement . . . . .	136
3.2.9	Discussion & perspectives . . . . .	144
3.3	Vers la combinaison de données multi-techniques . . . . .	145
3.3.1	Arbres de décisions – Intelligibilité des modèles et simplicité de l'algorithme . . . . .	146
3.3.2	Forêts aléatoires – Plus de variabilité pour plus de robustesse . . . . .	150
3.3.3	Implémentation de l'algorithme . . . . .	152
3.3.4	Quelques précautions à prendre pour la fusion <i>low-level</i> des données . . . . .	161
3.3.5	Classification à partir de données multi-techniques fusionnées . . . . .	163
3.3.6	Modèles hiérarchiques et questions binaires . . . . .	166
3.4	Discussion & perspectives . . . . .	170

---



SuperCam fournit des données spectrales acquises à distance à l'aide de différentes techniques. Du fait de la complexité intrinsèque des techniques utilisées (discutée dans le Chapitre 2 pour les spectroscopies laser), la grande diversité des cibles analysées et des possibles biais expérimentaux, l'interprétation des spectres constitue un véritable défi. Pour tirer parti de la richesse des données acquises avec SuperCam, le traitement de ces données est clé : sans un effort approfondi et continu pour optimiser l'analyse et l'interprétation des données, on ne peut pas utiliser le plein potentiel d'un instrument. Cet effort doit être déployé pour chacune des techniques d'analyse mise en œuvre par SuperCam, ainsi que pour leur combinaison.

Dans ce chapitre, on décrit d'abord les méthodes et outils numériques développés et utilisés dans le cadre du projet, pour l'analyse des données martiennes (partie 3.1). Dans un second temps, on présente le travail effectué en appui du projet, dans les laboratoires, avec des échantillons choisis, des conditions expérimentales contrôlées, et des approches numériques approfondies. En particulier, on a constitué une base de données multi-technique de laboratoire, en conditions similaires à SuperCam (partie 3.2) et on l'utilise pour explorer des stratégies de fusion de données pour résoudre des problèmes de classification à l'aide de forêts aléatoires (partie 3.3).

Ce chapitre contient des descriptions techniques de science des données, en particulier dans la partie 3.3 ; des indications sont proposées au début des parties 3.2 et 3.3, pour aider chaque lecteur à trouver le mode de lecture lui permettant d'accéder au niveau de détails qui l'intéresse.

### 3.1 Stratégies d'analyse des données SuperCam

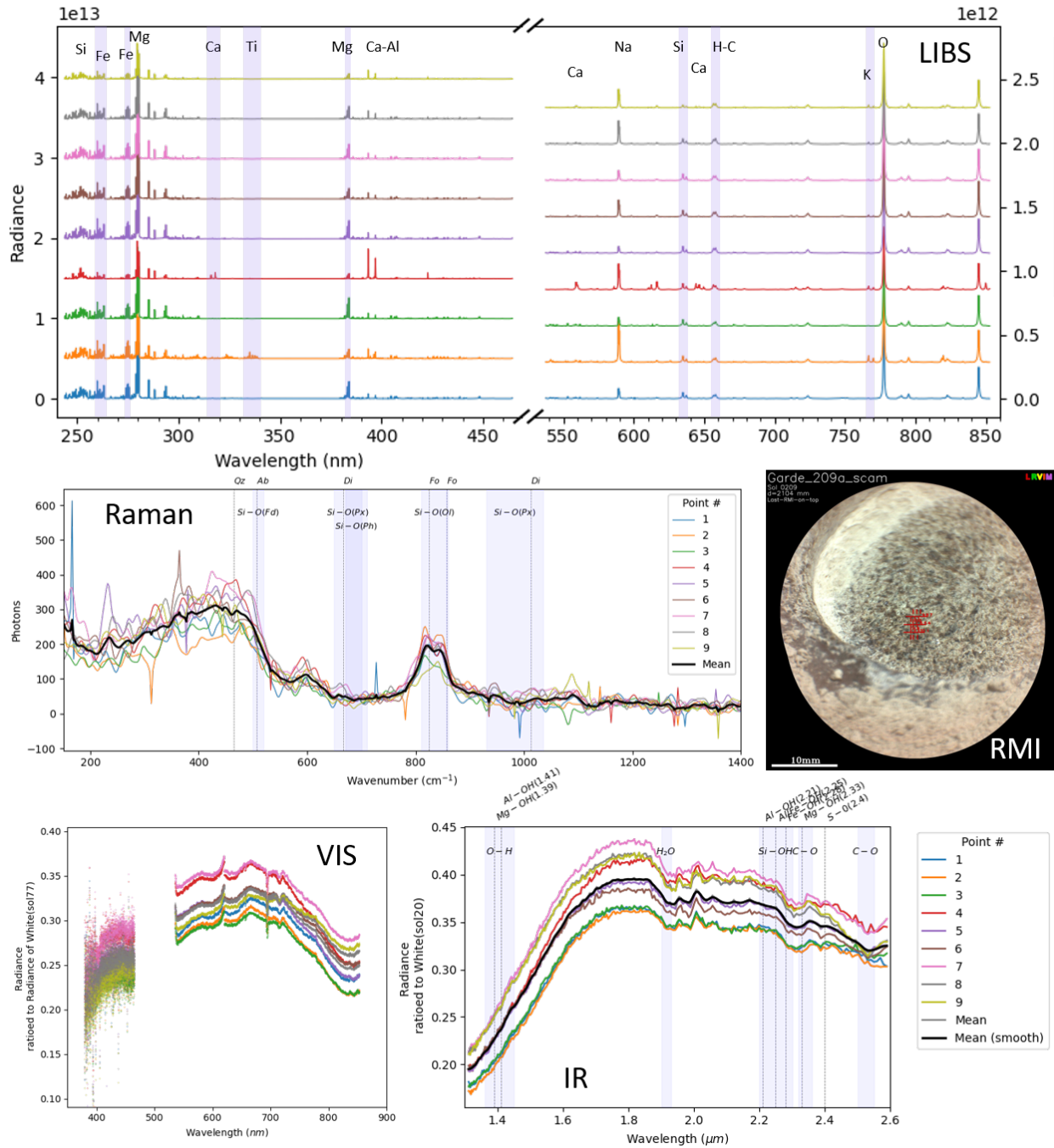
À cause des exigences de la mission, il existe différentes échelles de temps critiques pour l'analyse des données acquises sur Mars. Du point de vue *Tactical*, on détermine chaque jour si les résultats des dernières analyses effectuées sur Mars impactent le planning des opérations prévues pour le jour suivant : si une activité a échoué, on peut vouloir la répéter ; si une cible présente des caractéristiques particulièrement intéressantes, on peut choisir d'acquérir d'autres données sur cette cible au cours des jours suivants. Suivant les déplacements prévus pour le *rover*, on a souvent quelques jours pour analyser les données plus en détails, les comparer aux analyses précédentes et présenter à l'équipe projet des résultats clés ; on peut ainsi adapter le plan, ajuster la priorité de différentes activités dans le cadre de la *Campaign Implementation*. En CI, il est critique de pouvoir synthétiser les données acquises durant la campagne, à intervalles réguliers (quelques semaines à un mois), pour documenter la façon dont les différents objectifs identifiés pour la campagne sont progressivement accomplis. Enfin, à l'issue d'une campagne scientifique, on reprend toutes les données pour une analyse globale pour dégager les résultats.

Pour soutenir ces différents niveaux d'analyse des données, j'ai participé au cours de ma thèse aux différents groupes de travail (WG), présentés brièvement en section 1.3, qui développent des outils numériques et travaillent en continu à l'amélioration des stratégies d'analyse.

#### 3.1.1 Description des données SuperCam

Comme décrit au chapitre 1, le premier niveau d'analyse des données est effectué chaque jour par le *scientific Payload Downlink Lead* (sPDL), à l'aide notamment des outils de visualisation des données et de préparation des rapports d'observations : les *SuperCam Display Tools* et les *Quicklooks*. Toutes les données martiennes sont donc analysées dans les heures suivant leur réception sur Terre ; on évalue leur qualité et un premier niveau d'interprétation est proposé.

Par exemple, on présente en en Figure 3.1 un aperçu des données acquises sur la cible Garde au sol 209.



**Figure 3.1** – Aperçu des données multi-techniques acquises par SuperCam sur le patch Garde (raster 209a), telles qu'elles sont présentées dans le Quicklook ; spectres LIBS en haut, spectres Raman et mosaïque RMI au milieu, et spectres VIS et IR en bas.

On peut voir que la RMI est nette et bien exposée ; les croix rouges indiquent la position des analyses LIBS. Le signal LIBS est de bonne qualité, avec des intensités comparables sur les 9 points du *raster* ; les spectres sont globalement dominés par les signatures de Si, Fe et Mg ; le point #4 présente un signal de Ca significativement supérieur aux autres points. Le signal de Na est variable ; les raies d'émissions des éléments Al et K sont de faible intensité. Les spectres Raman sont bruités, mais on distingue un doublet à 820-840  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de l'olivine ; la large bande entre 200 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que celle autour de 600  $\text{cm}^{-1}$  sont associées à la fibre optique (discuté en partie 3.1.3.2). On observe de plus possiblement une petite signature vers 1090  $\text{cm}^{-1}$ , qui pourrait indiquer la présence de carbonates, mais considérant le niveau de bruit des spectres, une étude plus approfondie est nécessaire pour le confirmer. En VISIR, on observe les deux côtés d'une large bande d'absorption entre 700 nm et 1.5  $\mu\text{m}$ , associée au  $\text{Fe}^{2+}$ , possiblement dans l'olivine ; la bande due à l' $\text{H}_2\text{O}$  à 1.9  $\mu\text{m}$  est visible mais relativement peu profonde. Enfin, on observe une relativement large bande à 2.3  $\mu\text{m}$ , possiblement associée à une faible bande à 2.5  $\mu\text{m}$  ; ces deux bandes peuvent indiquer la présence de phyllosilicates et/ou de carbonates.

Notons que cette figure ne donne qu'un aperçu limité des *Quicklooks*, qui comptent typiquement 20 à 30 diapositives, incluant notamment des zooms sur des raies d'intérêt dans les spectres LIBS et différentes annotations pour faciliter l'interprétation des spectres Raman. Par ailleurs, les sPDLs sont également invités à utiliser *DisplaySpectra* pour regarder les spectres de plus près, et notamment observer l'évolution des spectres obtenus pour les différents tirs laser effectués en chaque point.

Cependant, cette première analyse – bien que très importante – présente des limites, à cause, notamment, du grand nombre de données acquises avec SuperCam : la Table 3.1 présente une estimation du nombre de spectres acquis avec SuperCam au cours de la première campagne scientifique (premiers  $\sim 400$  sols de la mission ; présentée brièvement en partie 1.2.5).

	LIBS	VISIR	Raman
Nombre de variables par spectre	7933	6181	3888
Nombre de cibles	225	225	15
Nombre de points	2000	2000	150

**Table 3.1** – Estimation du nombre d'analyses effectuées autour du rover avec SuperCam au cours des  $\sim 400$  premiers sols de la mission.

De plus, cette première analyse est effectuée par une personne différente chaque jour, ou presque ; en fonction de son domaine d'expertise, les interprétations peuvent varier. Il est donc nécessaire de standardiser, et d'automatiser une partie de l'analyse et l'interprétation des données.

Par ailleurs, comme on l'a vu dans le chapitre 2, les données spectrales sont complexes et peuvent être affectées par de nombreux paramètres ; une simple observation des données ne permet pas de prendre en compte ces effets. Pour gérer la haute dimensionalité et la complexité de nos données, on peut utiliser des outils numériques, des modèles statistiques.

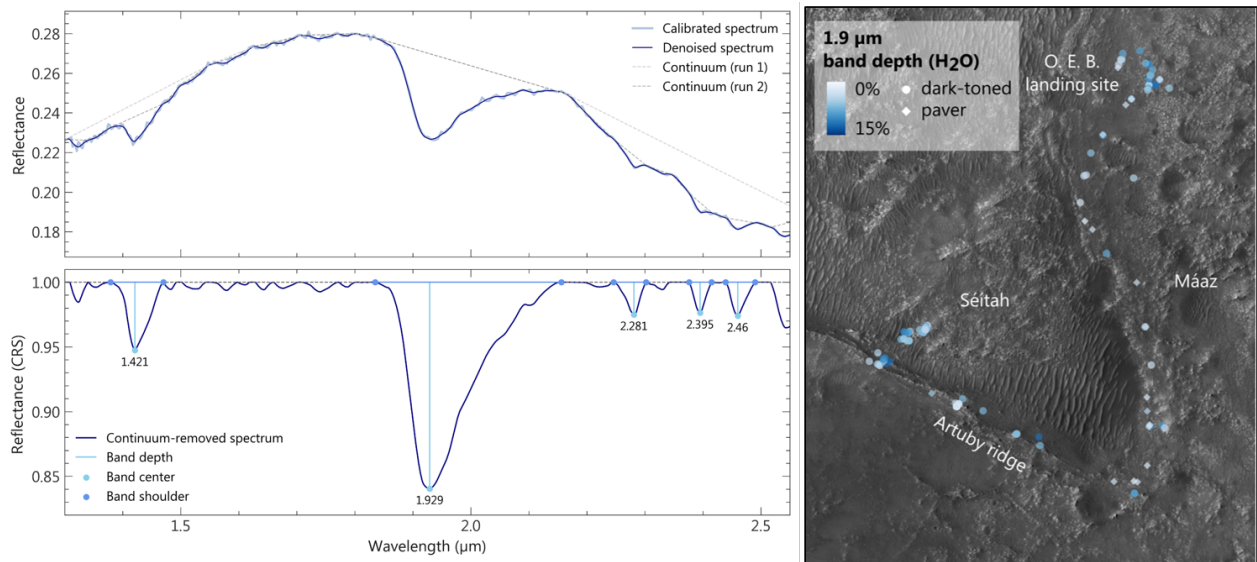
### 3.1.2 Vers des analyses statistiques

#### 3.1.2.1 Analyses mono-variées & paramètres spectraux

On peut extraire certaines informations contenues dans les spectres LIBS, Raman et VISIR en utilisant des analyses dites mono-variées. En LIBS et en Raman, on s'intéresse à un pic donné (raie d'émission ou mode de diffusion, respectivement), dont on peut extraire i) l'intensité (maximum ou aire), ii) la position

et iii) la largeur (FWHM); en VISIR, de la même façon, on peut s'intéresser à une bande d'absorption : sa profondeur, sa largeur et la position du maximum d'absorption sont porteuses d'information.

**En VISIR** – Ce type de paramètres spectraux est fréquemment employé, en particulier en imagerie multispectrale, et pour les données orbitales (ex. VIVIANO-BECK et al. 2014). On les applique également aux données SuperCam [ex. MANDON et al. accepted](Figure 3.2), et un critère de SNR à partir des profondeurs de bandes permet de caractériser les faibles signatures, comme celles des carbonates (ROYER et al. revised).



**Figure 3.2** – Utilisation de la profondeur de la bande d'absorption à  $1.9\mu\text{m}$ , après correction de la ligne de base, pour caractériser l'hydratation des roches analysées en VISIR par SuperCam. Figures extraites de MANDON et al. accepted.

Le groupe de travail VISIR s'est également penché sur la sélection, le calcul et la représentation de tels paramètres spectraux pour l'analyse des données VISIR, pour les inclure notamment dans les *QuickLooks* et rendre ces outils accessibles dès les premières analyses des données par les sPDLs.

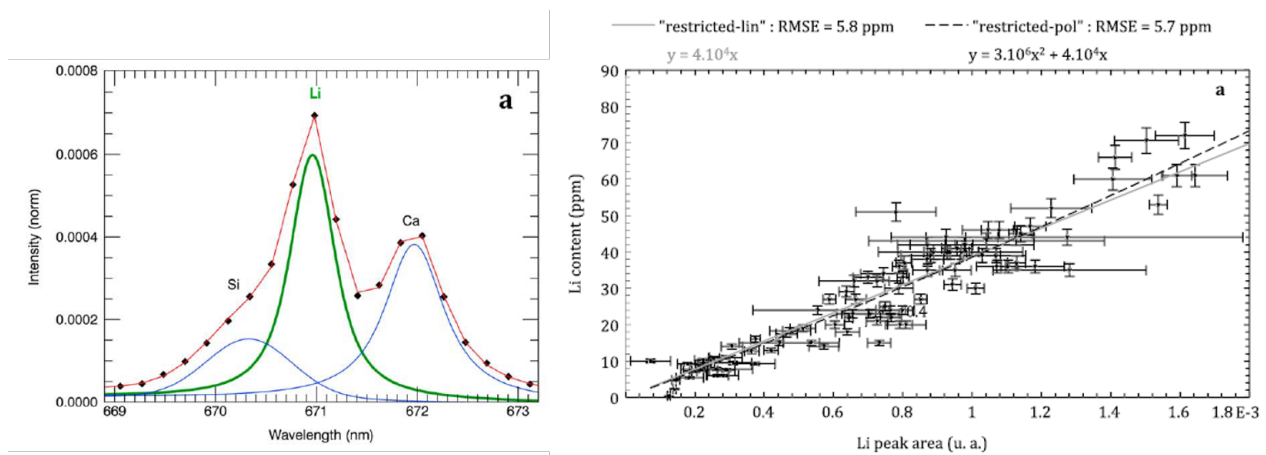
Cependant, quand on travaille avec des spectres de roches hétérogènes, ces paramètres spectraux peuvent être plus difficiles à interpréter. De plus, des paramètres comme la taille des grains, l'orientation de la cible et l'ensoleillement, ainsi que la température de l'instrument, peuvent également influencer les spectres, et notamment la profondeur des bandes d'absorption observées.

**En Raman** – De nombreuses études s'appuient également sur la caractérisation de la position ou l'intensité des modes de diffusion Raman. Notons que c'est, par exemple, l'approche utilisée pour tenter d'étudier l'influence de la taille des grains de roches naturelles sur les spectres Raman dans la section 2.3.2, en extrayant l'intensité des modes Raman et du continuum. De même, le décalage Raman des modes permet non seulement d'identifier la nature de la phase minérale – par exemple l'anion impliqué : carbonate, sulfate, phosphate, etc. –, mais aussi, dans certains cas, d'en caractériser la composition ; en effet, la taille des cations présents dans la maille cristalline peut modifier légèrement la position des modes Raman des cations (par exemple pour les olivines et les carbonates dans KUEBLER et al. 2006 ; RIVIDI et al. 2010).

Appliquée aux données SuperCam, cette stratégie permet d'estimer les compositions de certaines phases minérales comme l'olivine [BEYSSAC et al. soumis] ou les perchlorates [ex. MESLIN et al. in prep. WIENS et al. 2022]. Cependant, il est préférable de pouvoir s'appuyer sur plusieurs modes de diffusion pour caractériser précisément une phase minérale, mais le niveau de bruit des spectres Raman de SuperCam ne le permet pas toujours.

**En LIBS** – Dans le cadre d'études physiques et/ou paramétriques liées à la LIBS, il est fréquent d'extraire l'intensité de raies d'émission pour tracer l'évolution des spectres, d'une espèce, etc. dans différentes conditions. C'est, par exemple, la stratégie utilisée dans l'étude sur la PIL en conditions atmosphériques martiennes, présentée en section 2.2.3, pour caractériser l'évolution de différents émetteurs au cours du temps, dans différentes conditions.

Par ailleurs, des analyses mono-variées sont fréquemment utilisées pour la caractérisation des éléments mineurs, ou traces (par exemple LANZA et al. 2014; PAYRÉ et al. 2017; RAPIN et al. 2017a). En effet, pour ces éléments – typiquement Li, Cr, Ba, Sr, Rb, Mn, C, P, Cl, F, S, H, ... – on peut souvent identifier un petit nombre de raies d'émissions détectables pour des faibles concentrations (par exemple dans COUSIN et al. 2011). On peut alors corrélérer l'intensité de ces raies à la concentration de l'élément associé dans la cible (exemple en Figure 3.3).



**Figure 3.3** – Calibration mono-variée du Li dans les données LIBS de ChemCam ; à gauche, le *fit* de la raie d'intérêt, et des raies d'autres éléments pouvant interférer ; à droite, la courbe de calibration de l'intensité de la raie du Li en fonction de la teneur en Li dans la cible. Graphiques extraits de PAYRÉ et al. 2017.

Parfois, ce genre d'observations mono-variées permet d'étudier en détails des signatures inconnues dans les spectres martiens. C'est ainsi que la signature moléculaire du CaF a été utilisée pour caractériser la teneur en fluor dans les cibles analysées par ChemCam [FORNI et al. 2015; GAFT et al. 2014; MESLIN et al. 2016]. Dans les données SuperCam, de telles analyses ont permis d'identifier les émissions des diodes de pompage laser, visibles dans les spectres LIBS mal focalisés, ou acquis sur des cibles à grande distance du rover (typiquement plus de six mètres). Plus de détails sont présentés en Annexe, section B.1.1.

Cependant, l'applicabilité de ces analyses aux données LIBS est rapidement limitée, en particulier pour la caractérisation des éléments majeurs. D'abord, les spectres LIBS peuvent comporter des milliers de raies : comment choisir la ou les raies à utiliser ? De plus, il faut tenir compte de la complexité des données spectrales, qui peuvent être influencées par des paramètres instrumentaux (énergie laser, température de l'instrument), les conditions d'acquisition et d'observation (distance et orientation de la cible, ...), et par

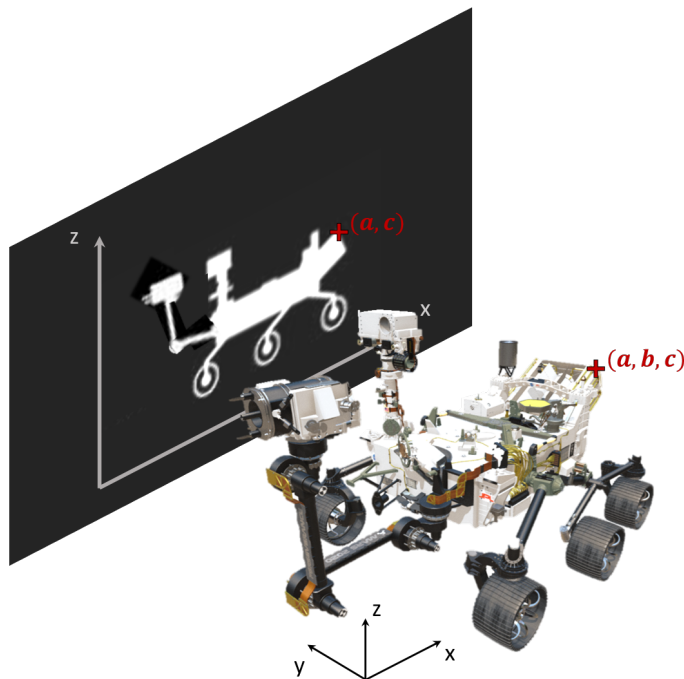
les caractéristiques de la cible (texture, propriétés optiques, composition chimique, hétérogénéité, ...). Les effets de ces paramètres étant pour la plupart non-linéaires, les tentatives de correction par normalisation se révèlent souvent insuffisantes [ex. GUEZENOC et al. 2019].

Notons que les spectres LIBS contiennent des informations très redondantes : la plupart des éléments chimiques possèdent plusieurs dizaines de raies d'émission, au minimum ; certains métaux plusieurs milliers. Les spectres Raman et VISIR présentent généralement un plus petit nombre de signatures (une dizaine de modes de diffusion en Raman ou de bandes d'absorption en VISIR, dans un spectre relativement complexe). Par conséquent, ces analyses mono-variées permettent d'extraire et de caractériser une partie significative de l'information portée par les spectres Raman et VISIR.

Pour prendre en compte l'influence des différents paramètres listés ci-dessus, et tirer parti de la richesse et de la diversité des informations contenues dans les données spectrales (cf. Chapitre 2), on préfère souvent les analyses multi-variées, et on cherche à réduire la dimensionalité des données pour accéder plus facilement à l'information qu'elles contiennent.

### 3.1.2.2 Modèles statistiques, réduction de dimensionalité et apprentissage automatique

Les modèles statistiques sont des outils permettant de projeter des données de dimensionalité élevée – par exemple 7933, soit le nombre de variables LIBS pour SuperCam – dans un espace de dimensionalité réduite – typiquement une dizaine ou moins. Quand les projections sont bien choisies, on peut ainsi accéder à la majeure partie de l'information contenue dans les données, avec une complexité très inférieure. Dans l'illustration proposée en Figure 3.4, on est capable d'identifier un véhicule possédant au moins 3 roues, un mat et un bras articulé à partir de la projection dans le plan  $(x, z)$  ; on pourrait même mesurer la hauteur et la longueur de ce véhicule. Il s'agit d'une vision simplifiée mais qui donne un aperçu satisfaisant, dans un premier temps, et qui permettrait, le cas échéant, de comparer efficacement un grand nombre de véhicules sur la base de quelques critères clés : leur hauteur, longueur, etc.



**Figure 3.4** – Projection le long de l'axe  $y$ , dans le plan  $(x, z)$ , du rover *Perseverance*. On a réduit la dimensionalité de 3 à 2. La projection du point indiqué par la croix rouge, de coordonnées  $(a, b, c)$ , a pour coordonnées  $(a, c)$  dans l'espace projeté.

Quand la réduction de dimensionalité est plus significative (par exemple quand on projette des spectres LIBS dans un espace à  $\sim 10$  dimensions), la simplification de l'information est considérable : on supprime la redondance des informations pour ne garder que l'essentiel. On peut alors comparer, beaucoup plus aisément, des données entre elles ; identifier des ressemblances, ou au contraire, des données qui présentent un caractère exceptionnel par rapport à l'ensemble (*outliers*).

Avec ce genre de projection, on a accès à deux formes d'information intéressantes :

1. les *loadings* caractérisent la direction selon laquelle les données sont projetées, pour une composante donnée (la direction  $y$  dans l'exemple présenté en Figure 3.4) ; ils contiennent une information clé : l'information physique portée par la composante considérée.
2. les *scores* correspondent aux coordonnées des données dans le nouvel espace, à dimensionalité réduite : dans l'exemple de la Figure 3.4, un point de coordonnées initiales  $(a, b, c)$  a pour coordonnées  $(a, c)$  dans le nouvel espace. Dans le cas d'analyse de données spectrales, c'est cette information qui nous permet de caractériser et comparer les points analysés en spectroscopie.

Le processus de sélection des composantes, i.e. des axes de projection, est appelé apprentissage ; quand il est automatique, il s'agit de *machine learning*. Suivant la méthode et l'algorithme utilisés, les critères de sélection peuvent varier. Et les composantes identifiées dépendent nécessairement de la variabilité des données utilisées pour l'apprentissage.

Il existe deux grands types d'apprentissage :

1. il peut être supervisé, quand on entraîne le modèle à partir de données connues, labellisées ; l'apprentissage s'appuie alors sur une base de donnée dite d'entraînement (ou d'apprentissage) et le modèle répond à un problème donné (classification, quantification, ...). Pour ce genre de modèles, il faut prendre grand soin d'utiliser des données d'apprentissage représentatives des données que l'on veut caractériser par la suite. De plus, suivant les paramètres utilisés pour entraîner le modèle, il existe des risques de sur-apprentissage, i.e. quand un modèle est ajusté trop précisément aux données d'apprentissage et n'est alors pas généralisable à des données inconnues.
2. il est dit non-supervisé, quand le modèle est entraîné sur des données dont il ne connaît pas les paramètres à prédire. Dans le cas de missions martiennes, et de bases de données comme celle de SuperCam, ces modèles deviennent rapidement intéressants car, contrairement aux bases de données de laboratoire, qui ne sont augmentées qu'au prix d'efforts significatifs (acquisition, préparation et caractérisation des échantillons, acquisition et traitement des données), l'ensemble des données acquises par SuperCam sur Mars augmente presque quotidiennement. Rapidement au cours de la mission, la taille de la base de données martiennes devient plus importante que la base de données de laboratoire, et contient potentiellement une variabilité supérieure, ou du moins différente. Entraîner directement les modèles sur les données d'intérêt permet alors d'observer les données de façon moins biaisée. En l'absence de données de référence, des modèles non-supervisés peuvent être difficiles à évaluer, caractériser, et donc interpréter : on s'arrange donc en général pour caractériser quelques standards connus, en plus des données inconnues, pour servir de base de comparaison. Dans le cas de SuperCam, on utilise les cibles de calibration embarquées sur le rover, les SCCTs, et observées régulièrement sur Mars, en conditions réelles.

Notons bien que, i) les modèles statistiques sont donc des outils précieux pour observer et caractériser les données spectrales acquises sur Mars ; ii) quelle que soit la stratégie choisie (algorithme, base de données d'apprentissage), la réduction de dimensionalité s'accompagne nécessairement d'une perte d'information ; il est donc toujours intéressant (et recommandé) de multiplier les stratégies d'observation des données et de revenir régulièrement aux données spectrales d'origine, pour réduire les risques de biais

d'observation, et ne pas passer à côté d'information clé. De plus, dans le cadre de l'apprentissage automatique, il est important d'étudier les projections choisies par le modèle : les *loadings* permettent d'observer les variables sur lesquelles le modèle se base pour regrouper / séparer les informations ; l'analyse des scores ne présente que peu d'intérêt si on ne comprend pas l'information spectrale qu'ils caractérisent.

### 3.1.3 Décomposition de signaux complexes

On cherche donc à utiliser des modèles statistiques pour séparer les différentes contributions spectrales, les différents signaux, qui constituent un spectre. Ce genre de problèmes est fréquemment rencontré en analyse du signal et en statistiques : on parle de *blind source separation (BSS) problem* quand on cherche à décomposer des signaux complexes en une somme de signaux sources, purs et indépendants les uns des autres, sans connaissance *a priori* sur les sources. L'exemple d'application fréquemment proposé est le *cocktail party problem* : imaginez une soirée mondaine, pendant laquelle les invités parlent en même temps, de façon indépendante ; on cherche à séparer ce que chacun dit, sans connaissance *a priori* sur le nombre d'invités ou ce qu'ils disent.

Un outil particulièrement intéressant pour cela est l'analyse en composantes indépendantes (ICA). Cette technique, développée dans les années 80 et 90 [ex. COMON 1992], a été optimisée et appliquée à une grande diversité de données.

**Le principe de l'ICA** – Notons  $X$  la matrice contenant nos données : chaque ligne de la matrice correspond à un spectre, chaque colonne à un canal spectral. On cherche la matrice des sources  $S$  et la matrice de mélange  $A$ , telles que  $X = AS$ .

L'ICA s'appuie sur trois propriétés principales du mélange de signaux sources :

1. l'indépendance : les signaux sources sont indépendants entre eux, mais leur mélange ne l'est pas.
2. la gaussianité : d'après le théorème central limite, la distribution d'une somme de variables aléatoires indépendantes de variance finie tend vers une loi normale ; par conséquent, une somme de signaux indépendants a une distribution plus proche d'une gaussienne que n'importe lequel des signaux sources.
3. la complexité : la complexité d'un mélange de signaux est supérieure à la complexité de chaque signal source.

L'ICA recherche donc des signaux sources indépendants, de distributions non-gaussiennes. L'indépendance statistique de signaux est une condition très forte qui ne peut pas être vérifiée directement ; on doit donc choisir un *proxy* pour l'indépendance. Dans la suite, on s'appuie sur deux algorithmes différents : *FastICA* [HYVÄRINEN et OJA 2000] et *joint approximation diagonalization of eigen-matrices* (JADE) [RUTHLEDGE et BOUVERESSE 2013] ; ces deux algorithmes utilisent des mesures de non-gaussianité pour caractériser l'indépendance, par exemple des approximations de la néguentropie.

En recherchant l'indépendance des sources, on peut identifier des vecteurs porteurs de sens physique, les composantes indépendantes (les lignes de la matrice  $S$ , correspondant aux *loadings* dans ce cas). La difficulté principale avec cette méthode réside dans le choix du nombre de composantes, permettant de décomposer les spectres en contributions spectrales pertinentes.

**Méthodes statistiques de réduction de dimensionnalité** – L'ICA est une méthode de réduction de dimensionnalité et d'observation des données parmi d'autres.



La plus "simple", et probablement la plus répandue est l'analyse en composantes principales (PCA). Cette technique est très proche de l'ICA, la différence majeure résidant dans la manière dont les composantes sont sélectionnées. Dans le cas de la PCA, on choisit i) les directions maximisant la variance du jeu de données, ii) des directions orthogonales entre elles. Pour chaque composante, on peut donc quantifier le pourcentage de la variance du jeu de données porté par la composante. Cette information est très utile pour optimiser le nombre de composantes permettant de décrire un jeu de données sans perte d'information majeure. Malgré cet avantage de la PCA sur l'ICA, la recherche de variance maximale ne garantit pas l'indépendance des composantes, ni leur signification physique; c'est pourquoi on s'intéresse plus spécifiquement à l'usage de l'ICA dans cette partie.

D'autres méthodes comme la factorisation en matrice non-négative (NMF) ou la décomposition en valeurs singulières (SVD) se prêtent très bien à ce genre d'exercices. En particulier, RAMMELKAMP et al. 2021 utilisent la SVD pour identifier des classes distinctes dans les données LIBS acquises par ChemCam le long de la traverse de *Curiosity* dans le Cratère Gale jusqu'au sol 2756 de la mission MSL. L'application des différentes méthodes aux données SuperCam pourrait être explorée dans le futur, mais dans la suite, on utilise l'ICA.

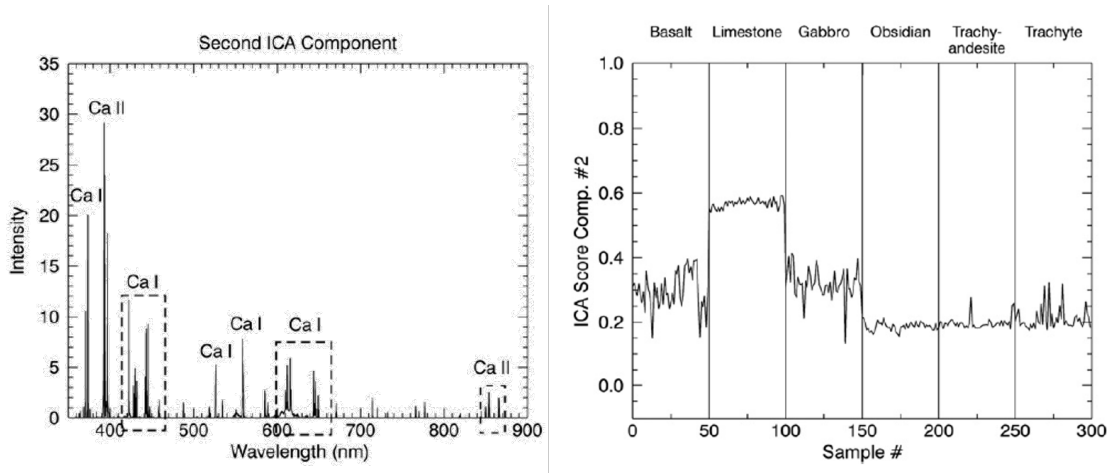
**Note sur l'application aux données VISIR** – L'analyse en composantes indépendantes est très utile pour identifier et séparer les contributions spectrales de plusieurs phases minérales en mélange dans les spectres IR [ex. MANDON et al. accepted]. Par manque d'expertise en VISIR, je me concentre sur les données LIBS et Raman dans cette partie.

### 3.1.3.1 Application à la LIBS, pseudo-quantification

En entraînant des modèles ICA à partir des données de calibration LIBS de ChemCam [CLEGG et al. 2017], on peut séparer les signatures des différents éléments chimiques sur différentes composantes du modèle [FORNI et al. 2009, 2013]. On identifie le ou les éléments associé(s) à chaque composante en caractérisant les signatures contenues dans les *loadings* de chaque composante. On peut ensuite utiliser les scores de la composante associée pour évaluer la contribution de tel élément dans le spectre LIBS considéré, comme illustré dans la Figure 3.5 pour la composante du Ca. Dans cette figure, on voit que l'échantillon de calcaire (*limestone*) – le plus riche en calcium – présente bien un score plus élevé que les autres sur cette composante.

Le modèle ICA ainsi développé pour SuperCam permet de caractériser le signal de Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K (dont les oxydes sont par ailleurs quantifiés avec la MOC, présentée en partie 3.1.4), mais aussi H, Li, C et O. Il a été rendu accessible à toute l'équipe SuperCam à travers un outil nommé *DisplayICA* qui permet d'afficher les scores obtenus pour les cibles martiennes dans un bi-plot. On peut comparer les scores des cibles entre elles, mais aussi aux scores correspondant aux spectres de laboratoire ou aux SCCTs.

Par exemple, en Figure 3.6, présentant la somme des scores de Fe et Mg en fonction des scores de Si, on voit que la majorité des points acquis sur Garde sont regroupés entre les standards d'olivine et de pyroxène de Fe et Mg (composition mafique); certains points tendent également vers des compositions plus felsiques. Enfin, deux points (Garde\_209b #1 et, de façon moins marquée, Garde\_209a #9) semblent relativement appauvris en Si, et tendent vers les standards de siderite et d'ankerite, i.e. les carbonates de Fe et de Mg. Notons que, ne considérant ici que des informations concernant les éléments Fe, Mg et Si, on ne peut pas dire si ces derniers points contiennent des carbonates, mais on peut conclure qu'ils contiennent probablement une phase minérale non-silicatée, et en ce qui concerne Garde\_209b #1, enrichie en Fe et/ou Mg. De manière générale, pour interpréter ce genre de données / graphiques, il faut



**Figure 3.5** – Composante du Ca du modèle ICA, développé à partir des spectres de calibration de ChemCam ; à gauche, les *loadings*, constitués de raies de Ca ; à droite les scores obtenus à partir des spectres de plusieurs échantillons (de gauche à droite, un basalte, un calcaire, un gabbro, une obsidienne, une trachy-andésite et une trachyte). Figure extraite de FORNI et al. 2013.

bien garder en tête qu'on ne peut ainsi observer que deux axes de projection simultanément ; la proximité de deux points dans cette projection ne suffit pas pour affirmer qu'ils sont semblables (en termes de composition ou de minéralogie).

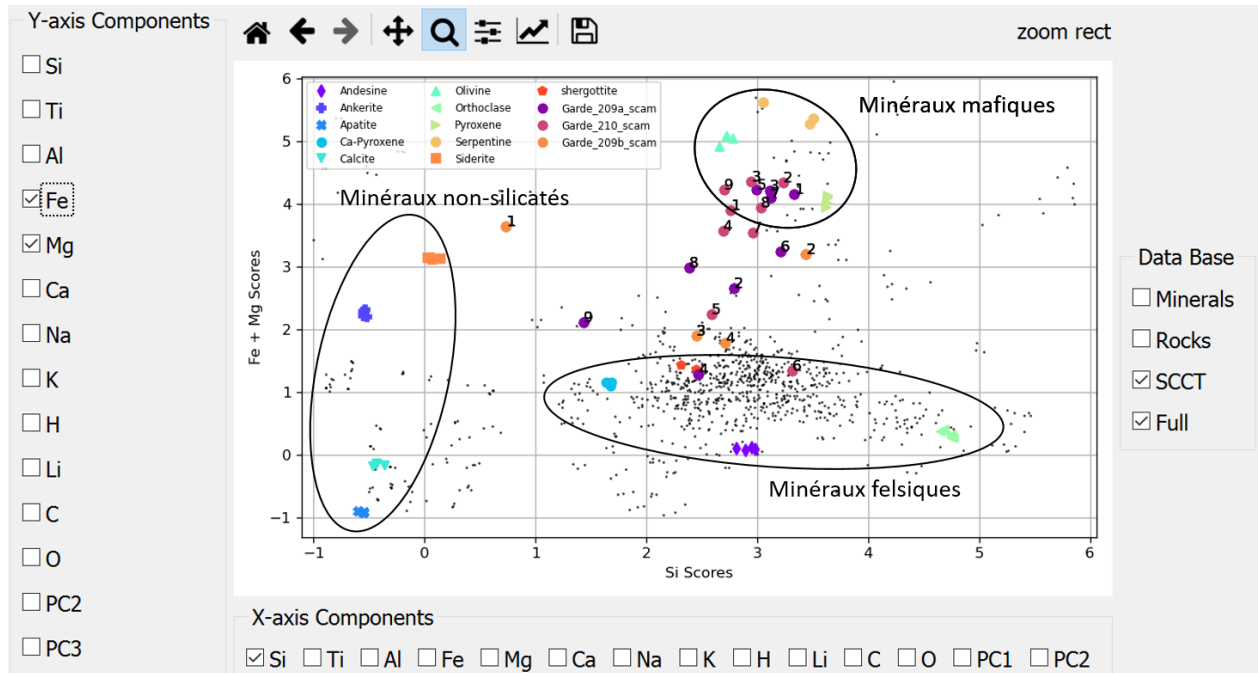
Pour réduire le risque de sur-interpréter une proximité dans un espace à faible dimension, et faciliter la prise en compte simultanée d'un plus grand nombre d'éléments, j'ai utilisé, en parallèle des *bi-plots* de *DisplayICA*, des diagrammes en étoile pour l'observation de ces scores ICA. Quelques exemples sont présentés en Annexe (section B.1.2). L'utilisation de diagrammes en étoile permet d'évaluer simultanément davantage d'informations et ainsi de repérer facilement des typologies de cibles. De plus, c'est un outil très visuel pour se familiariser avec la géochimie, avec les associations d'éléments qu'on retrouve dans différents minéraux, et qui m'a aidé à progresser sur ce sujet au début de la mission.

Ce modèle ICA permet également de classer les spectres, en caractérisant la proximité des points entre eux dans l'espace des scores ICA [FORNI et al. 2013].

Ce modèle ICA permet donc d'observer, et comparer facilement les données LIBS de SuperCam entre elles. En comparant les scores des cibles martiennes avec ceux des SCCTs, on peut identifier des similarités ; pour pouvoir conclure que la cible martienne présente une minéralogie comparable à la SCCT, il faut cependant observer le plus possible de projections des données. Il est également souvent nécessaire de revenir aux spectres LIBS, et d'analyser en particulier les signatures correspondants aux éléments mineurs et traces qui ne sont pas caractérisés par le modèle ICA.

### Perspectives : un modèle ICA entraîné sur les données martiennes ?

Comme indiqué précédemment, ce modèle ICA a été entraîné à partir de données de laboratoire. Cela permet de s'assurer que la base de données contient une diversité géochimique suffisante pour que les signatures des différents éléments soient indépendantes, et puissent ainsi être identifiées et séparées par l'ICA. Cela a également permis de rendre ce modèle disponible à l'équipe très tôt au cours de la mission, alors que l'on ne disposait encore que de peu de données SuperCam. Cependant, en projetant dans un modèle des données potentiellement différentes des données utilisées pour la phase d'apprentissage du



**Figure 3.6** – Observation des données LIBS acquises sur le patch Gardé (sol 207, 209, 210) dans *DisplayICA*. Sur l'axe des abscisses, le score de Si; sur l'axe des ordonnées, la somme des scores de Fe et Mg; on peut ainsi distinguer les compositions mafiques/felsiques et non-silicatées (indiquées par les ellipses noires). Les petits points noirs représentent les cibles de la base de données; les marqueurs colorés les SCCTs, et les ronds numérotés, les observations acquises sur Gardé.

modèle, on court le risque de biaiser notre point de vue sur les données, et possiblement de passer à côté d'un signal. Si les données martiennes contiennent un "signal source" différent, qu'on n'a pas observé dans la base de données de laboratoire, on ne pourra pas l'extraire des données martiennes tant qu'on les projettera dans le modèle ICA de laboratoire.

Après plus d'un an et demi d'exploration du cratère et du delta, cependant, on dispose maintenant d'un nombre significatif de données martiennes acquises avec SuperCam. Il pourrait donc désormais être intéressant d'entraîner des modèles ICA directement à partir des données martiennes acquises avec SuperCam. L'optimisation d'un tel modèle, pour sélectionner le juste nombre de composantes et caractériser les *loadings* de chacune pour permettre l'interprétation des scores représente cependant un travail important.

Notons que des modèles ICA pourraient également être entraînés sur des sous-ensemble de données LIBS, en particulier des spectres tir à tir, pour caractériser des mélanges de phases minérales, par exemple dans des données de *depth profiles*, pour l'analyse de *coatings*, etc.

### 3.1.3.2 Application aux données Raman : signatures d'intérêt

Pour le Raman, on ne dispose pas d'une base de données de laboratoire telle que celle de la LIBS; parmi tous les spectres Raman de laboratoire disponibles en ligne, peu sont comparables à ceux acquis par SuperCam. Pour cette technique, j'ai donc entraîné des modèles ICA directement sur les données martiennes. Je présente ici des modèles entraînés avec les données acquises jusqu'au sol 479. J'utilise la fonction *FastICA* de la librairie *scikit-learn* sous Python.

Bien que les composantes ne soient pas ordonnées par ordre d'importance en sortie de l'analyse en

composantes indépendantes, on peut identifier les signaux dominants à partir des *loadings*, en commençant par des modèles avec très peu de composantes, et en augmentant progressivement le nombre de composantes utilisées, jusqu'à ce que les *loadings* deviennent trop difficiles à interpréter. Dans le cas des données Raman, les composantes apparaissent dans l'ordre suivant (les *loadings* correspondant sont présentés en Figure 3.7) :

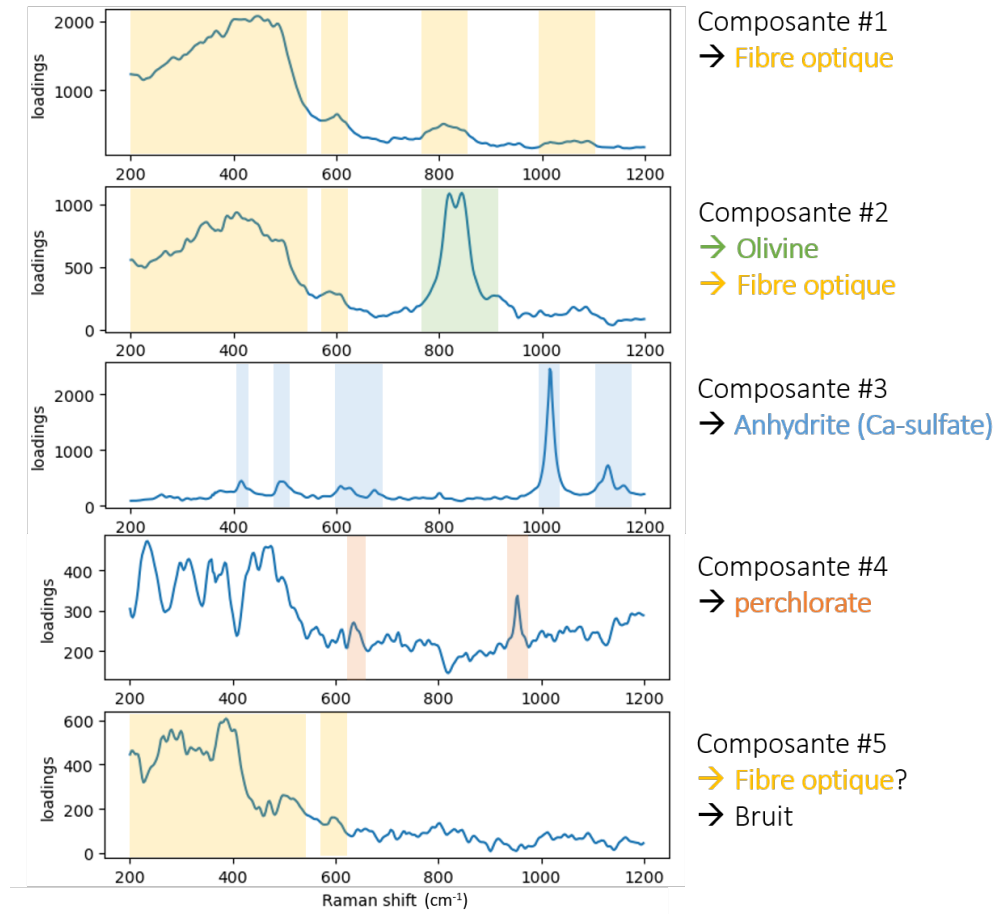


Figure 3.7 – *Loadings* d'une ICA à 5 composantes à partir des données Raman de SuperCam.

1. **fibre optique** (composante #1 illustrée en Figure 3.7) ; on observe cette signature dans un grand nombre de spectres acquis sur Mars (ex. Figure 1.12). Elle correspond au signal Raman de la silice amorphe de la fibre optique, excitée par une petite portion de l'énergie laser réfléchie sur la cible et insuffisamment filtrée en entrée de la fibre optique. Cette signature n'est pas observée au laboratoire et a donc constitué une surprise quand on l'a observée sur Mars. Un spectre de la silice amorphe de la fibre a été acquis au laboratoire, pour caractériser cette signature, et on peut le comparer aux *loadings* de la composante obtenue pour la fibre (Figure 3.8).
2. **olivine** (composante #2 illustrée en Figure 3.7) ; l'olivine est caractérisée en Raman par un doublet de pics vers 820-840 cm<sup>-1</sup>, dont les positions et intensités relatives dépendent de la composition de l'olivine (de la fayalite,  $Fe_2SiO_4$ , à la forsterite,  $Mg_2SiO_4$  ; voir par ex. KUEBLER et al. 2006). La plupart des observations d'olivine dans nos spectres n'a pas des rapports signal sur bruit

suffisants pour distinguer précisément les deux pics, ne permettant pas de contraindre précisément la composition de l'olivine observée localement (BEYSSAC et al. soumis); les *loadings* de la composante olivine constituent cependant une signature moyenne des olivines observées le long du trajet de *Perseverance* et indiquent un Mg# de l'ordre de 0.5 – 0.65, cohérent avec les compositions observées en LIBS.

On observe dans la composante de l'olivine une contribution de la fibre optique. En effet, tous les spectres présentant une signature d'olivine présentent également une contribution de la fibre optique, et le modèle ne parvient donc pas à séparer complètement ces deux signaux.

3. **anhydrite** (composante #3 illustrée en Figure 3.7); cette signature n'a été observée qu'une seule fois jusqu'au sol 479, lorsqu'on a analysé une veine, au pied du delta, dans une cible appelée *Reids\_Gap* (sol 466). Les positions de sept modes de diffusion visibles dans ce spectre permettent d'identifier une anhydrite de type II (de formule chimique  $CaSO_4$ ); c'est le seul spectre pour lequel un si grand nombre de modes a été détecté pour une phase minérale donnée. De plus, les données LIBS et VISIR obtenues sur cette veine indiquent également un sulfate de calcium, bien qu'il soit difficile de conclure définitivement à une anhydrite avec ces techniques seules.

Plus de détails sur cette détection d'anhydrite sont proposés en Annexe, partie B.2.1.

4. **perchlorate** (composante #4 illustrée en Figure 3.7); comme l'anhydrite, cette signature n'a été observée que ponctuellement, en particulier dans *Bellegarde* (*patch* abrasé dans *Maaz*, au point #5 du raster acquis au sol 188).

Plus de détails sur les détections de perchlorate et une courte discussion sur l'usage de l'ICA pour l'identification de points présentant des signatures spécifiques sont proposés en Annexe, partie B.2.1.

Quand on augmente encore le nombre de composantes, on obtient des signatures difficiles à identifier, très bruitées, en particulier dans la gamme 200-500  $cm^{-1}$ , comme la composante #5 de la Figure 3.7.

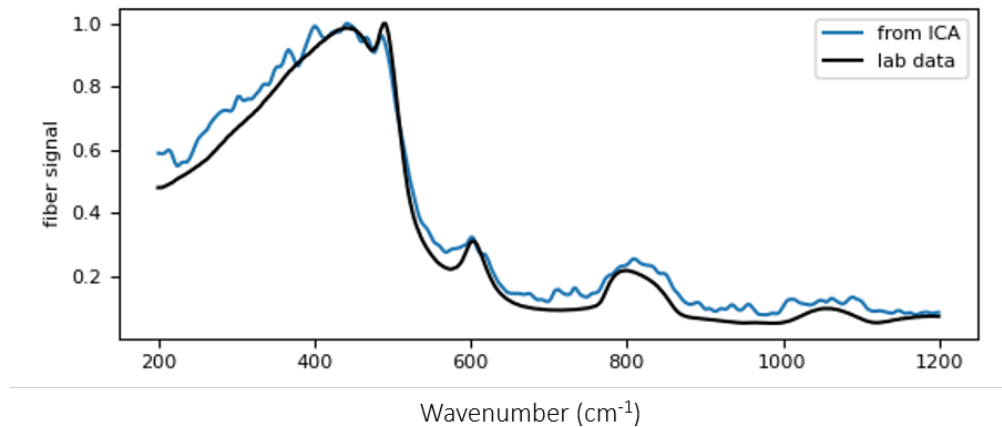
On observe ensuite les scores obtenus pour ces différentes composantes. Les scores les plus importants pour la composante d'olivine correspondent aux cibles de *Seitah*, et en particulier dans les *patches* abrasés de *Garde* et *Dourbes*; c'est cohérent avec les autres analyses [ex. BEYSSAC et al. soumis; WIENS et al. 2022]. Les spectres correspondant à *Bellegarde\_188 #5* et *Reids\_Gap #5* (et #3, dans une moindre mesure) ont bien les scores les plus élevés sur les composantes de perchlorate et d'anhydrite, respectivement.

En revanche, on note avec surprise que les spectres Raman obtenus sur la cible *Elkwallow\_Gap* (sol 473) apparaissent comme des *outliers* dans la plupart des modèles que j'ai pu générer. Tous les spectres obtenus sur cette cible ont des scores similaires entre eux, et très différents du reste des analyses. Ils ressortent le plus souvent sur la composante perchlorate, bien qu'aucune signature de perchlorate ne soit visible dans ces spectres. Ce n'est que plus tard dans la mission, à l'aide de nouveaux spectres, que j'ai identifié la raison pour laquelle ces spectres sont différents du reste : ils présentent un continuum significativement plus élevé que le reste des spectres acquis jusqu'au sol 479. La question du fond continu est traitée dans la partie 4.1.

### Signature de la fibre optique : pour aller plus loin

La Figure 3.8 montre que la signature de la fibre obtenue par analyse ICA présente les mêmes modes que le spectre obtenu au laboratoire, ce qui nous a permis de confirmer l'identification de cette signature. On note tout de même quelques différences entre le spectre de laboratoire et les *loadings* ICA, en particulier sur la partie droite du mode à 800  $cm^{-1}$  et dans la région 1000 - 1100  $cm^{-1}$ . Il est possible que ces

différences soient dues à une mauvaise séparation des différentes contributions spectrales par l'ICA, en particulier vers  $850\text{ cm}^{-1}$  puisque c'est là que se trouve la signature d'olivine. Cependant, j'ai comparé de nombreux modèles ICA, obtenus à partir de jeux de données de taille croissante au cours de la mission, et on y observe systématiquement ces différences avec le spectre de laboratoire de la fibre optique. Il est donc possible que ces *loadings* soient bien représentatifs de la signature de la fibre optique telle qu'observée sur Mars ; dans ce cas, il serait intéressant de comprendre l'origine des différences observées avec le spectre de laboratoire. Par ailleurs, comprendre la nature de ces différences – instrumentales, numériques, etc. – est clé pour permettre l'interprétation des spectres. Par exemple, si l'on cherche une signature de carbonate entre  $1080$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ , il faut prendre garde car les *loadings* présentent un petit pic à  $1090\text{ cm}^{-1}$  : si on observe une telle signature dans un spectre, doit-on l'attribuer à la fibre optique ?



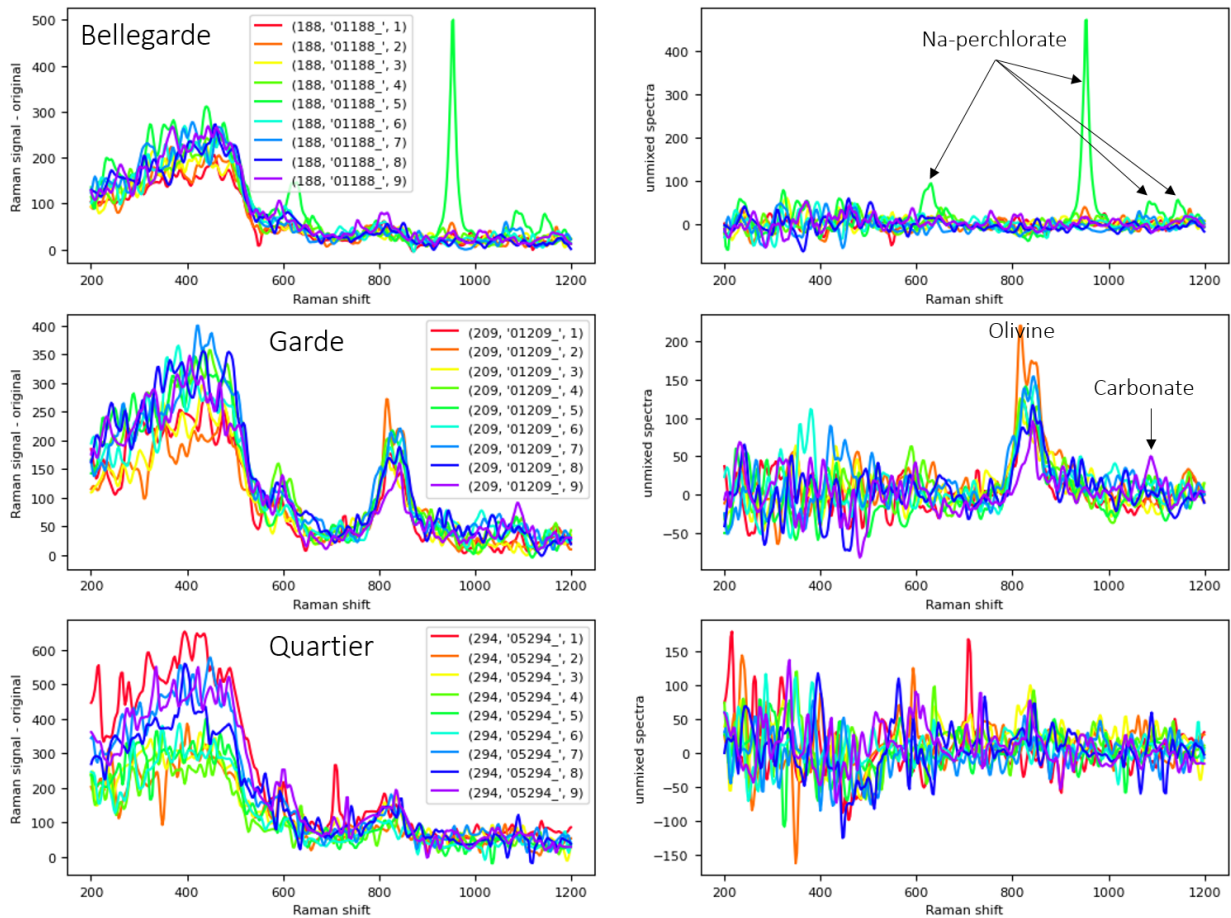
**Figure 3.8** – Signature Raman de la fibre optique – comparaison des *loadings* ICA (courbe bleue) et d'un spectre de laboratoire de la fibre (courbe noire). Les spectres sont normalisés au maximum.

Le groupe de travail Raman teste différentes méthodes pour corriger la contribution de la fibre dans nos spectres, car elle pourrait masquer des signatures minérales d'intérêt – elle rend notamment impossible la détection de silice amorphe dans les cibles martiennes analysées.

Dans ce cadre, j'ai testé plusieurs stratégies pour corriger cette signature, à partir des *loadings* ou du spectre de laboratoire. Une stratégie souvent utilisée en spectroscopie de réflectance consiste à diviser les spectres entre eux, pour faire apparaître des enrichissements relatifs de phases minérales entre les spectres. Pour ces spectres Raman, cependant, diviser les spectres martiens par le spectre de la fibre donne un niveau de bruit très élevé là où le spectre de la fibre a une intensité faible. Une correction linéaire semble donc plus adaptée : soustraire aux spectres le spectre de la fibre multiplié par un facteur approprié, suivant la formule  $s_c = s_b - \alpha f$ , où  $s_b$  et  $s_c$  sont les spectres bruts et corrigés, respectivement, et  $f$  représente le spectre de la fibre. Plusieurs stratégies peuvent être utilisées pour fixer la valeur du facteur  $\alpha$  pour chaque spectre. On peut s'appuyer sur les scores ICA obtenus pour la composante correspondant à la fibre comme facteurs, puisqu'ils caractérisent l'intensité de cette signature dans les spectres ; mais les résultats ne sont pas satisfaisants. La stratégie que j'ai choisie consiste à utiliser la médiane du ratio du spectre d'intérêt au spectre de la fibre sur l'intervalle  $200 - 500\text{ cm}^{-1}$ .

Les corrections ainsi obtenues sont illustrées en Figure 3.9 ; on observe que la correction est relativement satisfaisante pour la plupart de ces spectres, mais que les spectres corrigés présentent souvent une amplitude de bruit plus importante entre  $200$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ , là où le signal de la fibre est le plus intense. C'est probablement dû au système d'amplification du signal, qui amplifie le bruit en même temps que

le signal de la fibre. Cette correction n'est donc pas satisfaisante, et on voit que la problématique de la contribution de la fibre optique est intrinsèquement liée à celle de la gestion du bruit dans les spectres, pour permettre l'identification de faibles signaux Raman.



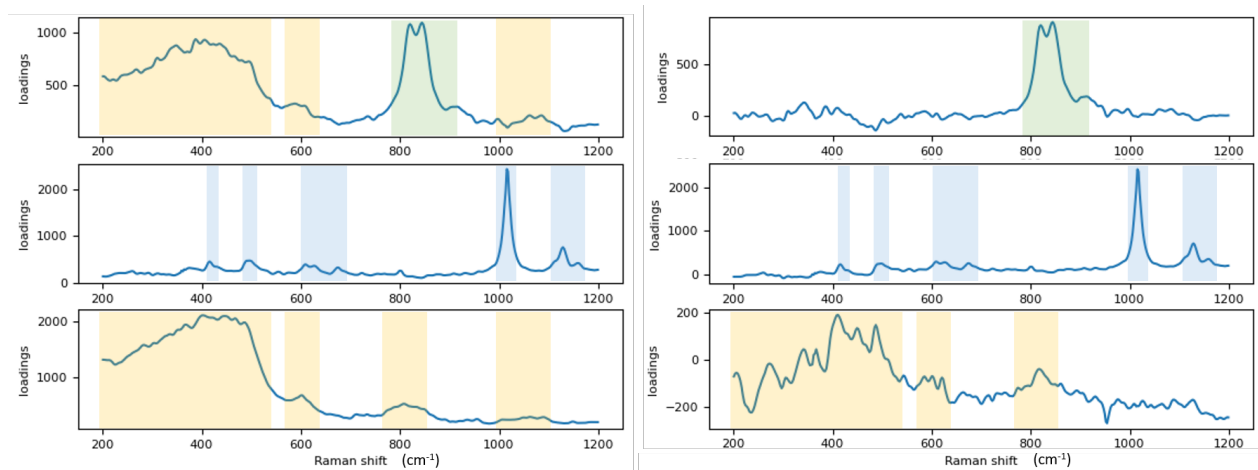
**Figure 3.9** – Spectres Raman obtenus sur les patches abrasés de Bellegarde (sol 188), Garde (sol 209) et Quartier (sol 294), avant (à gauche) et après (à droite) correction de la signature de la fibre optique (en utilisant les *loadings* de la composante associée à la fibre optique obtenue par ICA).

### Validation du traitement des spectres

Les modèles ICA permettent également de tester l'efficacité de différentes stratégies de traitement de données, et en particulier le *despiking* développé en cours de mission. On a ainsi pu observer que, en présence de *spikes*, plusieurs composantes des modèles ICA contiennent des *spikes*, plutôt que des modes Raman. En travaillant avec les données corrigées, on augmente nos chances de pouvoir détecter de faibles contributions minérales (les *loadings* présentés en Figure 3.7 ont été obtenus à partir des données après *despiking*). En effet, pour des modèles ICA construits sur les données brutes, jusqu'au sol 479, avec cinq composantes, aucune composante ne contient la signature du perchlorate (Figure B.13); il faut utiliser huit composantes ou plus pour la détecter. Dans l'ensemble du mémoire, on ne traite que des spectres après *despiking*.

De la même façon, on peut comparer des modèles obtenus avant ou après correction de la signature

de la fibre (Figure 3.10). On voit que la composante de l'olivine obtenue après correction de la signature de la fibre ne comporte plus que la signature de l'olivine. La composante associée à l'anhydrite n'a pas changé, car la signature de la fibre n'est pas visible dans le spectre de Reids\_Gap correspondant à la détection de l'anhydrite. Enfin, on voit qu'il reste une composante liée à la signature de la fibre, mais elle est significativement moins intense qu'avant correction. Cela confirme que la correction de la signature de la fibre illustrée ici n'est pas pleinement satisfaisante. Si on génère un modèle ICA avec une quatrième composante, on voit apparaître le perchlorate (toujours bruité). De même que pour les modèles ICA calculés sur les données sans correction de la contribution de la fibre, quand on augmente d'avantage le nombre de composantes, les *loadings* des composantes supplémentaires sont dominés par des contributions entre 200 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , dont il est difficile de dire si elles sont liées à la fibre ou à des phases minérales (Figure B.14).



**Figure 3.10** – *Loadings* obtenus avant (à gauche) et après (à droite) correction de la signature de la fibre pour des modèles ICA à 3 composantes. Les signatures associées à la fibre sont en jaune, celles de l'olivine en vert et celles de l'anhydrite en bleu.

### Conclusion sur l'ICA pour les données Raman de SuperCam

L'analyse en composantes indépendantes permet donc d'observer efficacement les données Raman acquises avec SuperCam sur Mars; on l'utilise pour optimiser les stratégies de traitement des données, ainsi que pour l'identification et la caractérisation de signatures dans les spectres.

Contrairement aux données LIBS, on entraîne facilement des modèles d'intérêt sur les données Raman. Je pense que plusieurs paramètres contribuent à cela. Le premier facteur est le nombre d'analyses : comme présenté en Table 3.1, on a analysé près de 20 fois plus de cibles en LIBS qu'en Raman au cours de la première campagne scientifique dans le cratère Jezero. De plus, une grande partie des spectres Raman ne présente pas de signal; le jeu de données Raman contient donc une diversité de signatures très limitée, qu'il est par conséquent facile d'identifier dans les *loadings* d'un modèle ICA. On peut traiter les données Raman avec des modèles basés sur un petit nombre de composantes, contrairement à la LIBS, où on s'attend à devoir utiliser une douzaine de composantes ou plus.

Notons tout de même qu'un des défis principaux de l'analyse des données Raman de SuperCam est la gestion du bruit, et l'identification de faibles signatures d'intensité proche de l'amplitude du bruit. En



effet, la majorité des spectres Raman de SuperCam ne présente pas – ou peu – de signal Raman. Dans ce cas, il est souvent difficile de séparer avec certitude le signal du bruit. On s'appuie généralement sur une observation approfondie des spectres – moyennés, mais aussi des différentes *coadds* –, par plusieurs analystes, avec différents niveaux de pré-traitement pour réduire les risques de biais instrumentaux.

### 3.1.4 Quantification à partir des données LIBS : la MOC

La LIBS est une technique quantitative : à partir des spectres, et de modèles adaptés, on peut déduire la composition chimique de la cible – ou du moins, la concentration de certains éléments majeurs. Dans le cas de SuperCam, le cahier des charges exigeait que des modèles de quantification soient développés au plus vite ; le groupe de travail dédié à la LIBS a donc fourni un effort significatif avant l'atterrissage de *Perseverance*, et pendant les premiers mois de la mission, pour fournir de tels modèles. Dans la lignée de ChemCam, un nombre significatif d'échantillons avaient été analysés en laboratoire avant le lancement pour constituer une base de données d'apprentissage permettant d'entraîner des modèles empiriques de quantification pour différents éléments majeurs [ex. CLEGG et al. 2017]. Ces données ont permis le développement d'un premier jeu de modèles pour la quantification du  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  et  $K_2O$ , appelés MOC pour *major-element oxide composition*, et présentés dans R. ANDERSON et al. 2021.

Différentes stratégies multi-variées ont été testées, donnant lieu à plusieurs modèles de quantification pour chaque élément. Chaque modèle a été testé et optimisé à l'aide d'un processus de validation croisée : après avoir défini cinq sous-ensembles dans la base de données d'apprentissage, on entraîne les modèles à partir des données contenues dans quatre d'entre eux, et on le teste sur les données contenues dans le dernier sous-ensemble. Cette procédure permet d'optimiser les paramètres du modèle en limitant les risques de sur-apprentissage, en cherchant à minimiser l'erreur dite RMSECV (*root mean square error on the cross-validation*). Le modèle le plus performant a ensuite été sélectionné, pour chaque élément, à partir de la RMSEP (*root mean square error on the prediction*) pour des observations à 3 m principalement ; des données acquises à 1.5 m et 4.25 m ont été utilisées pour trancher entre des modèles de performances équivalentes à 3 m.

Je ne m'attarde pas ici sur le développement ou la sélection de ces modèles. Je présente simplement certains défis de ce processus, les conséquences pour l'interprétation des compositions issues de nos observations martiennes, et quelques recommandations.

#### 3.1.4.1 La question de la base de données d'apprentissage et de la représentativité des données

##### Du point de vue chimique

Une difficulté majeure dans le développement des modèles pour la quantification chimique élémentaire à partir de données LIBS martiennes tient à la diversité des compositions chimiques des roches qu'on s'attend à analyser. La majorité des roches martiennes présente une composition basaltique, mais, quand des phases minérales pures sont analysées, les compositions peuvent varier drastiquement – et ces compositions extrêmes présentent souvent un intérêt particulier pour aider à retracer l'histoire géologique des cibles analysées [ex. LANZA et al. 2014 ; MAURICE et al. 2016 ; NACHON et al. 2014]. Par exemple, la teneur en  $SiO_2$  des roches analysées par ChemCam dans le cratère de Gale va de 0 à plus de 70 wt.% [FRYDENVANG et al. 2017] ; le modèle de quantification du  $SiO_2$  développé pour SuperCam doit donc être performant sur la totalité de cette gamme de concentrations.

Si le signal LIBS d'un élément donné était indépendant des autres espèces présentes dans le plasma,

il nous faudrait alors simplement échantillonner, pour chaque élément, la gamme de concentration que l'on souhaite pouvoir prédire. Dix points par élément – soit dix échantillons à analyser – pourraient donc suffire. Cependant, les espèces chimiques présentes dans l'échantillon peuvent affecter le processus d'ablation et interagir dans le plasma, suivant ce qu'on appelle les effets de matrice, modifiant le spectre d'émission du plasma. Par conséquent, le signal correspondant à 30 wt.% de  $SiO_2$  ne sera pas le même si l'échantillon contient 10 ou 40 wt.% de Fe, ou de Mg. Pour que le modèle de quantification soit performant sur l'ensemble de la gamme de concentrations, il faut donc que la base de données d'apprentissage contienne des spectres acquis sur des échantillons de compositions extrêmement variées. Cette contrainte est particulièrement compliquée à prendre en compte, car on ne sait évidemment pas à l'avance les compositions qu'il faudra traiter.

En particulier, on a analysé assez rapidement pendant la mission des échantillons très riches en titane ; le signal de Ti dans certains des spectres correspondants est comparable à celui que l'on peut trouver dans les spectres de laboratoire de cibles contenant jusqu'à 30 wt.% de  $TiO_2$ . Cependant, la base de données utilisée pour l'apprentissage ne contient pas de cible contenant plus de 4-5 wt.% de  $TiO_2$  ; le modèle est donc en situation d'extrapolation, et de fait incapable de quantifier correctement la teneur en titane de ces cibles, qui peut alors être fortement sous-estimée. Mais ce n'est pas tout : ces cibles riches en titane ont généralement des prédictions d' $Al_2O_3$  significatives, même quand on n'observe pas de signature d'aluminium dans les spectres, indiquant que la teneur en  $Al_2O_3$  est probablement surestimée dans ces cibles riches en titane. De la même façon, la MOC indique plusieurs pour cent d' $Al_2O_3$  dans des cibles dont les spectres ne présentent que des émissions de calcium – comme la SCCT de calcite, ou des veines de sulfates de calcium ; dans ce cas là, il est possible que l'utilisation de la norme 5 dans un spectre présentant peu de raies d'émissions soit à l'origine de cette surestimation de l'aluminium ; la question de la normalisation des données LIBS est discutée brièvement dans la partie 3.1.4.3. Par ailleurs, de nombreuses cibles de Seitah, riches en olivines de compositions variables, sont plus riches en fer et/ou magnésium que les standards analysés au laboratoire. On observe dans ces cibles, comme dans les cibles riches en fer, magnésium et silicium en général, que la somme des concentrations obtenues pour les huit éléments majeurs est généralement strictement supérieure à 100 wt. %, parfois de façon très significative, indiquant des surestimations significatives de certaines concentrations élémentaires. Un effort supplémentaire a donc été entrepris au Los Alamos National Laboratory (LANL), pour sélectionner et caractériser des échantillons correspondant à des compositions *a priori* observées sur Mars et mal représentées dans la base de données d'apprentissage, pour compléter la base de données dont on disposait jusqu'alors.

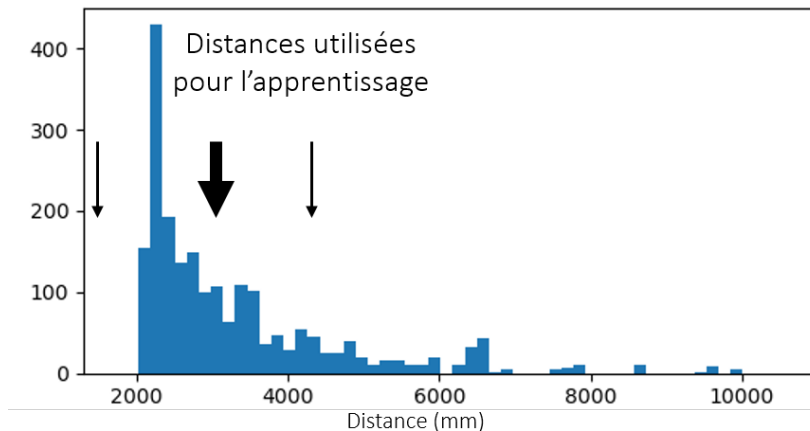
#### **Influence de la distance d'analyse**

Les variations de distance entre la cible et le télescope entraînent des variations d'irradiance laser, à la surface de la cible. On a vu dans le chapitre précédent que l'émission du plasma repose sur un ensemble de processus physiques complexes et interdépendants ; les variations d'irradiance affectent l'efficacité d'ablation, la température et la densité du plasma, et donc son spectre d'émission [MULTARI et al. 1996]. En particulier, les intensités relatives des différentes raies d'émission constituant le spectre LIBS vont varier avec la distance. Ainsi, dans les données LIBS acquises par ChemCam, il a été observé que les raies d'émissions ioniques sont plus affectées par la distance que les raies associées à des neutres [MELIKECHI et al. 2014 ; MEZZACAPPA et al. 2016]. Normaliser les spectres à l'aide d'une simple division par un facteur donné, que ce soit l'aire sous le spectre ou autre, ne pourra donc qu'apporter une correction partielle.

L'étalonnage de la MOC étant effectué principalement avec des spectres acquis à une distance de trois mètres, on ne peut, par conséquent, pas s'attendre à ce que les modèles sachent prendre en compte les effets de distance. Les performances de prédiction sont donc différentes pour des spectres acquis à 3 m

ou à des distances différentes. Ainsi, WIENS et al. 2021a ont observé dans les modèles de quantification utilisés pour ChemCam que certains éléments présentaient des variations récurrentes avec la distance ; en particulier, les teneurs de potassium augmentaient avec la distance de la cible.

Dans le cas de SuperCam, on présente la distribution de la distance des cibles analysées jusqu'au sol 505 (Figure 3.11). Les distances correspondant aux données de la base de données d'apprentissage sont indiquées par les flèches noires. Pour interpréter les compositions chimiques calculées à partir des données LIBS, il faut donc être prudent dès que la distance de la cible n'est pas autour de 3 m.



**Figure 3.11** – Distribution des distances des cibles analysées en LIBS jusqu'au sol 505 ; comparaison avec la distance des cibles pour les analyses LIBS de la base de données d'apprentissage, indiquées par les flèches noires (principalement 3 m + quelques observations à 1.5 m et 4.25 m).

Une première observation des données MOC en fonction de la distance de la cible ne montre pas de tendance significative comme observée dans les données ChemCam.

Pour affiner ces observations, en m'inspirant de la stratégie utilisée par MELIKECHI et al. 2014 ; MEZZACAPPA et al. 2016, j'ai tenté d'observer l'effet de la distance sur les compositions prédites à partir des données SuperCam. Considérant que les premiers tirs laser effectués pour chaque point d'analyse LIBS sur Mars échantillonnent le plus souvent la poussière déposée à la surface de la cible [ex. MAURICE et al. 2021], et que la composition de cette poussière est globalement homogène [ex. LASUE et al. 2022], on observe la composition prédite pour le spectre correspondant au premier tir laser obtenu sur chaque point analysé en LIBS par SuperCam depuis le début de la mission (graphiques en Annexe, section B.1.3.1). On observe : i) qu'il y a bien un risque de variations dans les compositions prédites avec la distance, en particulier pour le titane, le calcium et le sodium ; ii) que les effets systématiques de la distance sur la MOC de SuperCam sont significativement plus faibles que ce qui a été observé avec ChemCam.

Une stratégie différente a été appliquée par les équipes de la mission chinoise Tianwen-1 pour analyser les spectres LIBS acquis par MarsCoDe. Pour prendre en compte l'effet de la distance sur les spectres, et donc les prédictions que l'on peut en tirer concernant la nature et la composition des cibles correspondantes, YANG et al. 2022 ont analysé des échantillons à huit distances différentes de leur instrument, et utilisé ces spectres pour entraîner un modèle. Ils travaillent ensuite sans normaliser les spectres, et le modèle prend directement en compte les effets de distance. Notons cependant que leur base de données est beaucoup moins diversifiée en termes de composition que celle utilisée pour SuperCam, puisqu'ils n'utilisent que 39 échantillons. Leurs modèles devraient alors être plus robustes aux effets liés à la distance, mais moins aptes à prendre en compte des effets de matrice chimique.

### 3.1.4.2 Les SCCTs comme référence

#### Pour la calibration et la caractérisation de l'instrument en conditions réelles

L'instrument utilisé sur Mars pour analyser les roches, et acquérir des spectres, n'est pas exactement le même que celui utilisé au laboratoire pour constituer la base de données d'apprentissage. La prise en compte de la réponse instrumentale doit corriger les possibles différences entre le modèle d'instrument utilisé en laboratoire et le celui utilisé sur Mars [LEGETT et al. 2022]. La réponse instrumentale du modèle de vol de SuperCam ayant été mesurée au laboratoire, avant le lancement, le voyage de la Terre à Mars, et l'atterrissage sur Mars, il est possible que ces événements, ou l'environnement martien auquel l'instrument est exposé depuis l'atterrissage, l'aient altérée. Par conséquent, il est primordial de pouvoir observer la réponse effective de l'instrument, dans son environnement martien, sur des cibles de calibration connues : c'est le rôle principal des SCCTs. On les utilise pour différents tests de calibration et de caractérisation de l'instrument, pour s'assurer que l'on comprend les données acquises sur Mars.

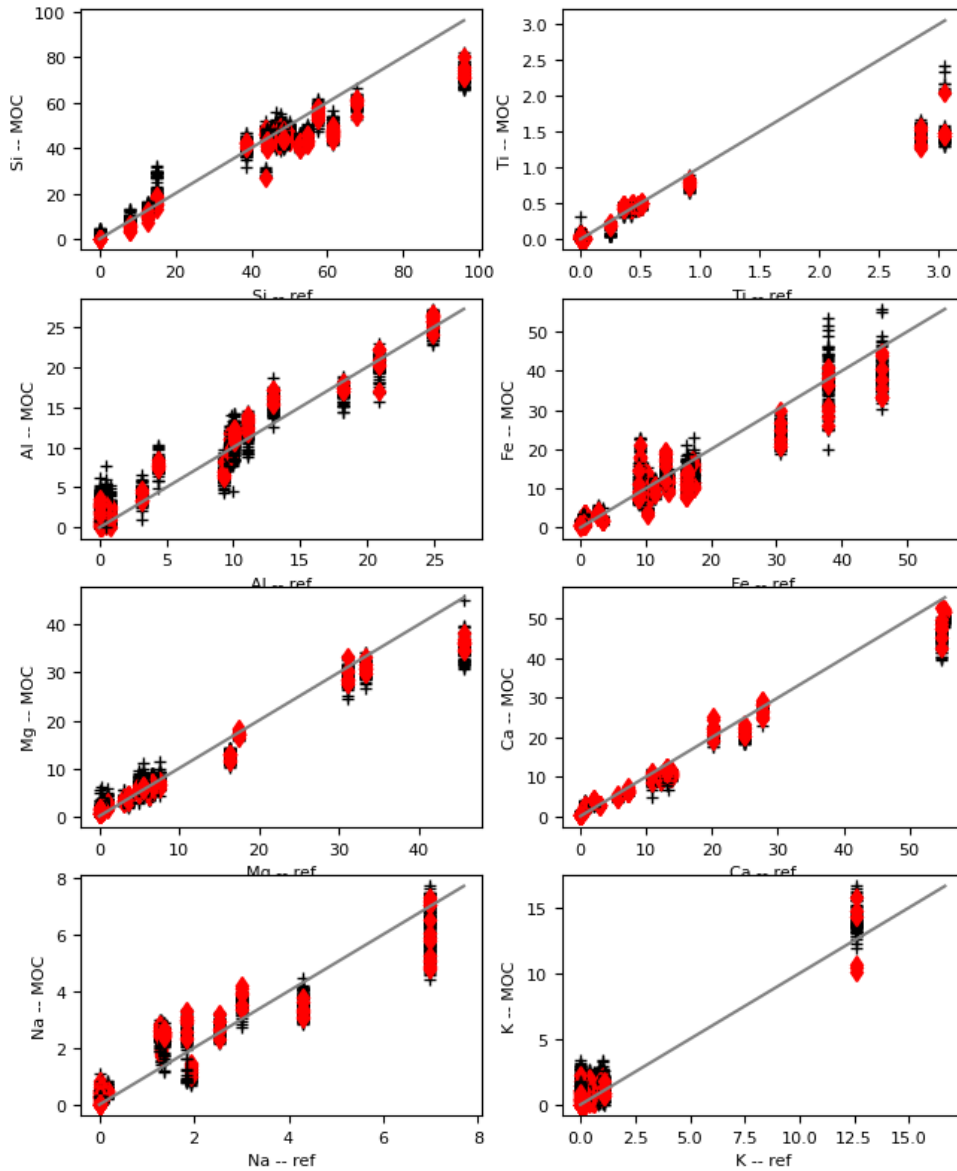
#### Pour l'évaluation des modèles de quantification MOC en conditions réelles

Les SCCTs nous permettent d'observer le comportement de la MOC sur des données acquises sur Mars, sur des cibles de compositions connues. En Figure 3.12, on observe les compositions MOC obtenues à partir des observations des SCCTs jusqu'au sol 505 (sauf les observations des sols 237 et 238 pour lesquelles le *focus* n'était pas optimal), à partir des spectres moyennés (losanges rouges) et tir à tir (croix noires). La Figure B.7 présente des zooms sur les faibles concentrations, pour ces différents éléments.

Notons que les SCCTs sont placées à une distance d'environ 1.56 m du télescope ; ces analyses ne sont donc pas complètement représentatives des performances des MOCs sur des cibles martiennes, situées plus loin et à distance variable. De plus, la plupart des observations effectuées sur les SCCTs ne sont faites qu'avec dix tirs laser, car le nombre de tirs que l'on peut effectuer sur ces cibles au cours de la mission est limité. Dans ce cas, les spectres moyennés ne sont obtenus qu'à partir de cinq tirs, contrairement aux spectres utilisés pour la quantification des cibles martiennes, résultant de vingt-cinq tirs laser. Des observations avec quinze et trente tirs laser ont également été effectuées pour observer l'influence du nombre de tirs laser sur la qualité des prédictions sur les SCCTs, sans qu'une différence significative ait été identifiée.

On observe une variabilité significative des compositions prédites par rapport aux compositions de référence des SCCTs, mais les valeurs correspondant aux données tir à tir ne sont, à première vue, pas significativement plus dispersées que celles obtenues sur les spectres moyens. Cependant, le nombre de tirs laser utilisés pour les observations des SCCTs étant plus faible que pour les cibles martiennes, cette observation ne contraint pas significativement la différences d'incertitudes entre les MOC calculées à partir des spectres moyens ou tir à tir pour des cibles martiennes.

On voit que les hautes valeurs de  $SiO_2$  sont sous-estimées, et certaines basses valeurs sont sur-estimées (en particulier dans les données tir à tir) ; pour les valeurs intermédiaires, autour de 50 wt.%, la teneur en  $SiO_2$  prédite n'est que faiblement corrélée à la valeur réelle. La teneur de  $TiO_2$  est sous-estimée pour les échantillons contenant  $\sim 3$  wt.%  $TiO_2$ . Les prédictions d' $Al_2O_3$  sont globalement bien corrélées aux teneurs réelles, bien que bruitées ; on observe une tendance à la sur-estimation pour les faibles teneurs. Les prédictions de  $FeO$  sont très bruitées : la cible possédant  $\sim 38$  wt.% de  $FeO$  présente des prédictions allant de  $\sim 20$  à 50 wt.% et on obtient des prédictions autour de 20 wt.% pour des cibles avec des teneurs réelles allant de  $\sim 10$  à 38 wt.%. Pour le  $MgO$ , les faibles concentrations sont bruitées et légèrement surestimées ; les hautes concentrations sont sous-estimées. Les hautes teneurs de  $CaO$  sont sous-estimées, mais les prédictions sont globalement moins bruitées que pour les autres éléments.



**Figure 3.12** – Comparaison des compositions MOC obtenues à partir des observations des SCCTs sur Mars (jusqu’au sol 505) avec les compositions de référence ; on présente ligne par ligne  $SiO_2$  et  $TiO_2$ , puis  $Al_2O_3$  et  $FeO$ , ensuite  $MgO$  et  $CaO$ , et enfin  $Na_2O$  et  $K_2O$ . Les croix noires représentent les compositions MOC obtenues à partir des spectres tir à tir (à partir du 3ème tir par point d’analyse, pour éviter la contribution de la poussière) ; les losanges rouges, les compositions MOC obtenues à partir des spectres moyens. En gris, les droites d’équation  $y = x$ . Les compositions de référence sont tirées de COUSIN et al. 2022.

Les prédictions de  $Na_2O$  sont bruitées, avec une mauvaise discrimination des concentrations entre 1.5 et 4 wt.%. Pour le  $K_2O$ , la grande majorité des SCCTs présente moins de 2 wt.% de  $K_2O$  ; dans cette gamme, les prédictions sont très faiblement corrélées aux concentrations réelles (voir Figure B.7).

### **Pour comparer les cibles martiennes à des standards connus**

On utilise également les cibles de calibration pour comparer les cibles martiennes à ces standards, connus, observés avec le même instrument, et dans des conditions comparables. On a vu qu'on pouvait utiliser la proximité de cibles martiennes avec des SCCTs dans les diagrammes des scores ICA pour certaines interprétations; de même, on affiche les compositions des roches martiennes et des cibles de calibration dans des diagrammes ternaires pour observer les similarités. Un diagramme ternaire Al+Si / Ca+Na+K / Fe+Mg est inclus dans les *QuickLooks* pour faciliter le travail du *sPDL* (exemple en Figure B.12). Cette représentation permet d'identifier rapidement la composition dominante d'une cible, et les éventuels *outliers*. Il faut cependant rester prudent sur l'interprétation : la proximité entre une cible et un standard n'implique pas nécessairement une minéralogie similaire ; comme pour l'ICA, il est recommandé de multiplier les projections, et de revenir aux spectres pour identifier une phase minérale.

#### **3.1.4.3 Sujets à approfondir**

##### **La question de la normalisation**

Notons que la question de la normalisation est souvent abordée dans les études LIBS, et généralement complexe [ex. GUEZENOC et al. 2019]. On a vu que de nombreux paramètres peuvent affecter les spectres LIBS de façon non uniforme, et non linéaire. Dans ce cas, aucune normalisation ne permettra de corriger ces effets. Une normalisation bien choisie peut cependant réduire certains effets et faciliter la comparaison des spectres entre eux.

Pour réduire les effets de distance et de variabilité du laser, tous les spectres LIBS sont normalisés avant d'être utilisés pour la quantification [ex. R. ANDERSON et al. 2021]. On utilise la norme 5 (présentée en section 1.3.2) : les spectres sont normalisés à l'aire totale, par spectromètre.

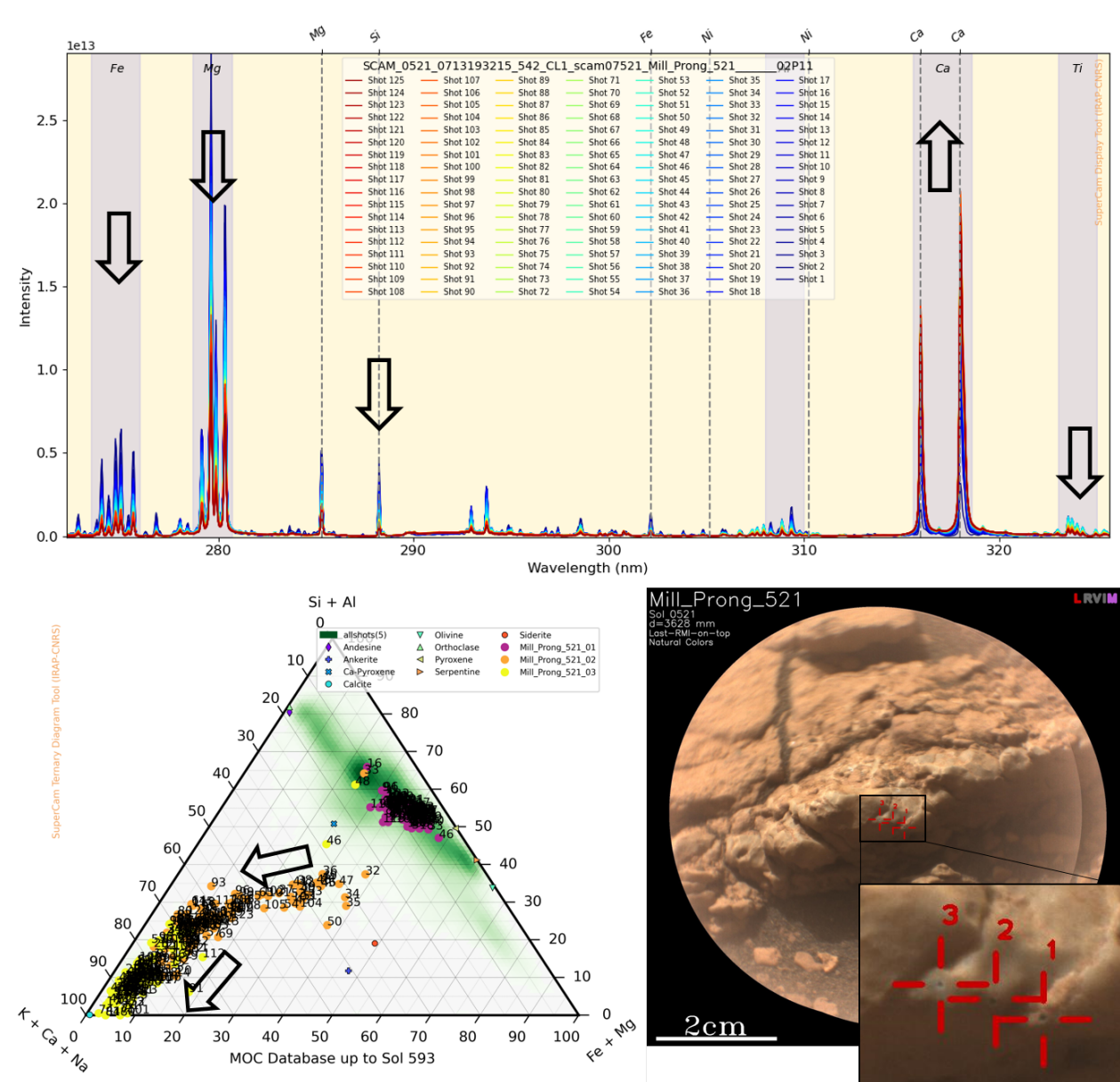
Cependant, cette stratégie peut poser problème, en particulier quand le spectre LIBS sur une gamme spectrale donnée est largement dominé par les raies d'émission d'un élément particulier, par exemple Fe ou Si dans l'UV, Ca ou Mg dans le VIO, Ca, Na ou K dans le VIS. Dans ce cas, normaliser à l'aire par gamme spectrale revient à normaliser à l'intensité de l'émission d'un élément donné, ce qui peut poser problème pour la caractérisation de cet élément, mais aussi affecter les autres éléments.

##### **Les données MOC tir à tir**

Comme illustré en Figure 3.12, on peut calculer des valeurs de concentrations à partir des spectres LIBS tir à tir; cela permet d'observer des évolutions de compositions tir à tir au cours de l'ablation, et donc de sonder la composition de la cible sur les premières dizaines, voire centaines de microns de surface [ex. LANZA et al. 2015]. La profondeur atteinte dépend des caractéristiques physiques de la cible, notamment sa dureté et son absorptivité [CHIDE et al. 2021b]. Ainsi, on observe l'évolution du matériau sondé par l'ablation au cours des 125 tirs effectués sur la cible Mill\_Prong au sol 521 : pour le point #2 en particulier, on observe une claire diminution des signaux de Fe, Mg, Si et Ti, accompagnée d'une hausse du Ca d'un tir à l'autre ; cette évolution est également visible dans les données MOC, représentées dans le diagramme ternaire (Figure 3.13).

L'application des modèles de quantification aux données tir à tir n'est cependant pas évidente.

D'abord, les modèles de quantification ont été entraînés à partir de spectres moyennés sur 25 tirs laser. Les spectres tir à tir sont en général plus bruités, ce qui peut perturber les prédictions. On recommande en général de n'appliquer un modèle qu'à des données similaires à celles sur lesquelles le modèle a été entraîné. On observe d'ailleurs une variabilité un peu plus importante des prédictions obtenues à partir de tir à tir (croix noires) par rapport à celles obtenues à partir de spectres moyennés (losanges rouges)



**Figure 3.13** – Données LIBS et MOC tir à tir obtenues sur la cible Mill\_Prong (*depth profile* exécuté au sol 521). Les spectres ne sont pas normalisés. Dans le diagramme ternaire Si+Al / Ca+Na+K / Fe+Mg, en bas à gauche, on présente les compositions tir à tir obtenues pour les trois points analysés sur Mill\_Prong au sol 521 ; les tirs du point #1 sont concentrés entre les standards de pyroxènes de Ca et de Fe/Mg ; les tirs des points #3 tendent vers une composition dominées par le calcium, sodium et/ou potassium ; le point #2 présente un mélange de phase.

(Figure 3.12, particulièrement visibles dans les zooms disponibles en Figure B.7), et ce malgré le faible nombre de tirs utilisés pour les observations des SCCTs, mais ce n'est pas très marqué. Par ailleurs, on observe des différences de distribution entre les teneurs de CaO prédites à partir des spectres moyens ou tir à tir, qui semblent dues à des effets numériques (illustré en Figure B.9).

Par ailleurs, la question de la normalisation est particulièrement sensible quand on s'intéresse à des

séries de spectres acquis en ablatant en un point donné. On s'attend en effet à ce que le couplage entre le laser et la cible évolue au cours d'une telle série, avec l'évolution du cratère d'ablation ; dans certains cas, si le cratère formé est suffisamment profond, le plasma peut également y être confiné au bout d'un certain nombre de tirs laser. Par conséquent, les caractéristiques du plasma – et donc son spectre – peuvent évoluer de façon significative au cours d'une série de tirs laser, même si l'échantillon est homogène et que la composition du matériau ablaté ne varie pas au cours de la série. Dès lors, une normalisation peut être souhaitable, pour corriger une partie des effets de couplage. Cependant, comme mentionné pour les effets de distance, les variations spectrales liées au couplage et au confinement du plasma ne sont ni uniformes ni linéaires et la normalisation ne pourra pas tout corriger.

L'analyse des données tir à tir nécessite donc de prendre des précautions, quelle que soit la méthode d'analyse utilisée, et en particulier pour les MOCs. La stratégie la plus sûre est probablement d'observer les spectres, en comparant l'effet de différentes normalisations pour s'assurer que les évolutions observées dans la série ne sont pas des biais numériques. Dans certains cas, cependant, différentes normalisations donneront différentes évolutions ; il est dans ce cas difficile de déterminer l'évolution réelle de la composition de la roche sondée avec la profondeur.

Cette problématique bénéficierait d'études de laboratoire supplémentaires, pour comparer les effets de l'ablation, et de différentes normalisation sur les spectres LIBS obtenus sur des échantillons connus, ainsi qu'une étude spécifique sur les performances de la MOC sur les données tir à tir.

#### **Quantification des éléments mineurs ou traces**

Un groupe de travail est dédié à la quantification des éléments mineurs, i.e. tous ceux dont la quantification n'est pas incluse dans les MOCs discutées ci-dessus. Ce travail de quantification est en cours au moment de la rédaction de cette section ; je rapporte donc les efforts du WG jusqu'à mi-novembre 2022.

Une procédure de filtrage des spectres a été mise en place, pour n'appliquer la procédure de quantification qu'aux éléments dont on détecte les raies d'émission dans les spectres LIBS, considérant que les éléments mineurs ne sont pas détectés dans un grand nombre de spectres. Pour cela, un outil est en cours de développement dans le WG, pour calculer le SNR de raies d'émission caractéristiques des éléments considérés et fixer un seuil, permettant de ne sélectionner que les spectres d'intérêt. À l'inverse, certains des éléments étudiés ici peuvent parfois se trouver en forte concentration dans les roches ; on a par exemple analysé une cible dont le signal de Mn est comparable à des cibles contenant plusieurs dizaines de pour cent de MnO (Hogback\_Mountain, sol 531). Dans ce cas là, un modèle développé pour les faibles concentrations n'est pas adapté ; il conviendrait donc d'implémenter un test pour exclure également les trop forts signaux du processus de quantification. Ce deuxième filtrage est cependant difficile à implémenter.

Le groupe s'est ensuite attaqué à la quantification du lithium, strontium, rubidium, baryum, chrome et manganèse. Comme pour les éléments majeurs, plusieurs modèles ont été développés et optimisés grâce à une procédure de validation croisée. Les modèles ont ensuite été comparés sur la base des RMSEP obtenus sur les données de laboratoire acquises à 3 m.

Notons que, plus encore que pour les éléments majeurs, les performances des modèles sont limitées par la base de données, en particulier pour la gestion des effets de matrice et de la distance d'analyse. En effet, acquise principalement à 3 m, la base de données ne permet pas aux modèles d'apprendre les effets des variations de distances d'analyse sur les spectres. On tente donc de corriger ces effets par normalisation, malgré les limites de cette solution. En particulier, la norme 5 utilisée généralement pour normaliser les spectres SuperCam revient à normaliser les spectres par l'intensité des éléments majeurs dont les émissions dominent le spectre (en particulier Fe ou Si dans l'UV, Ca et Mg dans le VIS et Ca,



Na dans le VIO); il faut prendre garde aux possibles interférences des éléments les plus émissifs dans la caractérisation des mineurs.

### 3.1.4.4 La quantification à partir des données Raman et VISIR

Contrairement à la LIBS, on considère généralement que les spectroscopies Raman, VISIR et de luminescence ne sont pas quantitatives.

L'intensité du signal Raman dépend avant tout du volume d'interaction entre une phase minérale et l'excitation laser. La concentration de la phase d'intérêt dans la cible joue donc, évidemment, un rôle significatif, et dans certaines conditions on peut utiliser la corrélation de l'intensité Raman et de la concentration de l'analyte pour des analyses quantitatives [ex. PELLETIER 2003]. Cependant, de nombreux paramètres influencent également l'intensité du signal Raman, notamment l'énergie laser, l'opacité de l'échantillon, mais aussi la taille des grains, ainsi que les possibles phases en mélange dans la cible.

Le même genre de difficultés se pose en spectroscopie de réflectance. Il existe deux stratégies principales pour modéliser les spectres issus de mélanges de phases minérales, décrites ici à partir des définitions tirées de MANDON 2020. D'abord, le mélange linéaire, ou surfacique, suppose que la réflectance mesurée est approximativement égale à la somme des réflectances des différents composés, pondérée par la surface occupée, sans diffusion entre les composés. Le mélange intime prend en compte les diffusions multiples entre composés; on modélise ce comportement par transfert radiatif, en connaissant les propriétés optiques de chacun des composés mélangés (taille des grains, densité, indice de réfraction, coefficient d'absorption etc.). On peut alors chercher la combinaison de minéraux – et la taille de grains – reproduisant au mieux le spectre mesuré, et ainsi estimer les phases en présence, et leur quantité [ex. POULET et al. 2022]. Cependant, les modèles linéaires sont peu réalistes, et les constantes optiques nécessaires pour les mélanges intimes sont difficiles à obtenir : on ne peut donc en général modéliser qu'un nombre restreint de phases. Des efforts sont en cours dans l'équipe pour exploiter ces stratégies pour les données SuperCam.

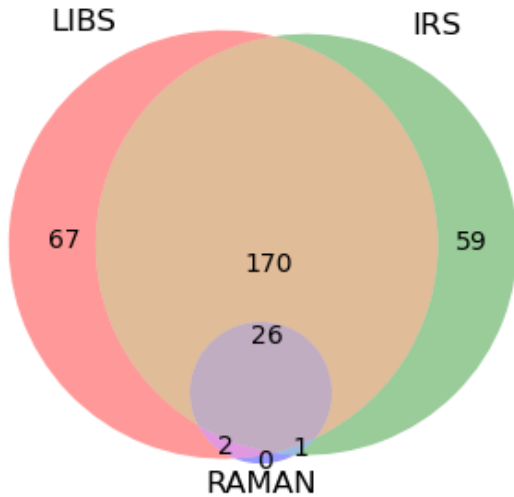
### 3.1.5 Combinaison de données multi-techniques

#### Les observations multi-techniques de SuperCam

SuperCam nous permet de caractériser les cibles martiennes avec les différentes techniques décrite dans cette partie – la LIBS, le Raman et le VISIR. Jusqu'ici, on a traité les données issues de chaque technique séparément. Pourtant, la majorité des observations effectuées sur Mars implique une combinaison de ces techniques. Les analyses effectuées jusqu'au sol 510 sont représentées dans la Figure 3.14, illustrant la variété des combinaisons employées. On observe que la combinaison la plus employée est une combinaison de LIBS et IRS (environ la moitié des cibles analysées). Le Raman n'est quasiment utilisé que sur des cibles également caractérisées en LIBS et IRS (2 observations LIBS-Raman, 1 IRS-Raman, 0 en Raman seul). De nombreuses cibles ont été analysées en LIBS ou IRS seul. Cela s'explique en grande partie par les ressources limitées pour les analyses sur Mars; on préfère souvent retirer une technique d'analyse que de ne pas analyser une cible du tout. De plus, certaines conditions d'observation sont moins favorables à une technique ou l'autre : quand la cible est à l'ombre, on privilégie la LIBS; quand elle est à plus de  $\sim 7$  m, on privilégie l'IRS. Enfin, des températures trop élevées sont défavorables aux observations IRS, donnant lieu à des spectres bruités : on évite donc les acquisitions IRS dans l'après-midi en été, ou après un déplacement du *rover*.

Pour la majorité des cibles, on dispose donc de données multi-techniques, co-localisées. Il est alors intéressant d'étudier si des stratégies d'analyse combinant ces différentes techniques permettent d'établir

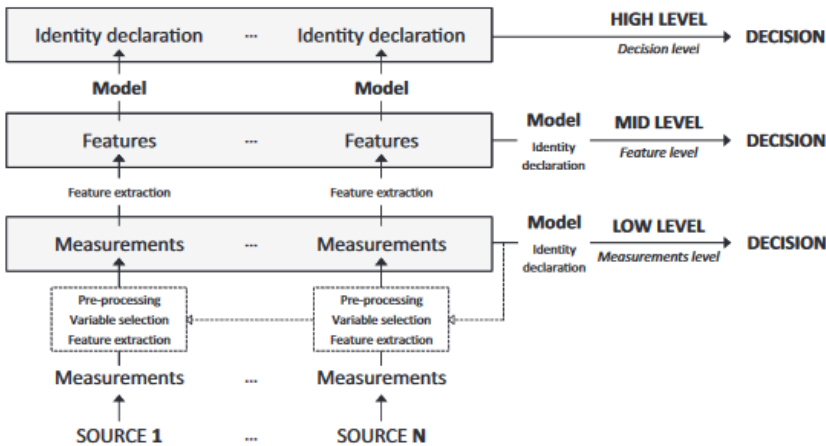
des interprétations de manière plus robuste.



**Figure 3.14** – Diagramme de Venn représentant les observations multi-techniques effectuées par SuperCam autour du rover, jusqu'au sol 510.

### Stratégies d'analyse combinée de ces données multi-techniques

Pour combiner des données multi-techniques, on peut utiliser la fusion de données [ex. CASTANEDO 2013], et on distingue en général trois niveaux auxquels cette fusion de données peut s'appliquer, résumés dans la Figure 3.15 extraite de BORRÀS et al. 2015. On parle de fusion "bas niveau" quand on concatène directement les données multi-techniques avant d'effectuer la moindre analyse. Pour la fusion de niveau intermédiaire, on combine des paramètres spectraux (*features* dans la Figure 3.15), préalablement extraits des spectres multi-techniques – par exemple la profondeur d'une bande d'absorption IR, ou des scores ICA obtenus sur des données mono-techniques. Finalement, on peut aussi effectuer une fusion dite *high level*, en combinant les résultats obtenus par chaque technique séparément.



**Figure 3.15** – Trois niveaux de fusion de données multi-techniques ; schéma extrait de BORRÀS et al. 2015.

Notons qu'on peut considérer que ce dernier niveau correspond à l'analyse effectuée par défaut sur les données SuperCam : on analyse et interprète les données LIBS, VISIR et Raman chacune leur tour, avant d'établir une conclusion qui prenne en compte l'ensemble des éléments disponibles.

La fusion de données a été appliquée à différentes combinaisons de données LIBS, Raman et VISIR. Plusieurs études ont montré l'intérêt de combiner les données LIBS et Raman, en particulier dans le cadre de l'exploration spatiale [ex. GIBBONS et al. 2020; MANRIQUE-MARTINEZ et al. 2019; MOROS et al. 2018; RAMMELKAMP et al. 2019b; SOBRON et al. 2014]. La combinaison Raman - spectroscopie de réflectance est particulièrement utilisée dans l'industrie, et pour le suivi qualité d'aliments et de boissons [e.x. BALLABIO et al. 2018; BORRÀS et al. 2015], et la combinaison LIBS - spectroscopie de réflectance présente aussi diverses applications [ex. CHEN et al. 2021; LIANG et al. 2020]. Les techniques LIBS, Raman et VISIR sont combinées dans VENERANDA et al. sub. ZHAO et al. 2020.

Ces différentes études concluent qu'il est généralement avantageux de pouvoir utiliser des données multi-techniques pour résoudre un problème donné. On peut toutefois noter que ces études s'appuient principalement sur des données de laboratoire, acquises sur des échantillons connus, et souvent préparés spécifiquement pour résoudre un problème donné, dans des conditions optimisées. Il s'agit donc pour la plupart de démonstration de faisabilité, et d'optimisation de stratégie de combinaison de données. Il ne s'agit généralement pas d'études exploratoires, sur des données inconnues et complexes, acquises en environnement non-contrôlé, sur des échantillons non préparés. Ces différents éléments rendent nécessairement la fusion de données plus complexe, et les modèles plus difficiles à interpréter.

### Les difficultés d'une base de données multi-techniques

Dans le cas des données SuperCam, on ne dispose pas d'une base de données multi-technique – LIBS / Raman / VISIR – de référence qui permettrait d'entraîner des modèles de façon supervisée pour combiner les données issues des techniques LIBS, Raman et VISIR. On ne peut pas utiliser les standards qui ont servi pour la base de données LIBS car ils ont été broyés et compressés en pastilles, pour limiter les hétérogénéités à l'échelle de l'analyse LIBS; malheureusement les grains fins résultant ne sont pas adaptés aux analyses Raman, et constituent de mauvais analogues pour les cibles naturelles analysées sur Mars. De la même façon, les échantillons utilisés pour la base de données VISIR ROMA, constituée spécifiquement pour SuperCam, sont des roches naturelles non préparées [MANDON et al. 2022]. Étant hétérogènes par nature, il est difficile de les utiliser pour la calibration d'analyses géochimiques à petite échelle, telle qu'effectuées en LIBS.

Quelques bases de données multi-techniques ont été proposées ces dernières années, comme support pour l'exploration spatiale, notamment. En particulier, la base de données PTAL (Planetary Terrestrial Analogues Library, DYPVIK et al. 2021) regroupe entre autres des spectres LIBS, NIR et Raman d'échantillons de roches naturels, analogues à des roches martiennes. Cependant, les analyses Raman sont effectuées avec des instruments micro-raman [VENERANDA et al. 2019], et donc très différents de SuperCam. Notons de plus que ces bases de données multi-techniques ont été constituées à l'aide de différents bancs de test; par conséquent, les analyses multi-techniques ne sont pas co-localisées.

Pour combiner les données multi-techniques de SuperCam, on tente donc d'utiliser des stratégies non-supervisées, à partir d'analyses en composantes indépendantes, en particulier.

### Concaténation des spectres LIBS et VISIR

J'ai entraîné des modèles ICA à partir de spectres LIBS - VISIR concaténés (fusion bas niveau), en travaillant avec l'ensemble des spectres, ou des sous-ensembles, correspondant à une cible ou une unité spécifique. J'ai testé différents paramètres, et notamment fait varier le nombre de composantes. J'ai scruté les *loadings* et les scores des modèles correspondant, pour tenter d'identifier un modèle dont les composantes représenteraient des classes d'intérêt minéralogique ou géochimique. Aucun modèle ne m'a

cependant semblé satisfaisant. J'ai identifié un certain nombre de raisons.

- D'abord, ma connaissance des signatures des différentes phases minérales pouvant contribuer aux spectres VISIR acquis sur Mars est limitée. De plus, l'ICA peut générer des *loadings* présentant des valeurs aussi bien positives que négatives, ce qui rend difficile l'identification de petites bandes d'absorption, ou encore de changement de pentes.  
Une méthode contraignant les *loadings* à être positifs, comme NMF ou SVD, pourrait faciliter l'interprétation des contributions spectrales, et c'est certainement une piste à investiguer à l'avenir.
- On a vu précédemment que l'ICA peut identifier efficacement les signatures porteuses d'information chimique, d'une part, en regroupant les raies d'émission associées à un élément donné (section 3.1.3.1), ou minéralogiques, en identifiant les modes de diffusion d'une phases minérale (section 3.1.3.2) ou ses bandes d'absorption [ex. MANDON et al. accepted]. En concaténant des spectres LIBS et VISIR avant une analyse en composantes indépendantes, on associe des informations chimiques d'une part, et minéralogiques d'autre part. Dans le processus de recherche de signaux indépendants inhérent à l'ICA, cela peut entraîner des confusions : les raies d'émission des différents éléments ne sont pas indépendantes des signatures des différentes phases minérales observées dans les spectres VISIR, pas exemple, des minéraux comme l'olivine, la serpentine et des pyroxènes peuvent présenter les mêmes signatures de Fe et Mg en LIBS, mais des signatures différentes en VISIR. Il est alors d'autant plus difficile d'interpréter les *loadings* et d'identifier des composantes pertinentes.
- Les spectroscopies LIBS et VISIR ont des sensibilités différentes à des paramètres instrumentaux et environnementaux, comme la température, les conditions d'illumination, la distance, l'illumination ou l'empoussièrement de la cible, ainsi qu'aux caractéristiques de la cible comme la taille des grains, etc. Ces différents paramètres entraînent des variations dans les spectres qui ne sont pas corrélées entre les données LIBS et VISIR et peuvent compliquer l'analyse combinée par ICA.
- Du fait des différences de champ de vue, ainsi que de sensibilité des techniques LIBS et VISIR, des spectres LIBS et VISIR acquis en un point donné ne sont pas nécessairement corrélés : la LIBS peut échantillonner un petit grain d'une phase minérale donnée, pendant que le VISIR sonde d'autres grains, possiblement d'autres minéraux, ou la matrice. Associer les spectres LIBS et VISIR point par point dans le processus de fusion n'est donc probablement pas la stratégie la plus adaptée : il serait probablement plus intéressant d'associer l'ensemble des spectres acquis sur une cible donnée, ou encore des informations de plus haut niveau, comme les phases minérales ou les compositions détectées.

#### Autres combinaisons ?

Considérant le haut niveau de bruit ainsi que le petit nombre de spectres Raman présentant un signal d'intérêt, on n'a pas testé de fusion de données incluant les données Raman.

Il est intéressant de noter que la fusion bas niveau de données, dont l'intérêt a été montré par plusieurs études de laboratoire citées précédemment, ne s'applique pas si facilement aux données martiennes, du fait de leur complexité, tant chimique et minéralogique, qu'instrumentale et environnementale. D'autres tentatives pourraient s'appuyer sur de la fusion *mid-level*, à partir de paramètres spectraux, compositions chimiques ou scores ICA. Une telle stratégie demande cependant une plus grande implication de l'analyste, et ne permet pas d'utiliser la combinaison des techniques pour mettre en avant des faibles signatures dans les différents spectres, et ainsi possiblement identifier des contributions complémentaires, provenant de phases ou d'éléments mineurs dans les cibles. Au lieu de cela, elle s'appuie sur les paramètres spectraux décrits précédemment qui, s'ils facilitent l'observation des données, présentent également un certain nombre de risques.

Je pense qu'un axe d'investigation prometteur pour la fusion de données multi-techniques issues de SuperCam consisterait à fusionner les données à l'échelle de la cible, et non à l'échelle du point. En effet, on s'affranchirait ainsi d'une partie des difficultés liées à l'hétérogénéité des cibles et aux différences de champs de vue des techniques. Travailler seulement avec un spectre moyen ou médian masquerait probablement la plupart des phases mineures; je pense plutôt qu'il faut assembler les spectres correspondant à une cible en une matrice et travailler avec cela. Il faudrait alors pouvoir appliquer les outils statistiques à des matrices en deux dimensions plutôt qu'à des vecteurs; on pourrait sûrement s'inspirer des stratégies d'analyse de données hyperspectrales ou d'imagerie multi-technique, comme cette étude récente, qui présente la fusion de données de micro-imagerie LIBS et Raman [NARDECCHIA et al. 2022a].

### 3.1.6 Conclusion & perspectives

L'utilisation d'outils statistiques permet d'analyser le grand nombre de spectres LIBS, Raman et VISIR acquis avec SuperCam. Ces données présentent des défis différents :

- en LIBS, le grand nombre de variables – et la redondance des informations qu'elles portent –, ainsi que le nombre de spectres rendent la réduction de dimensionalité particulièrement critique – à la fois importante, et sensible. La question de la normalisation ainsi que le choix des modèles utilisés impactent significativement les interprétations tirées de ces données, en termes de concentration en éléments majeurs, de caractérisation des mineurs ou d'évolution tir à tir, et d'identification de phases minérales.
- en VISIR, les spectres acquis par SuperCam sont très complexes, présentant généralement une combinaison de signatures liée à des mélanges de phases minérales. Cette complexité est traitée à l'aide d'analyses ICA, de ratios de spectres et d'extraction de paramètres spectraux.
- en Raman, la difficulté principale réside dans le faible niveau de signal comparé au bruit. La majorité des spectres acquis avec SuperCam ne permet d'identifier aucune signature minérale.

À partir des données SuperCam, je n'ai pas identifié de stratégie de fusion des données multi-technique permettant d'améliorer la robustesse ou la précision des interprétations. Pour le moment, la meilleure stratégie de combinaison des techniques semble être "à la main", à l'aide de l'expertise de l'analyste.

Considérant la complexité des données LIBS, VISIR et Raman, ainsi que des défis liés à leur combinaison, il serait probablement plus efficace de sélectionner préalablement un sous-ensemble de données d'intérêt pour un problème donné, par exemple en excluant les spectres Raman ne comportant que du bruit ou la signature de la fibre. On travaillerait alors avec des modèles hiérarchisés : un modèle de classification global pour identifier les données d'intérêt pour chaque problème, et les sélectionner pour n'appliquer le sous-modèle correspondant – de classification ou de quantification – qu'aux données appropriées.

Il semble que les données et/ou problématiques utilisées dans les études publiées sur l'application de la fusion de données soit trop différentes des données SuperCam, et stratégies d'exploration de ces données considérées dans cette partie. Avec les données SuperCam – rendues complexes par la diversité des cibles, de leurs caractéristiques physiques, optiques et chimiques, la variabilité des conditions instrumentales et environnementales et d'observation des cibles – la corrélation des informations contenues dans les spectres LIBS, VISIR et Raman est apparemment plus compliquée à extraire à l'aide d'une simple fusion *low-level* des données.

Pour continuer d'explorer les stratégies applicables aux données SuperCam, on a constitué une base de données multi-techniques, dans des conditions et avec des instruments comparables à SuperCam, et sur des échantillons naturels de roches, non préparés. On l'utilise pour explorer d'autres stratégies utilisables

pour traiter des données similaires à celles acquises par SuperCam, et notamment l'intérêt de la fusion de données.

## 3.2 Base de données CRAPS

On a mentionné dans la partie précédente qu'il n'existait pas de base de données multi-technique acquise sur des échantillons naturels de roches, dans des conditions comparables à celles de SuperCam. La base de données PTAL en est proche, mais les spectres Raman ont été acquis avec de très petites empreintes analytiques (dizaine de microns, VENERANDA et al. 2019), ce qui modifie significativement le contenu des spectres (interaction de phases, diffusion aux frontières entre les grains, ...). On a donc souhaité constituer une telle base de données, en se concentrant sur des échantillons riches en carbonates.

Notons que l'acronyme CRAPS – pour *Correlative Raman and Plasma Spectroscopies* – vient du sujet de thèse initial, centré sur l'analyse des corrélations entre les spectroscopies LIBS et Raman. Au cours de mes travaux de thèse, le sujet a évolué pour inclure également les spectroscopies de luminescence et de réflectance ; la référence à ce jeu à deux dés n'est donc plus aussi appropriée mais j'ai choisi de garder ce nom pour la base de données multi-technique assemblée ici.

Grâce à des échantillons riches en carbonates collectés auprès de collègues, on a assemblé une base de données multi-technique, dans des conditions aussi proches des observations SuperCam que possible. J'ai pour cela acquis les spectres LIBS à l'IRAP à Toulouse, les spectres Raman à l'IMPIC à Paris et les spectres VISIR à l'IPAG à Grenoble. Je présente ici ces échantillons, les bancs de tests et protocoles utilisés pour l'acquisition des données, et les données elles-mêmes. On s'appuie ensuite sur ces données pour mener une étude de cas visant à observer ce qu'on peut tirer de données multi-techniques, comparables à celles de SuperCam, acquises sur des échantillons naturels de roches riches en carbonate, et à tester différentes stratégies d'analyse et de combinaison de ces données.

Le lecteur intéressé spécifiquement par la science des données peut passer rapidement sur cette partie, se concentrer sur les conclusions et perspectives proposées dans la partie 3.2.9, et sur l'utilisation qui est faite de ces données dans la partie 3.3.

### 3.2.1 L'analyse de carbonates en LIBS, Raman et VISIR

Bien que plus de 150 minéraux naturels différents contiennent le groupe  $CO_3^{2-}$  [ex. FROST et al. 2013], les carbonates les plus courants sur Terre se résument à quelques phases principales. On trouve de la calcite ( $CaCO_3$ ) et son polymorphe l'aragonite, ainsi que la dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ); pour les carbonates enrichis en fer, magnésium et manganèse, on trouve généralement des solutions solides entre dolomite et ankérite ( $CaFe(CO_3)_2$ ), entre la sidérite ( $FeCO_3$ ) et la magnésite ( $MgCO_3$ ), et entre la sidérite et la rhodochrosite ( $MnCO_3$ ). La présence de l'une ou l'autre de ces phases est déterminée par les conditions de température, acidité, activité de l'eau, pression partielle en  $CO_2$ , etc. au moment de la formation des carbonates. Sur Mars, des carbonates de calcium, fer et magnésium de différentes compositions ont été détectés ; on présente ces détectations en détails en section 4.2.

De nombreuses études ont été dédiées à l'identification, la caractérisation et parfois la quantification de ces différentes phases minérales à l'aide des techniques LIBS, Raman et/ou VISIR. La LIBS est principalement sensible aux cations et est donc particulièrement efficace pour caractériser des variations de composition parmi des échantillons de carbonates [ex. HARMON et al. 2009 ; KIM et al. 2022 ; LANZA et al. 2010]. En utilisant les raies d'émission du carbone, il est également possible de caractériser directement

la présence de carbonate [ex. D. ANDERSON et al. 2017], cependant de nombreux paramètres peuvent affecter l'intensité de ces raies, en particulier lorsqu'on travaille dans l'atmosphère martienne composée à plus de 96 % de  $CO_2$  [ex. BECK et al. 2017, 2016]. Par conséquent, la LIBS ne permet pas toujours de distinguer aisément des carbonates d'autres phases présentant les mêmes cations. Le Raman, à l'inverse, est particulièrement sensible aux anions et permet d'observer directement les modes de vibration du groupe  $CO_3^{2-}$ . On observe de plus que la position de ces modes Raman est influencée par la composition du carbonate [ex. BUZGAR et APOPEI 2009 ; DUFRESNE et al. 2018 ; RIVIDI et al. 2010]. En spectroscopie de réflectance IR, on observe également les modes de vibration du groupe carbonate, et comme en Raman, la position des bandes dépend de la composition des carbonates [ex. GAFFEY 1985]. Les bandes d'absorption les plus marquées sont hors de la gamme spectrale de SuperCam ; on a cependant accès à deux bandes d'absorption caractéristiques des carbonates vers 2.3 et 2.5 microns.

Enfin, différentes combinaisons de ces techniques ont également été employées dans différentes études, pour tirer parti de la complémentarité des informations fournies par chaque technique et renforcer les interprétations [ex. KIM et al. 2021 ; RAMMELKAMP et al. 2019b ; VENERANDA et al. sub.]. L'étude des carbonates peut bénéficier de la combinaison des techniques, et de la complémentarité des données en résultant pour interroger leur composition chimique (Ca, Fe, Mg, Mn, ...), la présence d'impuretés (Mn, Cr, Ti, ..., matière organique) ou d'hétérogénéités à l'intérieur des phases carbonatées, ou avec d'autres phases, ainsi que la structure minéralogique des carbonates. Ces différentes données permettent de contraindre le processus et l'environnement de formation des carbonates étudiés.

### 3.2.2 Les échantillons

On désirait travailler avec des échantillons naturels, idéalement des roches, plutôt que des minéraux purs, et notre intérêt se portait principalement sur les carbonates. Dans ce cadre, on a choisi de travailler avec une série d'une quarantaine d'échantillons fournis par le LGL : des carottes de roches sédimentaires, principalement des calcaires (riches en calcite) et des dolomies (riches en dolomite), avec quelques grès (riches en quartz, pauvres en carbonate).

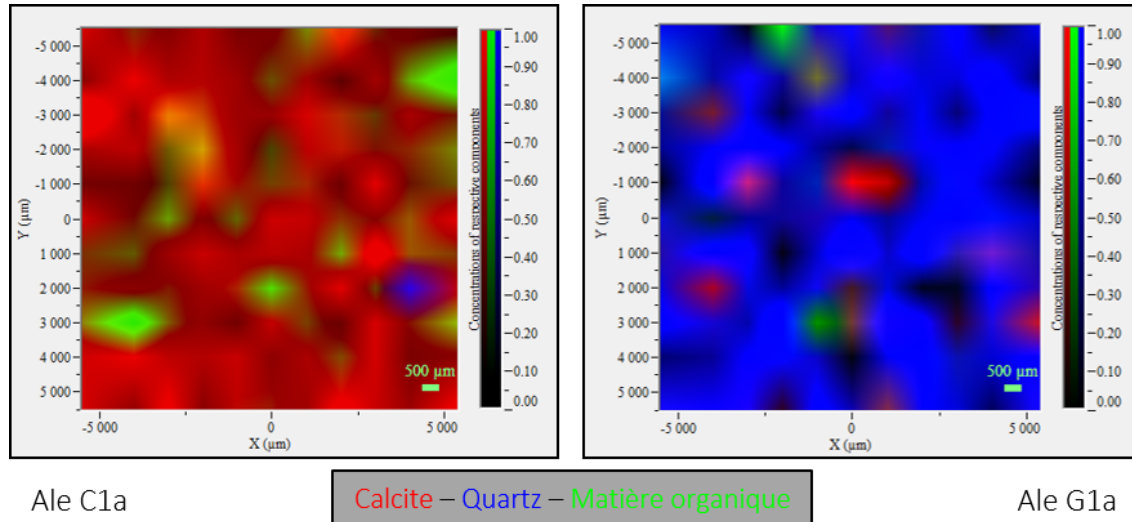
La classe de chaque échantillon – calcaire, dolomie ou grès – est indiquée dans son nom par un C, D ou G ; les noms des échantillons, leur catégorie et provenance, ainsi que les données acquises sur ces échantillons sont listés dans la table 3.4.

Notons qu'on a également utilisé certains de ces échantillons, pour la caractérisation de la taille des grains et leur effet sur le spectre Raman dans la partie 2.3. On a ainsi observé que la plupart de ces échantillons sont constitués de grains arrondis, de tailles variables suivant les échantillons, compatibles avec une origine sédimentaire de ces roches, mais certains échantillons présentent cependant une texture différente (images en Annexe, Figure B.15). En particulier, les échantillons Ale D14 et Ale D15 présentent tous les deux une structure cristallisée significativement différente des autres échantillons.

Puisque les carbonates présents dans les échantillons LGL sont globalement riches en calcium, on a souhaité compléter cette série d'échantillons avec des carbonates de compositions différentes. Pour cela, on utilise des cristaux de calcite, dolomite, mais aussi siderite, ankerite et rhodochrosite (enrichi en Mn) fournis par Cécile Fabre (GeoRessources, Nancy). Comme ces échantillons ne sont pas des roches mais des cristaux, et qu'on ne dispose que d'un échantillon par composition, on ne les utilise pas pour les essais d'apprentissage automatique ; ils nous permettent cependant d'étendre notre compréhension des signatures caractéristiques des carbonates. On présente les données acquises sur ces échantillons en Annexe (partie B.3.2).

### 3.2.3 Spectres micro-Raman – LGL

Les échantillons LGL avaient préalablement été caractérisés en micro-raman au LGL, permettant de cartographier les échantillons et de caractériser de possibles hétérogénéités, comme illustré en Figure 3.16.



**Figure 3.16** – Cartographie micro-raman de la calcite (rouge), le quartz (bleu) et la matière organique (vert) dans des échantillons de calcaire (à gauche) et de grès (à droite). Acquisition sur 10x10 mm, 1mm de pas, 121 pts, 3x1 seconde par point de mesure. Chaque pixel est coloré en fonction de la signature Raman prédominante dans le spectre, et la carte est lissée par la méthode des moindres carrés. Extrait d'un rapport préparé au LGL.

On résume les caractéristiques du système, et paramètres d'acquisition des spectres dans la table 3.2. Considérant les différences importantes entre ce système et le Raman de SuperCam, on utilise ces données micro-Raman pour étudier les spécificités du système de SuperCam, et en particulier l'influence du champ de vue millimétrique et de l'excitation pulsée.

**Caractérisation des échantillons** – Dans les spectres, on remarque plusieurs signatures caractéristiques. D'abord, un continuum variable d'un échantillon à l'autre, mais aussi d'un point à l'autre pour un échantillon donné. Dans certains cas, le continuum est si intense que le signal sature, et on n'a alors plus aucune information. Les signatures Raman les plus observées sont celles de la calcite (les modes  $\nu_1$  à  $1085\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$  à  $712\text{ cm}^{-1}$  et  $L$  à  $281\text{ cm}^{-1}$ ), en particulier dans les calcaires; de la dolomite (les modes  $\nu_1$  à  $1097\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4$  à  $725\text{ cm}^{-1}$ ,  $L$  à  $298\text{ cm}^{-1}$  et  $T$  à  $175\text{ cm}^{-1}$ ), généralement dans les dolomies; et du quartz (modes  $A_1$  à  $206$  et  $464\text{ cm}^{-1}$ ), particulièrement dans les grès.

Globalement, les échantillons sont assez homogènes, bien qu'on trouve des traces de matière organique, de quartz ou de calcite dans certains, quelle que soit leur classe (voir les hétérogénéités dans les cartes de la Figure 3.16). Une analyse plus fine a également révélé une quantité significative de dolomite dans Ale C1a, des traces d'aragonite dans Ale C18a, et de feldspath dans Ale C20a.

### 3.2.4 Spectres Raman à distance – IMPMC

J'ai travaillé à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), avec Olivier Beyssac, pour acquérir des spectres Raman comparables à ceux de SuperCam.



**Le banc de test** – Le set-up Raman de l'IMPMC a notamment servi à caractériser les SCCTs [COUSIN et al. 2022], et à tester différentes configurations d'analyses pour SuperCam sur Mars [ex. FAU et al. 2019], en particulier durant la thèse d'Amaury Fau, sous la direction d'Olivier Beyssac [FAU 2019]; le lecteur intéressé pourra donc trouver tous les détails du dispositif dans ces documents. On compare la voie Télescope de ce banc de test au système du LGL, et à SuperCam dans la table 3.2.

Systèmes	Micro-Raman LGL	Voie Télescope IMPMC	SuperCam
Excitation	514.5 nm	532 nm	532 nm
Durée d'impulsion	CW	1.2 ns	6 ns
Fréquence de tir	-	2 kHz	10 Hz
Résolution spectrale		12 cm <sup>-1</sup>	12 cm <sup>-1</sup>
Objectif	x100	-	-
Distance de la cible		8 m	2-10 m
Taille de spot	1 μm	5 mm	1 cm
Champ de vue	1 μm	5 mm	1-5 mm
<b>Paramètres</b>			
Accumulation	-	100 ou 2000 tirs	100 à 400 tirs
Fenêtre d'acquisition	3 x 1 s.	100 ns	100 ns
Nombre de spectres	11 x 11	1-2	3-10

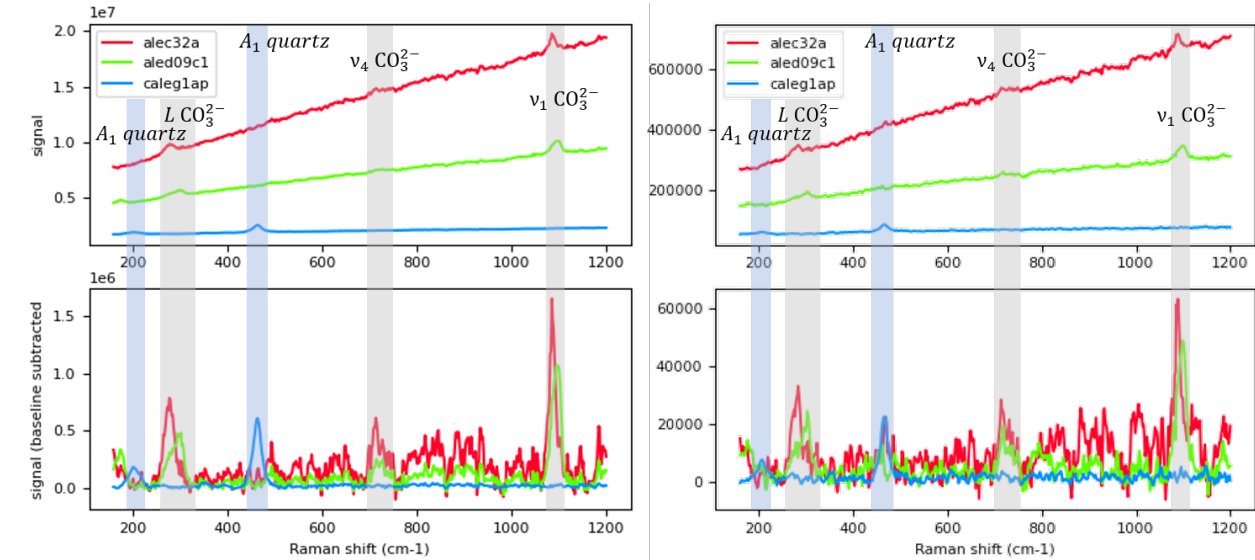
**Table 3.2** – Comparaison des systèmes et paramètres d'acquisition utilisés au LGL et à l'IMPMC avec ceux de SuperCam. Les paramètres présentés dans la partie basse de la table sont les paramètres qu'on utilise pour l'acquisition des spectres de la base de données CRAPS présentée ici. 'CW' signifie *continuous wave*.

**Le protocole expérimental** – La grande distance d'observation utilisée pour la voie télescope donne lieu à un bras de levier important; on vérifie donc l'alignement en imageant le *bundle* de fibres optiques. La calibration en longueur d'onde est vérifiée régulièrement en utilisant les modes à 1085 cm<sup>-1</sup> de la calcite et celui à 464 cm<sup>-1</sup> d'un cristal de quartz.

Les paramètres d'acquisition ont été optimisés dans la gamme de ce qui est faisable avec SuperCam, notamment en utilisant une fenêtre d'observation  $G = 100$  ns. Le délai et le gain ont été sélectionnés pour permettre de filtrer un maximum de continuum, et de maximiser l'intensité du signal Raman, sans saturer le détecteur pour les spectres présentant le continuum le plus élevé.

**Les spectres acquis** – On a acquis deux séries de spectres Raman sur nos échantillons en accumulant soit 2000 tirs laser – permettant d'obtenir un signal satisfaisant pour la majorité des échantillons –, soit 100 tirs laser – pour tester les conditions d'acquisition de SuperCam plus pénalisantes. La Figure 3.17 contient des exemples de spectres de ces deux séries : acquis avec 2000 tirs laser à gauche, et 100 tirs à droite. Comme on peut le voir dans cette figure, les spectres obtenus avec 100 tirs sont plus bruités que ceux à 2000 tirs, comme on pouvait s'y attendre. On voit également que certains spectres de calcaires et de dolomies sont largement dominés par le continuum, alors que celui-ci est globalement moins intense dans les grès.

Nos trois classes d'échantillons sont globalement identifiables les modes  $\nu_1$ ,  $\nu_4$  et  $L$  des carbonates – avec un décalage entre les signatures observées pour la calcite et la dolomite –, et les modes  $A_1$  du quartz; cependant les spectres de certains échantillons ne présentent aucune signature détectable. En revanche



**Figure 3.17** – Exemples de spectres Raman acquis à l’IMPMC avec 2000 tirs (à gauche) et 100 tirs (à droite) sur des échantillons de calcaire (rouge), dolomie (vert) et grès (bleu). On présente les spectres bruts en haut, et les spectres après soustraction du continuum en bas.

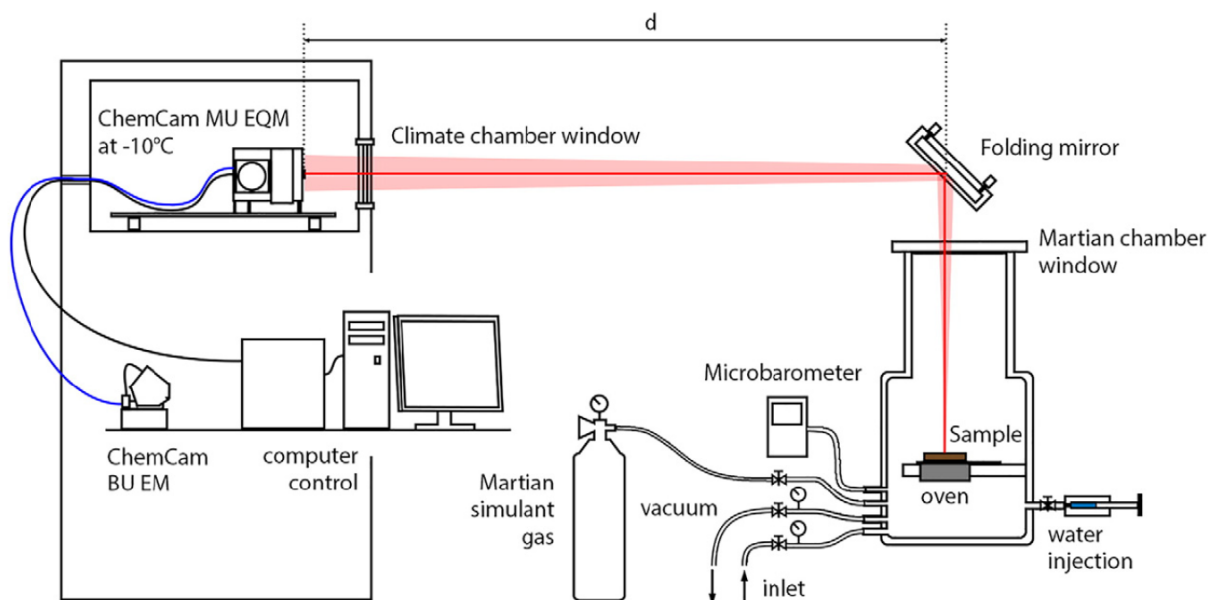
les spectres acquis sur les échantillons Ale D14 et Ale D15, présentent des intensités de signatures Raman de dolomite significativement supérieures au signal observé dans le reste des spectres. Cette différence de signal est probablement due à une différence de texture significative entre ces deux échantillons – cristallisés – et les autres, qui présentent majoritairement des textures sédimentaires (différentes textures illustrées en Figures A.12 et B.15).

### 3.2.5 Spectres LIBS en conditions martiennes – IRAP

Les spectres LIBS ont été acquis sur le banc de test ChemCam à l’IRAP, avec l’aide d’Agnès Cousin, Amaury Fau et Gaël David.

**Le banc de test** – Ce banc de test a servi de support à de nombreuses études, depuis des années, notamment lors des thèses d’A. Cousin, W. Rapin et B. Chide [ex. CHIDE 2020; COUSIN et al. 2011; RAPIN et al. 2017a]. Comme présenté dans ces différents documents, ce banc de test s’appuie sur une réplique de ChemCam. On compare les caractéristiques de ce banc de test à celles de Supercam dans la Table 3.3. Le *Mast Unit* est opéré dans une chambre climatique maintenue à  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les échantillons sont placés dans une seconde enceinte, dans laquelle on peut simuler les conditions atmosphériques martiennes. Avec ce banc de test, les cibles sont généralement placées à 1.6 m de l’instrument, ce qui correspond approximativement à la distance des cibles de calibration sur les *rovers*.

**Le protocole expérimental** – Les échantillons sont positionnés dans la chambre, de façon à être dans le champ de vue de l’instrument. L’enceinte est vidée jusqu’à une pression de  $2 \times 10^{-2}$  mbar, avant d’injecter l’équivalent de 6 mbar de  $\text{CO}_2$ . On veille au *focus* avant les tirs laser. Au cours des acquisitions, des spectres du titane sont acquis à différentes températures pour la calibration en longueur d’onde.



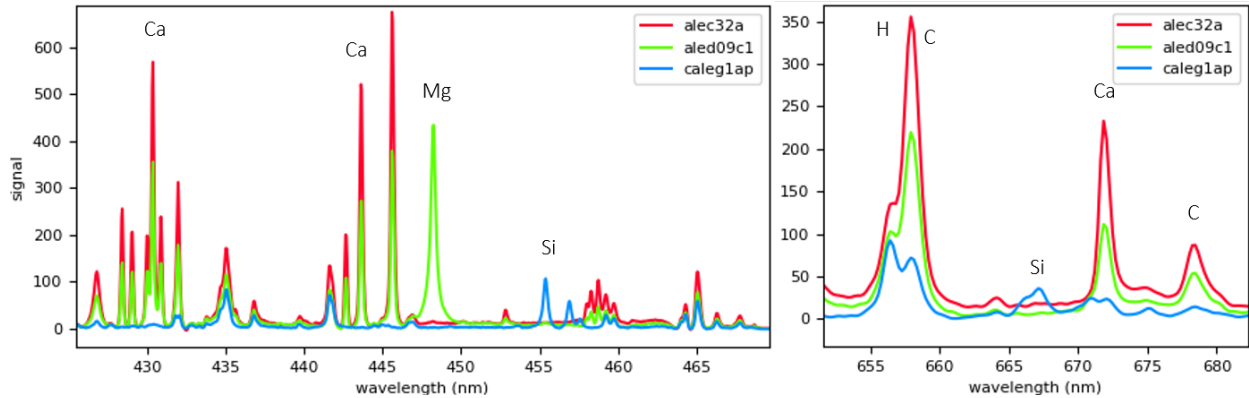
**Figure 3.18** – Schéma du banc de test ChemCam à l'IRAP. Extrait de RAPIN et al. 2017a.

	Banc de test ChemCam à l'IRAP	SuperCam
Laser	Nd :KGW - 1067 nm	Nd-YAG - 1064 nm
Fréquence de tir	10 Hz	3 Hz
Énergie déposée sur la cible	~ 10 mJ	≥ 12 mJ
Distance de la cible	1.6 m	1.65 m pour les SCCTs 2 - 7 m pour les cibles martiennes
Gammes spectrales	240 - 342 ; 382 - 468 nm 474 - 906 nm	243.7 - 345.0 ; 379.0 - 465.0 nm 532 - 858.8 nm

**Table 3.3** – Comparaison des systèmes et paramètres d'acquisition du banc de test ChemCam à l'IRAP avec SuperCam. Les données pour le banc de test de l'IRAP sont tirées de COUSIN et al. 2011 ; RAPIN et al. 2017a.

**Les spectres acquis** – En général, on a essayé d'acquérir cinq spectres par échantillon. Puisqu'on dispose de beaucoup plus d'échantillons de calcaire que de dolomie, on a acquis sept spectres sur les dolomies. Les spectres ont été pré-traités à l'aide du *pipeline* ChemCam, incluant une calibration en longueur d'onde en fonction de la température, à partir des spectres de titane acquis à différentes températures.

En observant les spectres (exemple en Figure 3.19), on voit que ceux des échantillons de calcaire sont largement dominés par le signal de calcium ; dans les spectres de dolomies, les signaux de Ca et Mg dominant. Les spectres des grès présentent un fort signal de Si. De plus, le signal de C est plus intense dans les échantillons de calcaire et dolomie que dans le grès. Il est cependant détecté dans l'ensemble des spectres LIBS acquis en conditions atmosphériques martiennes, à cause de la dissociation du  $CO_2$  atmosphérique lors de l'ablation par laser.



**Figure 3.19** – Exemples de spectres LIBS acquis à l'IRAP sur des échantillons de calcaire (Ale C32a, rouge), dolomie (Ale D09c1, vert) et grès (Cale G1ap, bleu). Zooms sur deux portions du spectre, dans le VIS et le VIO.

### 3.2.6 Spectres VISIR – IPAG

Les spectres VISIR ont été acquis à l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG), avec Pierre Beck, à l'aide du banc de test SHADOWS.

**Le banc de test SHADOWS** – Le banc de test SHADOWS, pour *Spectrophotometer with cHanging Angles for the Detection Of Weak Signals* est présenté en détail dans POTIN et al. 2018. Il s'agit d'un instrument de réflectance bidirectionnelle, équipé de deux détecteurs, pour le visible (en dessous de 1 micron) et l'IR (jusqu'à 4 microns).

**Le protocole expérimental** – On acquiert des spectres sur la gamme spectrale 400 - 2600 nm, avec une résolution spectrale comparable à celle de SuperCam et un échantillonnage à 100 nm sur l'intervalle 400 - 1300 nm et à 10 nm entre 1.3 et 2.6 microns. On intègre le signal sur une durée de 10 fois 100 ms sur l'intervalle 400 - 1300 nm et à 20 fois 100 ms entre 1.3 et 2.6 microns.

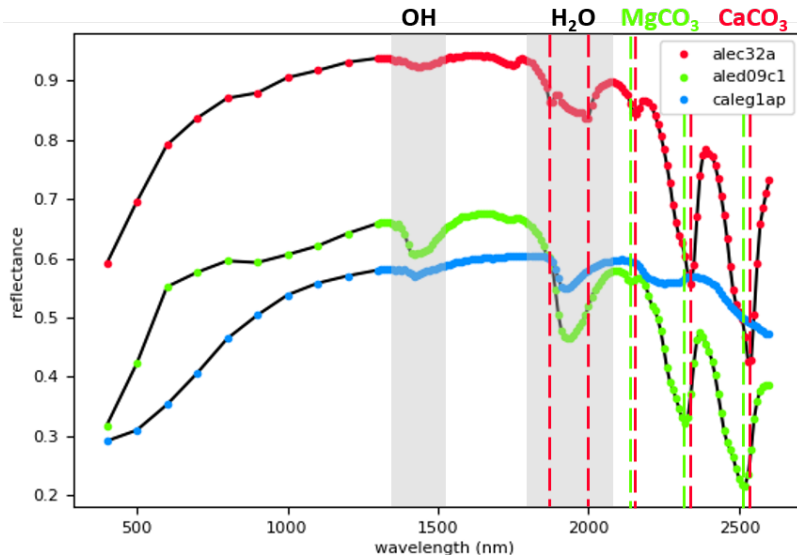
Les spectres de réflectance étant obtenus par ratio, on utilise deux cibles de calibration pour acquérir les spectres "blancs" de référence, réfléchissant uniformément la lumière sur une gamme spectrale donnée : le *spectralon* en dessous de 1.4  $\mu\text{m}$  et l'*infragold* au dessus de cette longueur d'onde.

**Les spectres acquis** – On présente des exemples de spectres en Figure 3.20.

Globalement, les spectres des calcaires présentent de larges bandes à 2.3 et 2.5 microns, caractéristiques des carbonates, ainsi que des bandes plus faibles à 1.8, 2.0 et 2.1 microns, également attribuées aux carbonates. Les positions des maxima d'absorption de ces bandes sont cohérentes avec des carbonates de Ca (1.87, 2.00, 2.16, 2.34 and 2.54  $\mu\text{m}$ ). On observe également des bandes à 1.4 et 1.9 micron, de profondeurs variables, indicatrices d'hydroxylation ( $\text{OH}$ ) ou d'hydratation ( $\text{H}_2\text{O}$ ), respectivement. Quelques spectres présentent une forme très différente dans le visible, avec une forte pente croissante entre 500 et 700 nm.

Les échantillons de dolomie présentent également des signatures à 2.1, 2.3 et 2.5 microns, caractéristiques des carbonates; cependant les maxima d'absorption sont situés à 2.14, 2.32 et 2.51  $\mu\text{m}$ , ce qui est caractéristique de carbonates de Mg. Comme pour les calcaires, on observe des bandes à 1.4 et 1.9 microns d'intensités variables. On observe également des pentes entre 400 nm et 1.3 micron, plus ou moins marquées.

Les grès présentent des spectres plus variés. Les bandes à 1.4 et 1.9 micron présentent encore des profondeurs variables, mais leur forme est également différente – plus pointue – que dans les échantillons de carbonates. Cette forme, associée à une bande à 2.2 micron – observée dans une bonne partie des spectres de grès – est caractéristique des phyllosilicates, comme la kaolinite.



**Figure 3.20** – Exemples de spectres VISIR acquis à l'IPAG sur des échantillons de calcaire (rouge), dolomie (vert) et grès (bleu).

### 3.2.7 Bilan des données acquises

On a donc acquis des données LIBS, Raman et VISIR dans des conditions similaires à SuperCam, sur une série d'échantillons de roches ainsi que des cristaux de carbonates, de compositions variables. Ces données sont résumées dans la Table 3.4. Notons que, contrairement aux données acquises par SuperCam, ces données multi-techniques ne sont pas co-localisées.

Considérant les hétérogénéités détectées dans les cartes micro-Raman des échantillons, effectuées au LGL, et pour que la classe annoncée d'un échantillon coïncide aux signatures détectées dans le spectre utilisé, on travaille avec des spectres micro-raman moyennés (typiquement 30 ou 50 spectres, tirés aléatoirement), de manière à réduire l'influence des hétérogénéités.

### 3.2.8 Observation des données, *outliers* et pré-traitement

Pour se familiariser avec la base de données et les signatures caractéristiques de chaque classe d'échantillons, et identifier les étapes de pré-traitement les plus efficaces on utilise des modèles ICA obtenus sur chaque jeu de spectres. On peut ainsi observer les informations que fournit chaque jeu de données sur les échantillons, les signatures d'intérêt, ainsi que les éventuels *outliers*.

#### 3.2.8.1 ICA sur les données LIBS

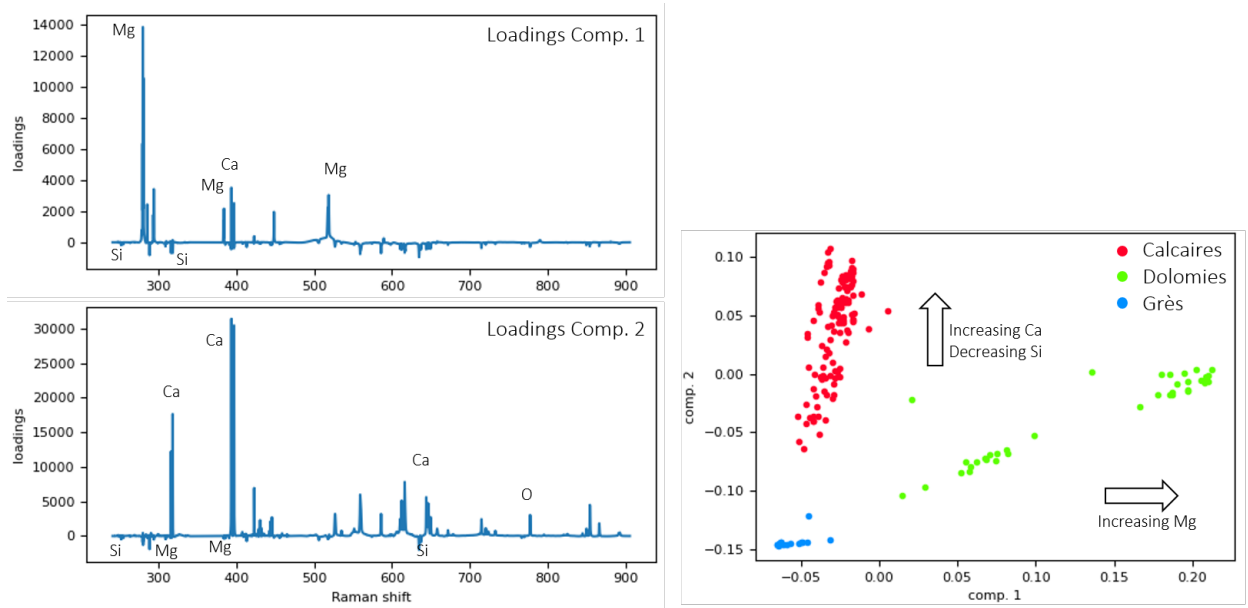
En travaillant avec les données LIBS, deux composantes sont suffisantes pour identifier clairement les échantillons de calcaires, dolomies et grès (en rouge, vert et bleu, respectivement, dans la Figure 3.21). On utilise ici les spectres moyens par points (30 tirs laser), après soustraction de la ligne de base.

Code	Lithologie	Nom échantillon	Micro raman	LIBS	Raman2000	Raman100	VISIR
ale c01	calcaire	Henry IV	3	5	1	1	2
ale c03a	calcaire	Estailades	1		1	1	
ale c04a	calcaire	Fontvieille	1	5	1	1	2
ale c07a			1				
ale c10a	calcaire	Comblanchien	1	5	1	1	2
ale c11a	calcaire	Euville	1	5	1	1	2
ale c15a	calcaire	Rocheron	1	5	1	1	2
ale c16a	calcaire	St Nicolas	1	5	1	1	2
ale c18a	calcaire	St Vast fin	1	5	2	1	2
ale c20a	calcaire	Sébastopol constr.	2	5	1	1	2
ale c23a	calcaire	Sireuil	2	5	1	1	2
ale c23a-2				5	1	1	2
ale c24	calcaire	Tervoux	2	5	1	1	2
ale c25	calcaire	Vilhonneur Bercy	1		1	1	2
ale c26a	calcaire	Vilhonneur		5	1	1	2
ale c32	calcaire	Combe brune	2		1	1	2
ale c37	calcaire	Caberan fin	1				
ale c39	calcaire	Migné	2	5	1	1	2
ale c40	calcaire	Brétignac	2	5	1	1	2
ale c41	calcaire	Chauvigny	1	5	1	1	2
ale c42	calcaire	Champagny	1	5	1	1	2
ale c53	calcaire	Lunel	1		1		2
ale c54	calcaire	Chanceaux	1	5	1	1	2
ale c57	calcaire	Pierre de Mont	2	5	1	1	5
ale c63	calcaire	Garchy	1	5	1	1	2
ale c67	calcaire	St Maximin Construction	1				
ale c68	calcaire	St Maximin Fine	3	5	1	1	2
ale d07	dolomie	Dolomie de Huré	3	7	1	1	3
ale d09c1	dolomie	Dolomie Jas de Rhodes	1	7	1	1	3
ale d09a1					1		3
ale d10	dolomie	Dolomie Chaniac 2 Sud	1	7	1	1	3
ale d11	dolomie	Dolomie Chaniac 3 Nord	1				
ale d14	dolomie	Siver Bianco	1	7	1	1	3
ale d15	dolomie	Prodomasa	1	7	1	1	3
ale g1b	grès	Grès Fontainebleau	1	7	1	1	3
ale g08	grès	Rhune Gris Blanc	1	5	1	1	2
ale g09	grès	Rhune Rose Rouge	1		1		3
cale c2a	calcaire	Beauvallon	2	5	1	1	2
cale c2c				5	1	1	2
cale g1a	grès	Grès de Beauchamps	3	5	1	1	3
cale g1b	grès	Grès de Beauchamps	2	3	1	1	3
cale g4a	grès	Rothbach N°5	1	4	1	1	3
cale g4b	grès	Rothbach N°5	3		1		3

**Table 3.4** – Synthèse des spectres acquis pour la base de données CRAPS ; dans les colonnes LIBS, Raman et VISIR, les chiffres indiquent le nombre de spectres acquis par échantillon ; dans la colonne micro Raman, il s'agit du nombre de rasters.

La première composante donne un poids positif aux raies de Mg, et un poids négatif au signal de Si (poids relativement faible car les signatures de Si dans la base de données sont les moins intenses). Les dolomies ont donc des scores positifs, et les grès des scores négatifs. La deuxième composante donne un poids positif au Ca et un poids négatif au Si, et Mg, dans une moindre mesure. Les calcaires ont donc des scores positifs et les grès des scores négatifs.

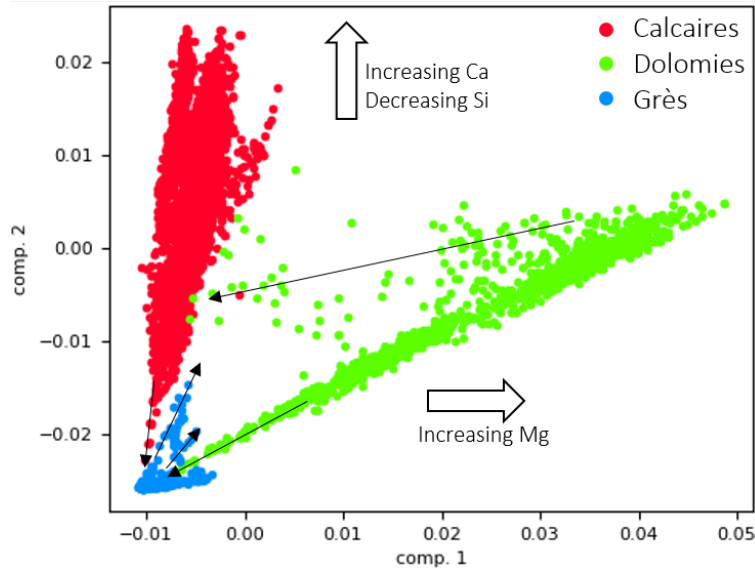
Un des spectres obtenus sur l'échantillon Ale D09a1 a un score intermédiaire entre les calcaires et les dolomites pour la composante une ; on a probablement tiré sur une zone enrichie en Ca, pour ce spectre là. Les autres spectres acquis sur cet échantillon ont des scores correspondant à la dolomite.



**Figure 3.21** – ICA (2 composantes) sur les données LIBS (IRAP) des échantillons LGL, à partir des spectres moyennés. On présente les *loadings* à gauche, et les scores de nos observations pour les composantes correspondantes à droite.

Notons qu'en entraînant un modèle ICA à partir des données tir à tir, au lieu des spectres moyennés, on obtient un résultat très similaire (Figure 3.22 ; on ne montre pas les *loadings* car ils sont semblables à ceux du modèle précédent, illustrés en Figure 3.21). La séparation des calcaires, dolomies et grès est légèrement moins nette, probablement à cause d'hétérogénéités à petite échelle (micrométriques) que l'on voit dans les données *single shots*, mais qui sont lissées dans les données moyennées. En particulier, on observe certains spectres obtenus sur des échantillons de dolomie et présentant un score sur la première composante – c'est-à-dire un signal de Mg – plus faible ; on a probablement analysé des traces de calcite dans une dolomie. De la même façon, on trouve des traces de Si dans certains calcaires et certaines dolomies, et des traces de Ca dans certains grès, comme indiqué par les petites flèches noires dans la Figure 3.22.

On voit que la distinction entre les échantillons de calcaire, dolomie et grès est très claire dans les données LIBS. Au premier ordre, les données LIBS des échantillons LGL présentent donc une faible complexité. Plutôt que d'essayer de classer ces échantillons à partir des spectres LIBS, il pourrait être intéressant, avec cette base de données, d'essayer de caractériser les hétérogénéités présentes dans les échantillons, à partir des données tir à tir.



**Figure 3.22** – ICA (2 composantes) sur les données LIBS (IRAP) des échantillons LGL, à partir des spectres *single shot* ; diagramme des scores obtenus pour les données *single shots*. Les petites flèches noires indiquent des relations de mélange.

Notons qu'on aurait probablement pu changer la dispersion relative de ces différentes classes dans l'espace des scores en normalisant les spectres, pour donner plus de poids au signal de Si et aux grès.

### 3.2.8.2 Observation des données Raman après soustraction du continuum

Concernant les données Raman, on explore la diversité des spectres Raman acquis sur ces échantillons : cartes micro-Raman, dont on peut moyenniser les spectres ou les traiter individuellement, et spectres semblables à ceux de SuperCam, acquis en accumulant soit 100, soit 2000 tirs laser. Comparer ces données nous permet d'étudier l'influence du système Raman – en particulier le champ de vue et l'excitation – sur les données, et plus spécifiquement sur l'information minéralogique qu'on peut obtenir sur des échantillons de roches de textures variées. Pour cela, on compare des modèles ICA à deux composantes obtenus sur :

1. les spectres micro-Raman du LGL, moyennés par *raster* (Figure 3.23a),
2. les spectres micro-Raman du LGL, en utilisant tous les spectres (Figure 3.23b),
3. les spectres Raman de l'IMPMC, acquis avec 2000 shots (Figure 3.24a),
4. les spectres Raman de l'IMPMC, acquis avec 100 shots (Figure 3.24b).

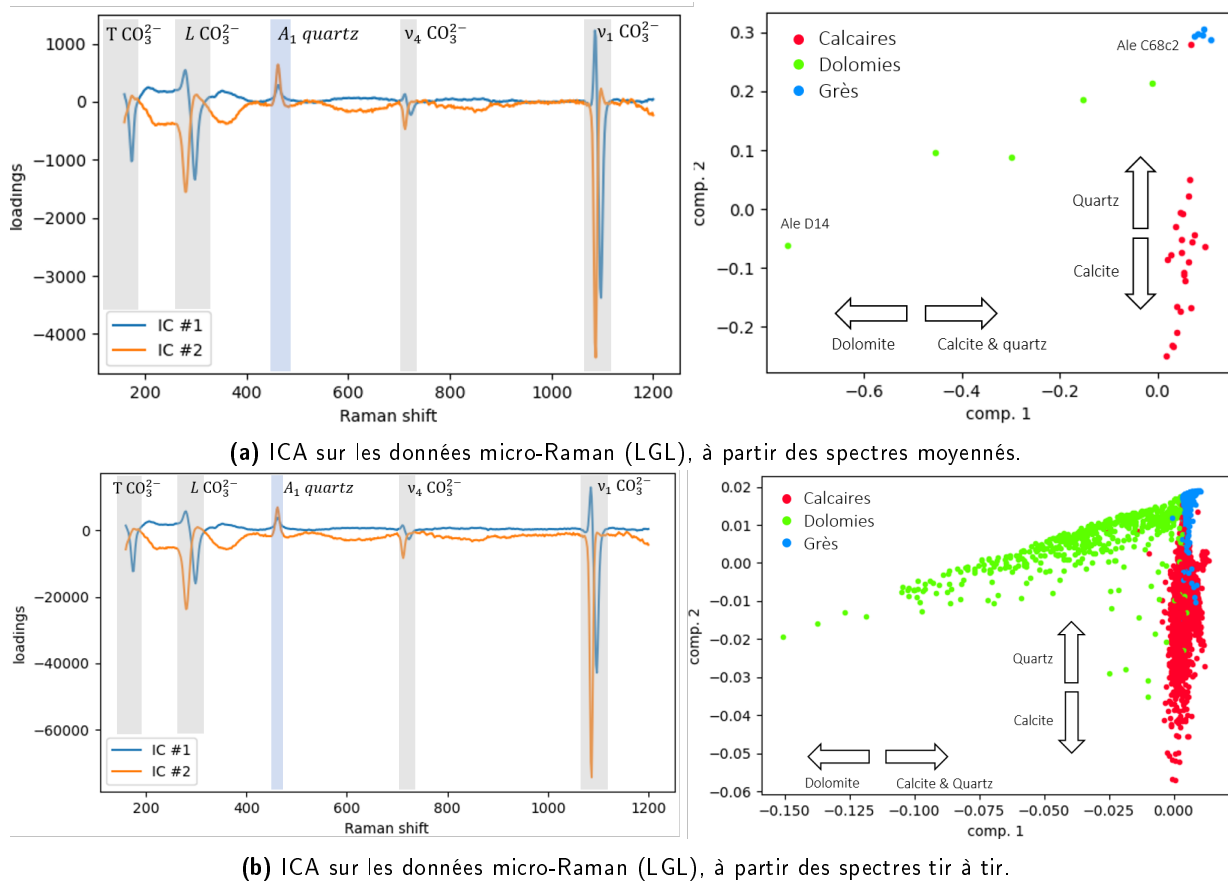
Pour faciliter l'interprétation des modèles, on utilise les spectres après soustraction du continuum, fitté avec une fonction polynomiale à l'aide de la méthode *asymmetric pseudo least-squares*. On voit dans les *loadings* montrés ci-dessous que la correction du continuum n'est pas complètement satisfaisante et qu'il reste des artefacts dans les spectres.

Dans le premier cas, illustré en Figure 3.23a, on observe que la première composante (en bleu) correspond au spectre de la dolomite en négatif, avec le mode  $A_1$  du quartz en positif. La deuxième composante (en orange) utilise le *shift* des modes des carbonates entre la calcite et la dolomite : la calcite a un poids négatif et la dolomite un poids positif ; le mode du quartz est aussi visible, avec un poids positif. On voit dans le graphique des scores que la distribution des classes résultant de cette projection est très similaire à celle obtenue à partir des données LIBS. Les classes sont bien identifiées, seul un échantillon de calcaire apparaît dans le groupe des grès (Ale C68c2). Les données de calcaires et de dolomies sont



relativement dispersées, traduisant des variations de l'intensité des modes Raman de la calcite et de la dolomite, respectivement.

Dans le deuxième cas, illustré en Figure 3.23b, on voit que les composantes identifiées par le modèle sont identiques à celles obtenues en travaillant avec les spectres moyennés. Comme en LIBS, le graphique des scores indique une plus grande dispersion des données, et une superposition des classes plus importante qu'avec les données moyennées.

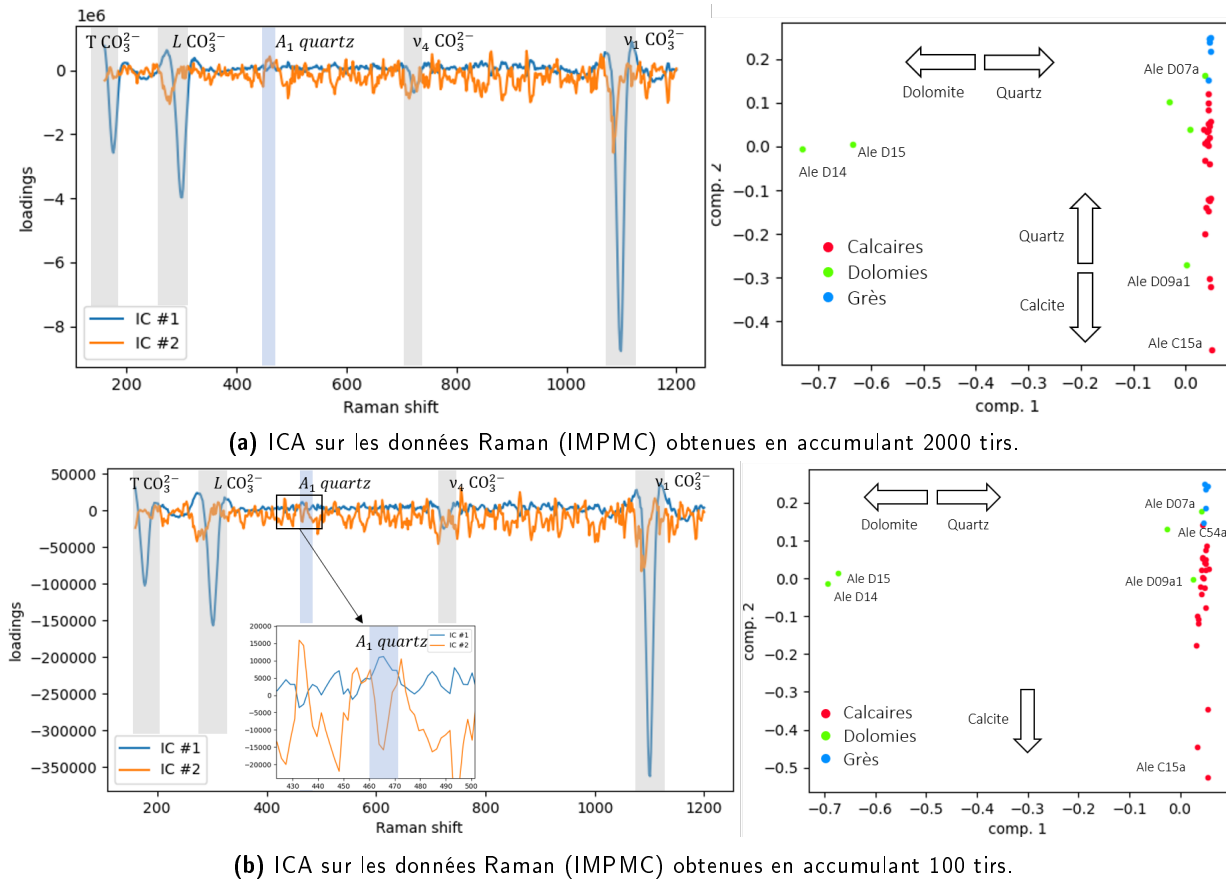


**Figure 3.23** – ICA (2 composantes) sur les données micro-Raman (LGL) des échantillons LGL, après soustraction du continuum. On présente les *loadings* à gauche, et les scores de nos observations pour les composantes correspondantes à droite.

On passe maintenant aux données Raman acquises à l'IMPMC. La Figure 3.24a illustre le modèle ICA obtenu à partir des données acquises en accumulant 2000 tirs laser. On observe que la première composante (en bleu) accorde toujours un poids significatif, négatif, aux signatures de la dolomite; le mode  $A_1$  du quartz a un relativement faible poids positif. La deuxième composante (en orange) accorde un poids négatif à la calcite, et positif au quartz, mais elle est très bruitée : les modes Raman sortent à peine du bruit. En ce qui concerne les scores, on voit que deux spectres sortent largement du lot sur la première composante; il s'agit des spectres acquis sur les échantillons Ale D14 et Ale D15, dont on a déjà relevé la texture cristallisée, différente des autres échantillons. Les autres dolomies présentent des scores négatifs moindres, mais distincts des calcaires et des grès, sauf l'échantillon Ale D07a, dont le score est proche des grès sur la composante #1, indiquant un signal de dolomite très faible, voire absent dans

le spectre correspondant. Par ailleurs, l'échantillon Ale D09a1 présente un score négatif sur la deuxième composante indiquant une composante de calcite dans ce spectre (déjà relevé précédemment).

Enfin, la Figure 3.24b représente le modèle ICA obtenu à partir des spectres Raman acquis à l'IMPIC avec 100 tirs laser. Le modèle est très similaire à celui obtenu avec 2000 tirs, mais le poids de la signature de quartz n'est plus supérieur au bruit dans les *loadings* de la deuxième composante. L'échantillon Ale C54a a un score proche des grès, indiquant probablement l'absence de détection de calcite dans le spectre correspondant.



**Figure 3.24** – ICA (2 composantes) sur les données Raman (IMPIC) des échantillons LGL, après soustraction du continuum. On présente les *loadings* à gauche, et les scores de nos observations pour les composantes correspondantes à droite.

## Discussion

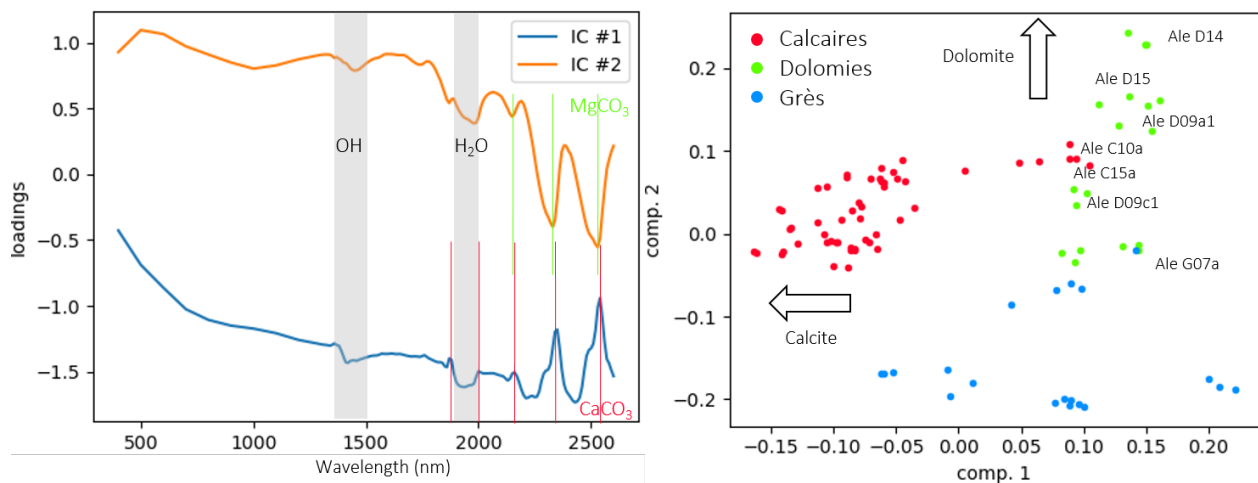
En comparant les données micro-Raman LGL avec les données comparables à celles de SuperCam acquises à l'IMPIC, on note que les données micro-Raman sont plus simples à interpréter, avec des niveaux de signal significativement au dessus du bruit pour toutes les signatures d'intérêt considérées ici. Dans les spectres acquis à l'IMPIC, en revanche, on observe des différences de qualité très importantes, dépendant de la texture – cristallisée ou non – des échantillons. En effet, le champ de vue millimétrique des observations permet de sonder un volume important dans des échantillons transparents – comme de gros cristaux –, résultant en un fort signal Raman ; des textures grenues, en revanche, donnent lieu

à de la diffusion, qui restreint le volume excité et réduit donc le signal Raman. En micro-Raman, en revanche, le volume sondé est toujours comparable. Les analyses Raman de SuperCam seront donc plus sensibles à la taille des cristaux, aux phénomènes de diffusion inter-grains, etc. Cette différence entre les données micro-Raman et celles obtenues avec la voie télescope confirme la nécessité de travailler avec des données acquises dans des conditions instrumentales et expérimentales similaires à celles de SuperCam, pour caractériser les possibilités, défis et limites de ces données, et pouvoir ainsi développer des stratégies adaptées.

Dans l'absolu, on note que des données Raman permettent tout aussi bien que les données LIBS de séparer les échantillons de calcaire, dolomie et grès ; cependant, dans le cas des échantillons à texture grenue, les données de l'IMPIC ne sont pas toujours concluantes.

### 3.2.8.3 Observation des données VISIR, utilisation de spectres dérivés

De la même manière, on entraîne un modèle ICA sur les données VISIR obtenues à l'IPAG sur les échantillons LGL. Le modèle est présenté en Figure 3.25.



**Figure 3.25** – ICA (2 composantes) sur les données VISIR (IPAG) des échantillons LGL. On présente les *loadings* à gauche, et les scores de nos observations pour les composantes correspondantes à droite.

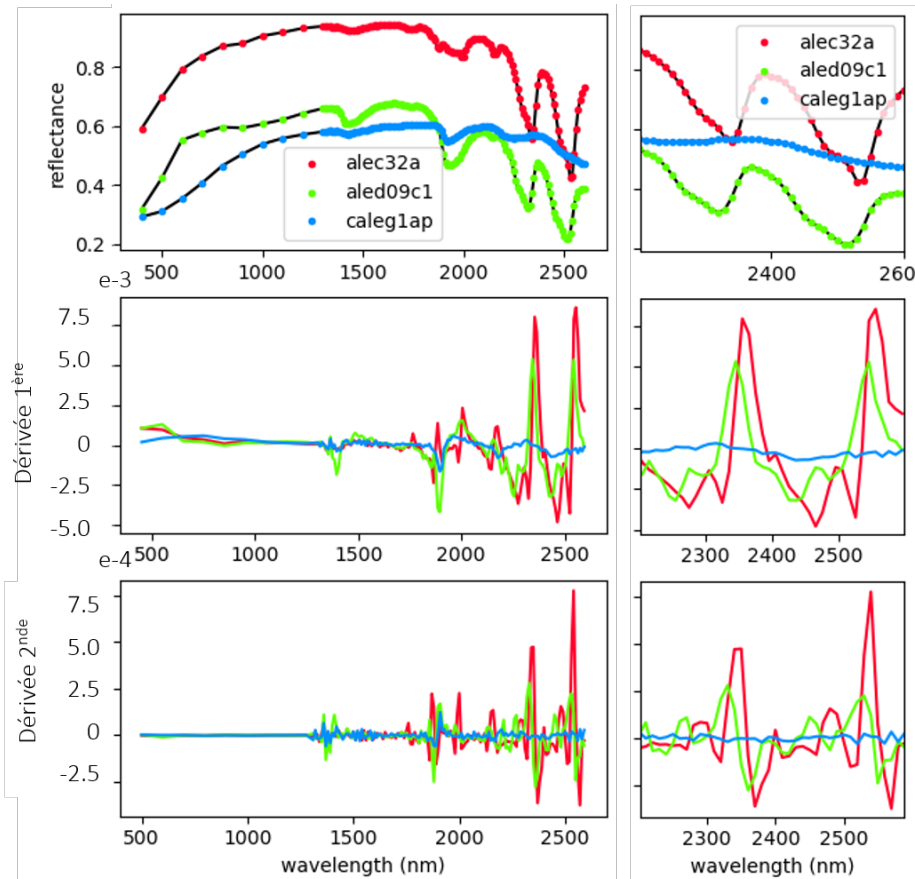
Du fait de la subtilité de certaines signatures en spectroscopie de réflectance, où les experts interprètent des faibles bandes d'absorption, des épaulement, des changements de pente – et de mon manque d'expertise en ce qui concerne cette technique – il est particulièrement complexe d'interpréter les *loadings*. En particulier, on trouve dans les *loadings* des signatures avec des poids positifs ou négatifs ; en LIBS ou en Raman, il est généralement facile de déterminer dans quel sens il faut considérer les signatures, car elles ont des formes caractéristiques. En VISIR, j'ai souvent du mal à identifier les signatures présentes dans les *loadings*. Je me concentre donc sur les signatures principales.

On voit que la première composante présente les bandes d'absorption de la calcite en négatif. La deuxième composante attribue des poids positifs aux bandes d'absorption de la dolomite, ainsi que les bandes d'hydroxylation et d'hydratation.

Du point de vue des scores, les échantillons de calcaire sont globalement regroupés, à part quelques échantillons, notamment Ale C10a et Ale C15a. Par ailleurs, on observe que les échantillons de grès sont significativement plus dispersés que pour les modèles obtenus à partir des données LIBS ou Raman.

Plusieurs études, depuis les années 70 ont montré qu'il peut être intéressant d'utiliser différentes dérivées pour analyser des données spectrales ; cela permet d'éliminer la ligne de base, et de résoudre plus précisément des signatures superposées [ex. BUTLER et HOPKINS 1970 ; LOUCHARD et al. 2002 ; WHITBECK 1981]. En particulier, la dérivée seconde permet d'observer les signatures à la même longueur d'onde que dans le spectre d'origine.

On calcule donc les dérivées première et seconde des spectres VISIR de notre jeu de données (Figure 3.26).



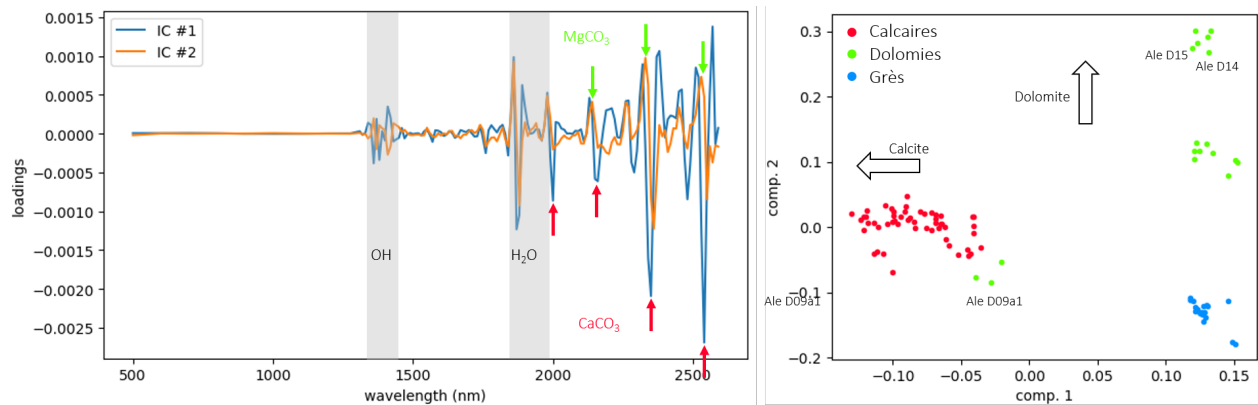
**Figure 3.26** – Exemples de spectres VISIR acquis à l'IPAG sur des échantillons de calcaire (Ale C32a, rouge), dolomie (Ale D09c1, vert) et grès (Cale G1ap, bleu), et leurs dérivées première (au milieu) et seconde (en bas).

On observe que les bandes d'absorption sont observées dans les dérivées secondes sous forme de pics plus étroits. On voit clairement le *shift* des signatures de carbonates entre la calcite et la dolomite : en particulier, les bandes d'absorption à 2.1, 2.3 et 2.5 micromètres sont observées dans les spectres dérivés sous forme de pics à 2.15, 2.34 et 2.54 pour la calcite et 2.14, 2.33 et 2.53  $\mu\text{m}$  pour la dolomite. On observe également des pics à 1.87 et 2.00 micron dans le spectre dérivé de l'échantillon de calcaire, correspondant aux autres bandes d'absorption de la calcite. L'échantillon Cale G1ap présente des petits pics négatifs à 1.36 et 1.91 microns.

On perd l'information de réflectance globale de la cible, mais les signatures et leurs positions sont potentiellement plus faciles à comparer.

On entraîne ensuite un modèle ICA sur les dérivées premières des spectres VISIR des échantillons LGL ; le modèle est illustré en Figure 3.27. On voit que les *loadings* sont assez bruités, et complexes, mais

certaines signatures ressortent. La première composante (en bleu) présente l'ensemble des pics de la calcite en négatif. La deuxième composante (en orange) présente des pics cohérent avec la dolomite, avec des poids positif.



**Figure 3.27** – ICA (2 composantes) sur la dérivée première des données VISIR (IPAG) des échantillons LGL. On présente les *loadings* à gauche, et les scores de nos observations pour les composantes correspondantes à droite.

On observe que les scores des groupes de calcaire, dolomie et grès sont globalement plus séparés que dans le modèle précédent ; les échantillons de grès sont significativement moins dispersés. L'échantillon Ale D09a1 a un score proche des échantillons de calcaire ; c'est cohérent avec l'observation des spectres présentée dans la partie 3.2.6, ainsi qu'avec les données Raman.

### 3.2.9 Discussion & perspectives

Au premier ordre, et avec le pré-traitement approprié, les données LIBS, Raman et VISIR acquises sur les échantillons LGL permettent d'identifier trois classes parmi les échantillons, correspondant aux calcaires, dolomies et grès. La soustraction du continuum Raman ainsi que la dérivation des spectres VISIR permettent d'améliorer la distinction de ces classes. Cette distinction est la moins évidente avec les données Raman acquises à l'IMPIC, à cause du faible SNR – voire de l'absence – de signature Raman dans certains de ces spectres.

**Représentativité des données CRAPS** – La base de données multi-techniques manque de diversité pour être représentative de données martiennes ; de plus, les carbonates utilisés sont riches en Ca, alors que les carbonates détectés dans le cratère Jezero pour le moment sont riches en Mg et/ou Fe (voir le chapitre 4). On ne l'utilisera donc pas pour entraîner des modèles que l'on souhaiterait ensuite appliquer aux données SuperCam. Elle nous permet cependant d'étudier des stratégies d'analyse de ces données, en tirant parti de la richesse des données multi-techniques, et des spécificités instrumentales de SuperCam.

Comme discuté précédemment, la différence entre les spectres Raman acquis au LGL et à l'IMPIC nous permet de comprendre les spécificités des données Raman acquises avec SuperCam, notamment pour la gestion des faibles signaux, du bruit, et de signatures annexes compliquant la décision.

On a établi dans le chapitre 2 que le continuum observé dans les spectres Raman des échantillons LGL est au moins en partie attribuable à de la fluorescence de matière organique. On a également vu dans la partie 3.1.3.2 que de tels fonds continus ne sont que peu observés – en fréquence et en intensité – dans les données Raman acquises avec SuperCam dans le cratère Jezero (discuté plus en

détails en partie 4.1). Cette contribution n'est donc pas représentative des données martiennes. On observe cependant, dans les données SuperCam la signature de la fibre optique, qui complique l'interprétation des spectres. Le continuum comme la signature de la fibre sont caractérisés par des émissions larges, d'intensité significative, voire supérieure à celle du signal Raman. Par conséquent, on pourrait utiliser le continuum des spectres obtenus sur les échantillons LGL pour étudier l'influence de ce genre de signatures sur le traitement et l'interprétation des spectres Raman, comme un analogue à la signature de la fibre.

**Outlier** – Considérant que les données LIBS, Raman et VISIR indiquent toutes que l'échantillon Ale D09a1 présente des signatures de calcite, on l'exclut de la base de données pour l'apprentissage supervisé.

Dans la suite, on utilise cette base de données multi-technique pour étudier la combinaison de données et des corrélations éventuelles qui pourraient faire de certaines données des alternatives à d'autres qui viendraient à manquer selon le SNR, en s'appuyant sur des modèles de classification, comme une étude de cas.

### 3.3 Vers la combinaison de données multi-techniques

On a vu dans la partie 3.1 que l'analyse et l'interprétation des données multi-techniques acquises avec SuperCam reposent sur i) l'analyse de chaque technique à l'aide des outils développés, et améliorés en continu, par les différents groupes de travail, et les experts de chaque technique; ii) la combinaison – généralement par un géologue – des conclusions issues des différentes techniques pour tirer une interprétation globale. Dans ce processus, les différents groupes de travail et experts suivent des chemins décisionnels plus ou moins complexes dans lesquels chaque décision s'appuie sur l'analyse d'un spectre, d'un paramètre spectral ou d'un jeu de données particulier, à l'aide de stratégies comparables à celles présentées dans la partie 3.1. Dans cet arbre de décision, les analyses statistiques sont donc utilisées très localement, dans un nœud ou une branche, mais c'est l'analyste qui détermine la structure globale du processus de prise de décision. C'est également l'analyste qui fait la synthèse des résultats tirés des différents jeu de données.

Pourtant, on a noté précédemment l'intérêt d'utiliser des modèles statistiques pour le traitement de données de haute dimensionalité : un modèle peut parfois identifier des schémas, des corrélations dans les données, qui pourraient échapper à l'analyste. On peut ainsi tirer des conclusions plus rigoureuses, répétables et précises. Si cela s'applique à des données LIBS, Raman et VISIR, pourquoi ce principe ne s'appliquerait-il pas à la combinaison de ces techniques? En particulier, la présence de faibles signatures, à la limite du bruit, dans un petit nombre de spectres, risque de passer inaperçue; et d'autant plus si elles sont réparties dans plusieurs jeux de données. Pourtant, l'association de ces petites signatures peut parfois permettre l'identification d'une phase minérale spécifique. Et il est potentiellement plus facile à un algorithme d'identifier ces signatures, et de les associer, qu'à une équipe internationale de chercheurs, devant mettre en commun leurs observations.

Dans cette partie, on essaie donc d'entraîner des modèles directement à partir de données multi-techniques; on étudie les décisions prises par différents modèles et on les compare à celles que prennent des analystes, confrontés à ces mêmes données.

Puisque les essais de fusion de données à partir des données SuperCam présentés en partie 3.1.5 ont mis en évidence un certain nombre de défis, on travaille ici avec les données de laboratoire présentées dans la partie 3.2. On utilise ces données pour entraîner des modèles de classification supervisés à partir

d'arbres de décision et de forêts aléatoires.

Pour comprendre précisément et pouvoir observer avec un minimum de contraintes le processus d'apprentissage automatique, j'ai choisi de développer mon propre script *Python* pour générer des arbres de décision et des forêts aléatoires, plutôt que d'utiliser une fonction pré-codée. J'ai ainsi une maîtrise complète de l'algorithme, ce qui m'a permis de traquer des biais dans la façon dont les modèles sont construits, et d'implémenter diverses figures de mérite pour observer le fonctionnement et les performances des modèles.

Cette partie contient des détails techniques de sciences de données, concernant l'algorithme, les modèles et les figures de mérite utilisées pour les caractériser. Différents niveaux de lecture sont possibles suivant les dispositions du lecteur : pour le lecteur peu intéressé par la science des données, il est possible de passer directement aux conclusions (partie 3.4); le lecteur intéressé mais peu familier avec les forêts aléatoires trouvera plusieurs compléments et illustrations en Annexe (partie B.4).

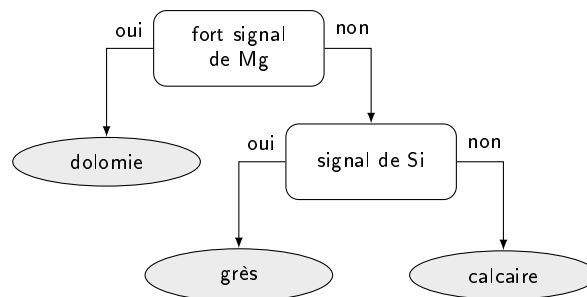
### 3.3.1 Arbres de décisions – Intelligibilité des modèles et simplicité de l'algorithme

#### 3.3.1.1 Généralités sur les arbres de décision

Contrairement à d'autres méthodes de *machine learning* (notamment les réseaux de neurones), le concept des arbres de décision est extrêmement simple; c'est un processus de prise de décisions utilisé fréquemment, dans la vie quotidienne comme pour l'analyse de données, qui consiste à décomposer une problématique possiblement complexe en une série de décisions plus simples, explicites, la réponse à chaque question permettant de contraindre la marche à suivre pour la suite.

Un arbre de décision se compose de nœuds de décision et de feuilles. Les nœuds contiennent une question, une hypothèse, qui peut être vraie ou fausse. Ils définissent deux chemins possibles : deux branches; on emprunte l'une ou l'autre suivant la réponse à la question posée (alternativement, la validité de l'hypothèse proposée). Chaque branche se termine par une feuille qui contient le résultat du processus de décision.

Cette structure très simple peut être appliquée à l'analyse de données, en particulier des données spectrales. Ainsi, pour identifier la nature d'un de nos échantillons LGL à partir de son spectre LIBS, on pourrait procéder de la façon suivante :



C'est la méthode qu'un chercheur appliquerait pour analyser des spectres LIBS, et identifier la nature de l'échantillon correspondant. Cet arbre de décision est un modèle de classification : en l'appliquant à des spectres LIBS "inconnus", on peut les organiser dans les trois classes calcaire, dolomie et grès. Cet arbre de décision s'appuie sur l'expérience de l'expert pour reconnaître les signatures de Si et Mg dans le spectre LIBS, les caractériser, et identifier les caractéristiques des dolomies, des grès, et des calcaires.

### 3.3.1.2 Génération automatique d'arbres de décision pour la classification

Dans la suite, on génère des arbres de classification de façon automatique et supervisée : un algorithme est chargé de trouver les questions permettant d'identifier la classe de nos échantillons à partir de leur données spectrales. J'ai utilisé pour cela un algorithme très simple proposé par BREIMAN et al. 1984, et appelé CART (pour *Classification And Regression Trees*, le titre du livre). Notons que j'ai choisi de garder la terminologie et les notations mathématiques utilisées dans ce livre.

Comme indiqué dans son nom, cet algorithme peut être appliqué à des problèmes de régression comme de classification ; on ne s'intéresse ici qu'à la classification.

**La classification comme une partition** – De la même manière que l'arbre présenté ci-dessus s'appuie sur l'expérience de l'analyste, il faut fournir à l'algorithme une base de données d'apprentissage, lui permettant d'identifier les caractéristiques de chaque classe et ainsi des critères permettant de les discriminer. Le jeu de données, dans notre cas, est une table de spectres (une colonne par canal spectral, ou variable, et une ligne par spectre), chaque spectre étant labellisé du nom de la classe correspondante. La construction du modèle de classification consiste en l'identification d'une partition efficace de ce jeu de données d'apprentissage, telle que chaque sous-ensemble de données ne contienne que des échantillons de la même classe : on parle de sous-ensemble *pur* (pour reprendre la terminologie utilisée dans *ibid.*). Dans l'illustration de la Figure 3.28, la classe de chaque spectre est indiquée par une couleur ; on sépare les données jusqu'à ce que chaque feuille ne contienne qu'une couleur. Chaque nœud de décision consiste donc en un jeu de données *parent* (par exemple, les spectres Raman illustrés en Figure 3.28) et une question, qui permet de séparer le jeu *parent* en deux sous-ensembles de données : les jeux *enfants*. On utilise des questions de la forme

$$signal_k \geq seuil?$$

où  $signal_k$  représente l'intensité du signal pour la variable  $k$  (par exemple, une longueur d'onde ou un nombre d'onde donné), et  $seuil$  une valeur d'intensité du signal déterminée pour permettre de différencier les spectres de classes différentes.

Dans la Figure 3.28, on détaille un exemple de nœud de décision dans un arbre permettant de classer les spectres Raman d'échantillons de calcaire, dolomie et grès (en rouge, vert et bleu, respectivement). Le jeu de données *parent* contient des spectres de chacune de ces trois classes. On utilise la variable  $k$  pour commencer à séparer le jeu de données ; cette variable caractérise l'intensité du mode  $A_1$  du quartz à  $464 \text{ cm}^{-1}$ . Ce mode est généralement détecté dans les échantillons de grès ; en fixant un seuil approprié, cette variable nous permet donc de séparer les spectres ayant un signal supérieur au seuil pour cette variable – les grès –, de ceux ayant un signal inférieur au seuil – les calcaires et les dolomies. On obtient ainsi deux jeux de données *enfants*. Le jeu *enfant gauche* ne contient que des grès, il est donc *pur* : c'est une feuille. Le jeu *enfant droit* contient à la fois des calcaires et des dolomies : il est *impur* ; on en fait donc un nouveau nœud de décision et on recommence le processus. On cherche une question permettant de séparer les classes présentes dans ce jeu de données ; ici, on peut par exemple utiliser le mode  $\nu_1$  de la dolomite vers  $1095 \text{ cm}^{-1}$ . On définit ainsi la variable  $k_2$  et le seuil  $seuil_2$  approprié, etc.

Une fois l'arbre de décision construit, ses feuilles contiennent l'intégralité des spectres du jeu de données de départ, séparés par classe ; c'est bien une partition du jeu de données d'apprentissage.

On peut voir dans l'exemple illustré en Figure 3.28 qu'il existe un grand nombre de questions possibles : chaque couple de valeurs (*variable, seuil*) définit une question possible. Certaines apparaissent clairement comme plus intéressantes que d'autres, mais comment optimiser le choix de cette question ? Comment détermine-t-on qu'une question est *meilleure* qu'une autre ? Il nous faut donc définir un critère sur



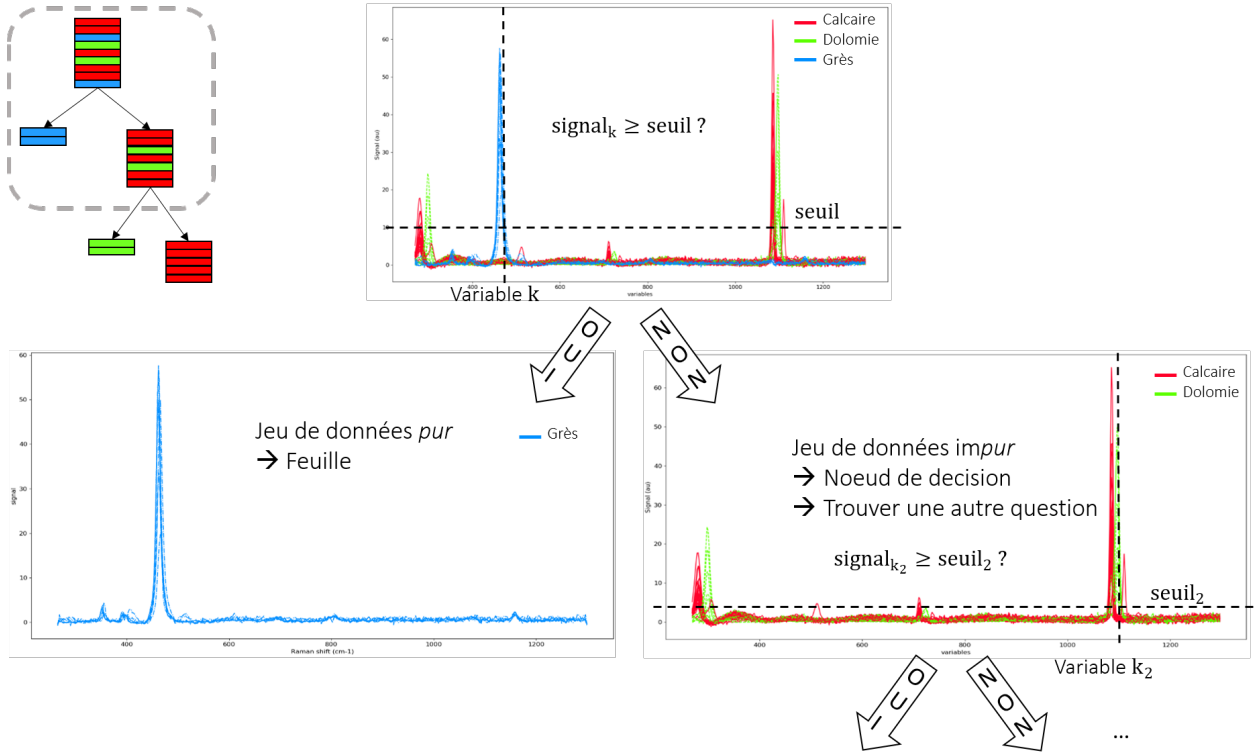


Figure 3.28 – Construction d'un nœud de décision dans un arbre de classification à partir de données Raman.

lequel baser cette optimisation. Avec l'algorithme CART, on utilise une formalisation mathématique de la *pureté* d'un jeu de données, et on cherche la question qui maximise le *gain de pureté*, aussi appelé gain d'information.

**L'indice d'impureté Gini** – Pour caractériser la pureté d'un jeu de données, on s'appuie sur la représentation des différentes classes dans le jeu de données et quelques calculs de probabilités.

Pour le jeu de données de départ, si on fait l'hypothèse d'équiprobabilité, la probabilité qu'un spectre appartienne à la classe  $j$  est

$$p(j) = \frac{n_j}{N}$$

où  $n_j$  est le nombre de spectres appartenant à la classe  $j$ , et  $N$  est le nombre total de spectres dans ce jeu de données. Pour le jeu de données correspondant au nœud de décision  $t$ , la probabilité qu'un spectre appartienne à la classe  $j$  est

$$p(j|t) = \frac{n_{j,t}}{n_t}$$

où  $n_{j,t}$  est le nombre de spectres appartenant à la classe  $j$  dans le jeu de données du nœud  $t$ , et  $n_t$  est le nombre total de spectres dans ce jeu de données.

L'indice d'impureté Gini pour le nœud  $t$  est alors défini comme :

$$i(t) = 1 - \sum_j p(j|t)^2 \quad (3.1)$$

Pour un nœud  $t$  ne contenant qu'une seule classe, l'indice d'impureté est  $i(t) = 0$  : ce nœud est pur et va constituer une feuille de notre arbre de décision. Pour les nœuds *impurs*, i.e. tels que  $i(t) \neq 0$ , on va chercher à les partitionner en jeux *enfants* : ces nœuds seront des nœuds de décision de notre arbre.

Notons que l'on utilise ici une mesure de probabilité s'appuyant simplement sur la représentation des différentes classes dans chaque jeu de données ; il est cependant possible de pondérer les différentes classes, par exemple pour attribuer des coûts différents à différentes erreurs de classification.

**Maximiser le gain d'information, ou gain de pureté** – Puisque notre but est de trier efficacement les spectres selon leur classe, on souhaite que chaque nœud de décision maximise la séparation des classes.

Pour le nœud  $t$ , on utilise l'indice d'impureté des jeux de données *parent*, *enfant droit* et *enfant gauche*, notés  $i(t)$ ,  $i(t_R)$  et  $i(t_L)$ , respectivement et on formalise le *gain de pureté*, ou gain d'information, permis par la question  $s$  de la façon suivante :

$$\Delta i(s, t) = i(t) - p_L i(t_L) - p_R i(t_R) \quad (3.2)$$

où  $p_L$  (respectivement  $p_R$ ) est la probabilité qu'un spectre du jeu de données *parent* atterrisse dans le jeu de données *enfant* de gauche (respectivement de droite) ; autrement dit :

$$p_L = \frac{n_{t_L}}{n_t} ; \quad p_R = \frac{n_{t_R}}{n_t} = 1 - p_L$$

En pratique, pour chaque nœud de décision  $t$ , on parcourt l'ensemble des questions possibles, à partir du jeu de données *parent*, c'est-à-dire, l'ensemble des couples (*variable, seuil*), où *seuil* prend successivement les valeurs contenues dans la colonne *variable* de la base de données. Pour chaque question, on calcule le gain d'information correspondant, et on choisit la question  $s$  qui maximise ce gain d'information  $\Delta i(s, t)$ . On propose un exemple détaillé en Annexe, section B.4.1.

**Construction de l'arbre par itération** – On sélectionne ainsi la meilleure question pour le jeu de données d'apprentissage. On utilise cette question pour séparer le jeu de données en deux jeux disjoints : les jeux *enfants*. Et on applique la même procédure à chacun de ces nœuds.

Quand toutes les questions possibles pour un jeu de données ont un gain d'information nul, cela signifie qu'on ne peut plus améliorer la *pureté* de ce jeu de données. Il peut y avoir plusieurs raisons : soit le jeu de données ne contient qu'une seule classe (parce qu'il ne contient qu'un spectre, ou parce que tous les spectres du jeu de données appartiennent à la même classe), soit les spectres sont tous identiques et il n'existe donc pas de question permettant de les séparer. Quelle que soit la raison, le nœud correspondant à ce jeu de données ne donnera pas lieu à de décision supplémentaire : c'est une feuille.

On répète donc ce processus de manière itérative sur chaque branche – chaque jeu de données *enfant* – obtenue dans l'arbre, jusqu'à ce que chaque branche se termine par une feuille. L'ensemble de ce processus est synthétisé dans un *flowchart* en Annexe, section B.4.2.

**Application à la classification de données inconnues** – Quand on entraîne un modèle de classification, l'objectif est, en général, de l'utiliser pour classer des échantillons inconnus. Une fois que l'on dispose d'un arbre de décision tel que décrit jusqu'ici, on peut l'appliquer à des données inconnues, pour peu que ces données soient comparables aux données utilisées pour l'apprentissage. On parcourt alors l'arbre de décision, en appliquant les questions identifiées pour chaque nœud de décision à l'échantillon inconnu. Quand on arrive à une feuille, on assigne à cet échantillon la classe la plus représentée parmi les données d'apprentissage présentes dans cette feuille.

**Caractérisation des modèles** – Pour caractériser un arbre de classification, on peut observer la structure de l'arbre et les questions sélectionnées pour les différents nœuds de décision. On peut comparer les variables et seuils utilisés à ceux qu'aurait utilisés un analyste pour caractériser ces données, et juger de la pertinence de chaque question.

On juge les performances d'un modèle de classification sur sa capacité à identifier la classe d'échantillons inconnus, pour éviter les risques de sur-apprentissage. On utilise donc un jeu de données de test – par opposition au jeu de données d'apprentissage, et l'intersection entre ces deux jeux de données doit être vide ; on utilise le modèle à évaluer pour classer les échantillons de ce jeu de données inconnues du modèle. On compare ensuite les classes prédites par le modèle aux *vraies* classes de ces échantillons.

### 3.3.1.3 Discussion & application

**Applicable à des données de différentes natures** – Notons d'abord que j'ai discuté jusqu'ici de bases de données spectrales ; on peut tout aussi bien travailler avec des données de natures différentes. C'est d'ailleurs un avantage important de cet algorithme : les variables contenues dans les colonnes de notre base de données peuvent être spectrales (l'intensité pour une longueur d'onde ou un nombre d'onde donné), ou pas : on peut travailler avec les scores résultant d'une analyse ICA, comme des variables binaires, ou même des variables qualitatives (la couleur, la description d'une texture, ...). Dans ce dernier cas, il suffit de reformuler la question : on ne compare plus l'intensité à un seuil donné (l'intensité de la variable  $k$  est-elle supérieure ou égale au seuil ?), on compare simplement des attributs (la valeur de l'attribut "couleur" est-elle "jaune" ?). Dans le cadre de cette étude, portée sur la combinaison de données multi-techniques, il est particulièrement intéressant de pouvoir inclure des données de différentes natures. On peut notamment envisager d'inclure des variables plus qualitatives, comme une caractérisation de la texture des cibles basées sur des images haute résolution, ou des données acoustiques, etc.

**Intelligibilité des modèles** – Contrairement à d'autres méthodes de *machine learning* qui fonctionnent comme des boîtes noires, on peut facilement observer la structure de l'arbre de décision construit par apprentissage automatique : on peut observer les variables et les seuils choisis à chaque nœud, et les comparer aux critères qu'un analyste aurait utilisés pour analyser ces données. Les modèles sont donc faciles à lire et à interpréter ; ils permettent également d'identifier les variables les plus importantes : celles sur lesquelles on peut s'appuyer pour la prise de décision.

**Limite des arbres de décision : le manque de robustesse** – Les arbres de décision n'utilisent qu'un petit nombre de variables pour la classification (une variable par nœud de décision) ; ils ne tirent pas parti de la redondance des informations disponibles dans les données spectrales – en particulier LIBS – pour renforcer une décision ; par conséquent ce genre de modèles n'est pas très robuste et est très sensible au bruit.

## 3.3.2 Forêts aléatoires – Plus de variabilité pour plus de robustesse

### 3.3.2.1 Principe

**Bootstrap aggregating (Bagging)** – Pour obtenir des modèles plus robustes, BREIMAN 1996 propose d'utiliser un ensemble d'arbres de décision (typiquement des dizaines ou des centaines) ; la prédiction du modèle est alors le résultat du vote de tous les arbres constituant le modèle.

On génère une série de jeux de données d'apprentissage à partir du jeu de données d'origine par *bootstrap* : à partir du jeu de données d'origine, contenant  $N$  spectres, on tire aléatoirement  $N$  spectres

avec répétition, pour constituer chaque jeu d'apprentissage. Puisque le tirage est fait "avec répétition", certains spectres sont tirés plusieurs fois, d'autres n'apparaissent pas dans le jeu de données résultant du *bootstrap*; on appelle ces derniers spectres *out-of-bag* (OOB). On entraîne un arbre de décision pour chaque jeu de données constitué par *bootstrap*. Pour chacun de ces arbres, les spectres OOB n'ont pas été utilisés pour l'apprentissage et peuvent donc servir à la validation du modèle. On appelle  $R_{oob}$  le taux d'erreur calculé pour le modèle à partir de ces spectres.

Les modèles ainsi obtenus sont plus robustes à de petites perturbations que les arbres de décision utilisés seuls.

**Forêts aléatoires** – Les forêts aléatoires constituent une amélioration du *bagging*, proposée dans BREIMAN 2001. Pour améliorer encore la robustesse du modèle, L. Breiman propose d'augmenter encore le caractère aléatoire de ces ensembles d'arbres de décision. Pour cela, durant la phase d'apprentissage, pour chaque nœud de décision de chaque arbre constituant le modèle, la question  $s$  est choisie dans un sous-ensemble de questions, tiré aléatoirement parmi toutes les questions possibles à chaque nœud. On force ainsi le modèle à utiliser un plus grand nombre de variables, tirant ainsi parti de la redondance des données spectrales; on augmente la variabilité entre les arbres de décision et on augmente ainsi la stabilité et la robustesse des modèles.

On a ainsi introduit deux tirages aléatoires dans la constitution de cet ensemble d'arbres, d'où l'appellation de forêts aléatoires.

#### 3.3.2.2 Importance des variables

En passant d'arbres de décision aux forêts aléatoires, on améliore significativement la robustesse des modèles; cela se fait cependant au prix de l'intelligibilité. La prédiction d'une forêt aléatoire est le résultat du vote de dizaines voire centaines d'arbres de décision : on ne peut plus suivre le processus de décision aussi facilement que lorsqu'on travaille avec un arbre unique. On peut cependant caractériser l'importance des variables dans le modèle, à partir de leur utilisation dans les différents nœuds de décision ou de leur poids dans les différents arbres.

On peut par exemple compter le nombre de fois où chaque variable est utilisée pour prendre une décision dans l'ensemble de la forêt : la fréquence de sélection. Une approche plus recherchée consiste à pondérer la contribution d'une variable, à chacune de ses utilisations, par le gain d'information  $\Delta i$  produit par l'utilisation de cette variable. On obtient ainsi l'importance Gini.

Une autre approche consiste – après construction du modèle – à permuter aléatoirement les valeurs du jeu de données correspondant à la variable  $k$ ; on calcule la différence de taux d'erreur de classification avant et après permutation. Si les performances du modèle ne changent pas, cela signifie que cette variable ne participe pas au processus de classification : son importance est nulle. Si au contraire les performances de classification sont amoindries, on sait que la variable  $k$  contribue à la séparation des classes : elle est importante. On obtient ainsi l'importance de permutation de la variable  $k$  [BREIMAN 2001; GREGORUTTI et al. 2017].

Ces différentes méthodes de quantification de l'importance des variables peuvent être utilisées pour caractériser un modèle donné et son fonctionnement. Elles sont aussi souvent utilisées pour identifier et sélectionner les variables d'intérêt pour un problème ou un autre; on peut alors extraire ces variables d'intérêt et travailler spécifiquement avec. Cela permet, par exemple, de réduire la dimensionalité d'un jeu de données, en n'utilisant que certaines variables, et ainsi réduire le temps de calcul [ex. GREGORUTTI et al. 2017; TANG et al. 2015]. Il faut cependant être vigilant lorsqu'on utilise ces critères d'importance

de variables – en particulier pour de la sélection de variables, car différents biais ont été mis en évidence [ex. STROBL et al. 2007].

Dans la suite, on utilise l'importance Gini et/ou l'importance de permutation pour caractériser nos modèles et étudier les variables clés dans notre jeu de données, pour différentes questions. En particulier, l'importance Gini représente le poids donné par le modèle à chaque variable, pertinente ou pas; l'importance de permutation au contraire caractérise l'efficacité de cette variable dans l'effort de prédiction, et donc de la pertinence de l'utilisation de cette variable dans un modèle donné. Ces deux critères sont donc complémentaires.

Quand on entraîne une forêt aléatoire, on note le nombre d'arbres possédant des variables dont la valeur d'importance par permutation (PVI) est négative, car c'est un indicateur de possible sur-apprentissage.

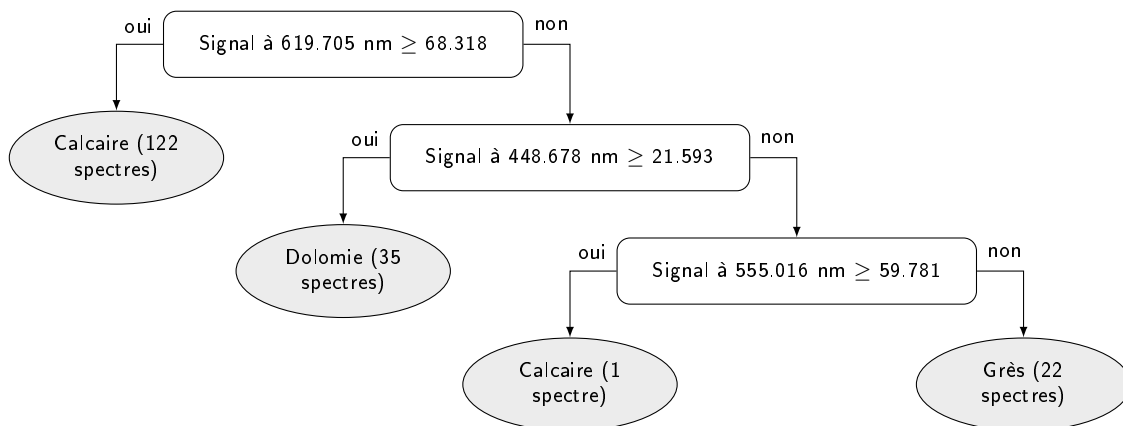
### 3.3.3 Implémentation de l'algorithme

J'ai implémenté l'algorithme CART en Python pour pouvoir générer automatiquement des arbres de classification à partir de différents jeux de données, ainsi que le codé permettant de générer des forêts aléatoires à partir de ces arbres de décision. Je me suis pour cela appuyée entre autres sur des ressources en ligne [ex. GORDON 2017 ; STARMER 2018].

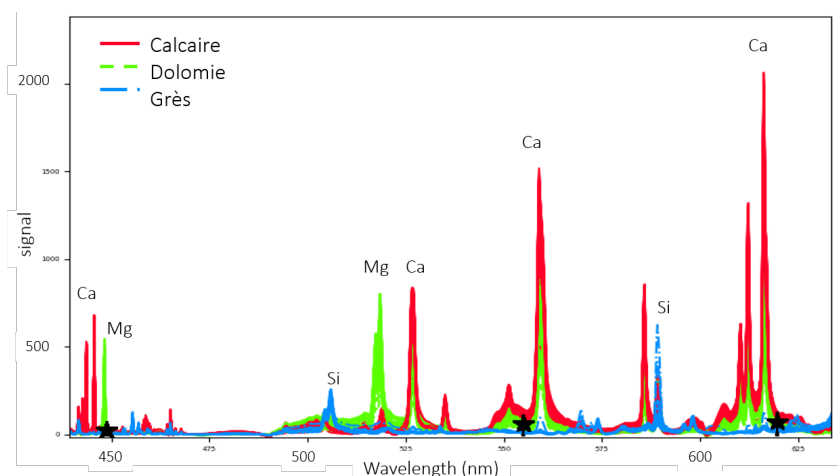
#### 3.3.3.1 Exemple : arbre de décision, forêt aléatoire et utilisation des figures de mérite

On entraîne des modèles pour la classification de spectres LIBS en trois catégories : calcaire, dolomie et grès. On utilise pour cela 180 spectres LIBS acquis à l'IRAP sur les échantillons LGL.

**Observation d'un arbre de décision** – La structure de l'arbre de décision obtenu est représentée ci-dessous, y compris la constitution du jeu de données *enfant* trouvé dans chaque feuille. On illustre également, en Figure 3.29, les variables et seuils utilisés pour partitionner le jeu de données d'apprentissage, et ainsi constituer l'arbre de décision.



La première décision s'appuie sur l'intensité de la raie d'émission du Ca à 619 nm ; plus précisément sur le pied de cette signature. Cette question permet d'isoler la grande majorité des spectres de calcaires (122 sur 123) dans un jeu de données *pur*, constituant donc une première feuille de notre arbre. La deuxième décision s'appuie sur la raie d'émission du Mg à 448 nm, isolant les spectres de dolomies dans un jeu de données *pur* : une deuxième feuille. Enfin, une dernière décision est nécessaire pour séparer les



**Figure 3.29** – Questions utilisées dans l'arbre de décision entraîné à partir des données LIBS, pour identifier les échantillons de calcaire, dolomie et grès. Les spectres sont ceux de la base de données d'apprentissage : 123 spectres calcaire en rouge, 35 spectres de dolomie en vert et 22 spectres de grès en bleu. Les étoiles noires indiquent les variables et seuils utilisés pour les questions des différents nœuds de décision.

spectres de grès du dernier spectre de calcaire restant dans le jeu de données d'apprentissage à ce stade de la partition ; le modèle s'appuie alors sur la raie du Ca à 555 nm.

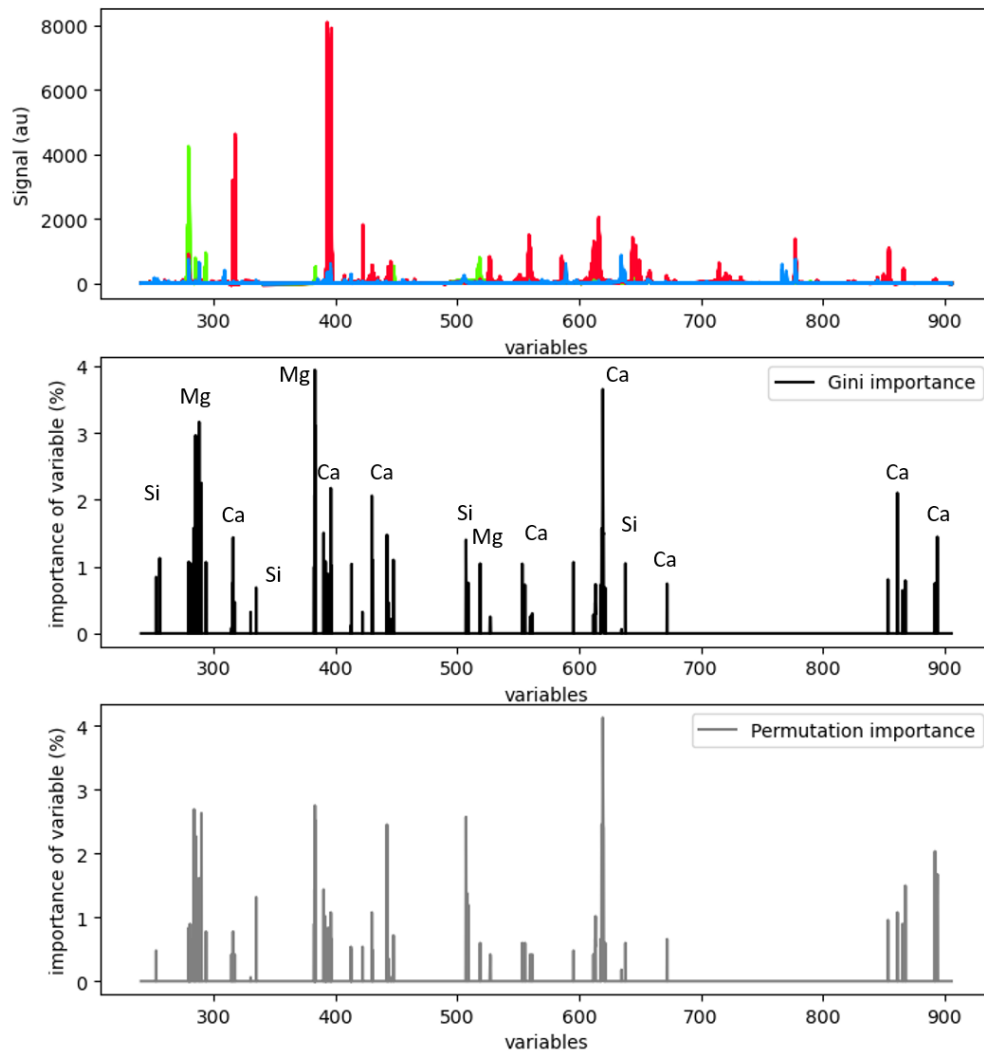
**Observation d'une forêt aléatoire** – On s'intéresse maintenant à une forêt aléatoire formée de 50 arbres de décision comparables à celui observé ci-dessus. Pour chaque nœud de décision, l'algorithme choisit la meilleure question parmi 15% des questions possibles, tirées aléatoirement.

Le modèle résultant présente un taux de réussite de 96.2 % pour la classification des échantillons *out-of-bag*. Pour une meilleure compréhension du fonctionnement du modèle, on peut observer les performances de classification pour chaque classe séparément, à l'aide d'une matrice de confusion (exemple en Figure B.21). On peut même afficher, pour chaque échantillon, la classe prédite pour chaque arbre dans lequel il est *out-of-bag* (ex. en Figure B.22). Cela permet d'identifier précisément les classes ou les échantillons qui posent problème pour la classification, et déterminer si les erreurs de classification sont dues à i) des données inadaptées au problème de classification posé ou ii) à la présence d'*outliers* dans les données. Dans l'exemple considéré ici, on observe ainsi que les prédictions obtenues correspondent en grande majorité à la classe réelle de l'échantillon ; l'exception principale est l'échantillon Ale C63a, qui est souvent identifié comme une dolomie, quand il est OOB.

Considérant qu'on distingue trois classes dans notre base de données, le nombre minimal de feuilles nécessaires pour séparer ces classes est trois. Le nombre moyen de feuilles dans les arbres de cette forêt est de 3.8. Cela indique que de nombreux arbres de la forêt, à l'image de celui qu'on a observé en détail dans le paragraphe précédent, n'arrivent pas à isoler tous les échantillons d'une de nos classes à l'aide d'un seul nœud de décision. Cela peut indiquer que les données sont complexes, ou la présence d'*outliers*, dont le comportement est suffisamment différent du reste de la classe pour nécessiter systématiquement un nœud de décision spécifique pour les isoler. Considérant le taux de mauvaises prédictions obtenu pour le spectre de l'échantillon Ale C63a mentionné précédemment quand il est OOB, on peut supposer que, de la même façon, quand il fait partie de la base de données d'apprentissage, son comportement différent des autres spectres de calcaires pourrait nécessiter une décision spécifique. C'est d'ailleurs ce qu'on a observé dans l'exemple présenté en Figure 3.29.

La Figure 3.30 présente les valeurs d'importance des variables LIBS obtenues avec ce modèle. On observe que le modèle utilise un grand nombre de raies d'émission associées au Ca, Mg ou Si dans les différents arbres de la forêt aléatoire. On voit qu'aucune variable ne présente d'importance de permutation négative, ce qui indique que toutes les variables sélectionnées pour la partition des données d'apprentissage

sont également efficaces pour la classification des spectres inconnus (ou du moins, aucune variable ne pénalise la classification des spectres inconnus).



**Figure 3.30** – Importance des variables LIBS pour l'identification de calcaire, dolomies et grès ; en haut, les spectres de la base de données d'apprentissage ; au milieu l'importance Gini des variables ; en bas, l'importance de permutation.

Malgré la complexité des forêts aléatoires par rapport à de simples arbres de décision, on dispose donc d'une diversité de figures de mérite permettant de caractériser précisément le fonctionnement et les performances de classification des forêts aléatoires entraînées sur nos données spectrales.

### 3.3.3.2 Biais de l'algorithme

Comme mentionné précédemment, plusieurs études ont mis en évidence des biais dans le choix de la question effectué par l'algorithme CART [ex. STROBL et al. 2007]. En particulier, il a été montré que l'algorithme est biaisé en faveur des variables possédant un grand nombre de valeurs ; ce biais est

particulièrement gênant pour des variables qualitatives, ou quantifiées. Cependant, pour des variables numériques non quantifiées, ça ne devrait pas présenter de problème. Un autre biais, en faveur des variables contenant des valeurs manquantes a également été identifiés, mais lui non plus ne s'applique pas à nos données.

Nos observations ont cependant mis en évidence deux autres biais dans le choix des décisions effectué par l'algorithme.

**Choix de la question** – Grâce aux différentes figures de mérite présentées précédemment, on a rapidement identifié un biais dans l'algorithme. On parcourt l'ensemble des questions possibles, variable par variable et spectre par spectre, en stockant la *meilleure question* ; chaque fois que l'on trouve une question engendrant un gain d'information supérieur ou égal à la valeur maximale obtenue jusque-là, on remplace la *meilleure question* obtenue précédemment par cette nouvelle question. Par conséquent, à valeur de gain d'information égal, l'algorithme privilégie la dernière question apparaissant dans la boucle. Concrètement, l'algorithme est donc biaisé en faveur des dernières variables de la base de données (et cela se vérifie facilement en remplaçant le test par un supérieur strict, ou en parcourant la table dans l'autre sens : on obtient alors un biais en faveur des premières variables de la base de données). Ce biais est illustré Figure 3.31 : on présente trois forêts aléatoires (500 arbres, utilisation de 50% des variables pour chaque nœud ; données Raman LGL moyennées, après soustraction du fond ; classification en calcaire, dolomie ou grès) entraînées à partir d'algorithmes légèrement différents. On utilise ici l'importance Gini des variables, puisqu'on s'intéresse au poids donné par le modèle aux différentes variables, davantage qu'à leur intérêt pour la prédiction.

Dans le premier cas, on voit que beaucoup de variables en fin de spectre ont une importance significative, alors qu'elles ne correspondent pas à des modes Raman d'intérêt. On peut cependant modifier légèrement l'algorithme et ajouter un critère de sélection de la question, parmi l'ensemble des questions engendrant un gain d'information maximal. J'illustre deux possibilités dans la partie basse de la Figure 3.31.

D'abord, on sélectionne la question utilisant le plus haut seuil (T max) parmi les questions permettant de maximiser le gain d'information. Cela introduit alors un biais en faveur des variables correspondant aux raies les plus intenses dans les spectres utilisés (ici, typiquement le mode  $\nu_1$  des carbonates vers  $1090 \text{ cm}^{-1}$ ). On voit que ce critère concentre l'importance sur les variables correspondant aux modes Raman principaux, ce qui peut être intéressant.

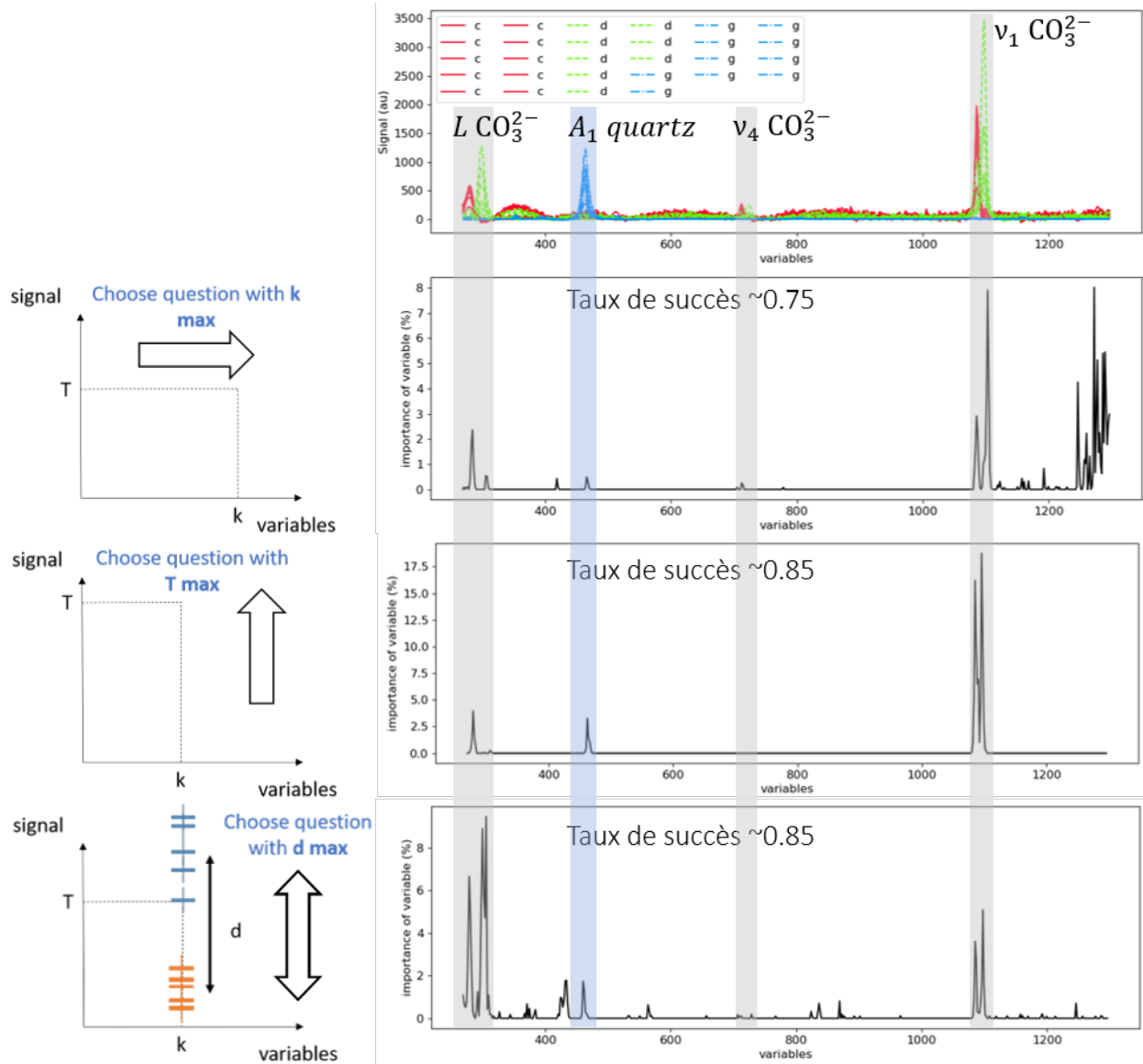
On considère une alternative : pour chaque question, on calcule la distance normalisée entre les valeurs obtenues dans les jeux *enfants*, et on choisit la question qui maximise cette distance  $d_k$ , définie comme :

$$d_k = \frac{|m_{L,k} - m_{R,k}|}{m_k}$$

où  $m_k$ ,  $m_{L,k}$  et  $m_{R,k}$  sont les médianes des valeurs obtenues pour la variable  $k$  dans les jeux de données *parent*, *enfant gauche* et *enfant droit*, respectivement. Ce critère, illustré dans le dernier graphique de la Figure 3.31, donne une importance de variable plus bruitée qu'en maximisant le seuil, mais en s'appuyant sur davantage de modes de diffusion, il tire parti de la redondance des informations spectrales. Il est donc possiblement plus robuste.

Notons quelques éléments de discussion. D'abord, considérant les limites de notre base de données et la simplicité du problème considéré, on ne peut pas évaluer les intérêts et risques statistiques de ces différentes options ; on s'appuie donc sur notre compréhension des données spectrales pour sélectionner la méthode qui paraît la plus intéressante. Ensuite, l'effet de ce biais est amplifié ici par le fait qu'on





**Figure 3.31** – Biases de sélection de la question dans l’algorithme CART et alternatives : en haut la base de données d’apprentissage constitués de spectres Raman sur les échantillons LGL, en dessous les importances de variables obtenues pour trois forêts aléatoires, obtenues avec des algorithmes différents : l’algorithme CART classique, un algorithme favorisant les signatures de haute intensité, et un algorithme maximisant la distance entre les valeurs obtenues pour les jeux *enfants* pour la variable utilisée.

tire 50% des variables pour chaque nœud : c’est plus que les valeurs recommandées pour optimiser les performances du modèle, cette valeur a été choisie pour l’illustration. En réduisant ce paramètre, on réduit le nombre de questions maximisant le gain d’information à chaque nœud, et donc l’enjeu du choix de la question parmi ces questions optimales. Enfin, plusieurs études ont observé – en LIBS comme en Raman – que les raies d’émission, ou les modes de diffusion les plus intenses ne sont pas nécessairement les mieux corrélés à l’information géochimique ou minéralogique, et qu’il est souvent plus pertinent d’utiliser des signatures moins intenses (comme les modes  $T$  et  $L$  des carbonates, par exemple). Dans ce cas, il peut

être maladroit de privilégier les signatures d'intensité maximale.

Considérant cela, on utilise principalement l'algorithme maximisant la distance entre les jeux de données *enfants* dans ce mémoire (y compris dans les exemples présentés dans la partie 3.3.3.1).

**Taille des classes** – On observe un autre biais, quand les classes ne sont pas équitablement représentées dans le jeu de données d'apprentissage. Dans ce cas, l'algorithme favorise l'isolement préalable de la classe la plus représentée dans le jeu de données, même de manière imparfaite, car l'optimisation se fait sur un niveau de décision à la fois, et pas sur l'ensemble du modèle simultanément. Pour obtenir des feuilles pures, l'algorithme devra prendre une décision supplémentaire. Notons que c'est exactement ce qui s'est produit dans l'arbre présenté en exemple dans la section 3.3.3.1. Une illustration de ce biais est proposée en Annexe B.4.4.

Il est intéressant de noter que ce comportement de l'algorithme donne lieu à des arbres structurés différemment de ce que ferait un analyste humain. En effet, un analyste aurait tendance à traiter de préférence une classe dans son ensemble, plutôt que de séparer les éléments d'une même classe quand ce n'est pas nécessaire.

Dans le cas de la base de données CRAPS, le nombre de calcaires parmi les échantillons LGL est significativement supérieur aux nombres de dolomies et de grès. Si on utilise les spectres acquis sur la totalité de ces échantillons, la base de données sera toujours biaisée en faveur des calcaires. On peut donc choisir de n'utiliser qu'une partie des spectres de calcaires, pour équilibrer la base de données, mais la taille du jeu de données d'apprentissage serait alors significativement réduite, ce qui n'est pas nécessairement souhaitable. Dans la suite, on utilise la totalité de la base de données, en ayant conscience des biais que cela implique dans la construction des modèles de classification. On aurait également pu i) dupliquer les spectres des classes minoritaires dans le jeu de données; ii) pondérer le poids des spectres dans le critère de sélection, pour compenser la sur-représentation d'une classe.

Notons également que l'influence des deux biais identifiés ici est particulièrement significative pour i) une base de données limitée et ii) un problème de classification relativement simple.

#### 3.3.3.3 Influence du pré-traitement

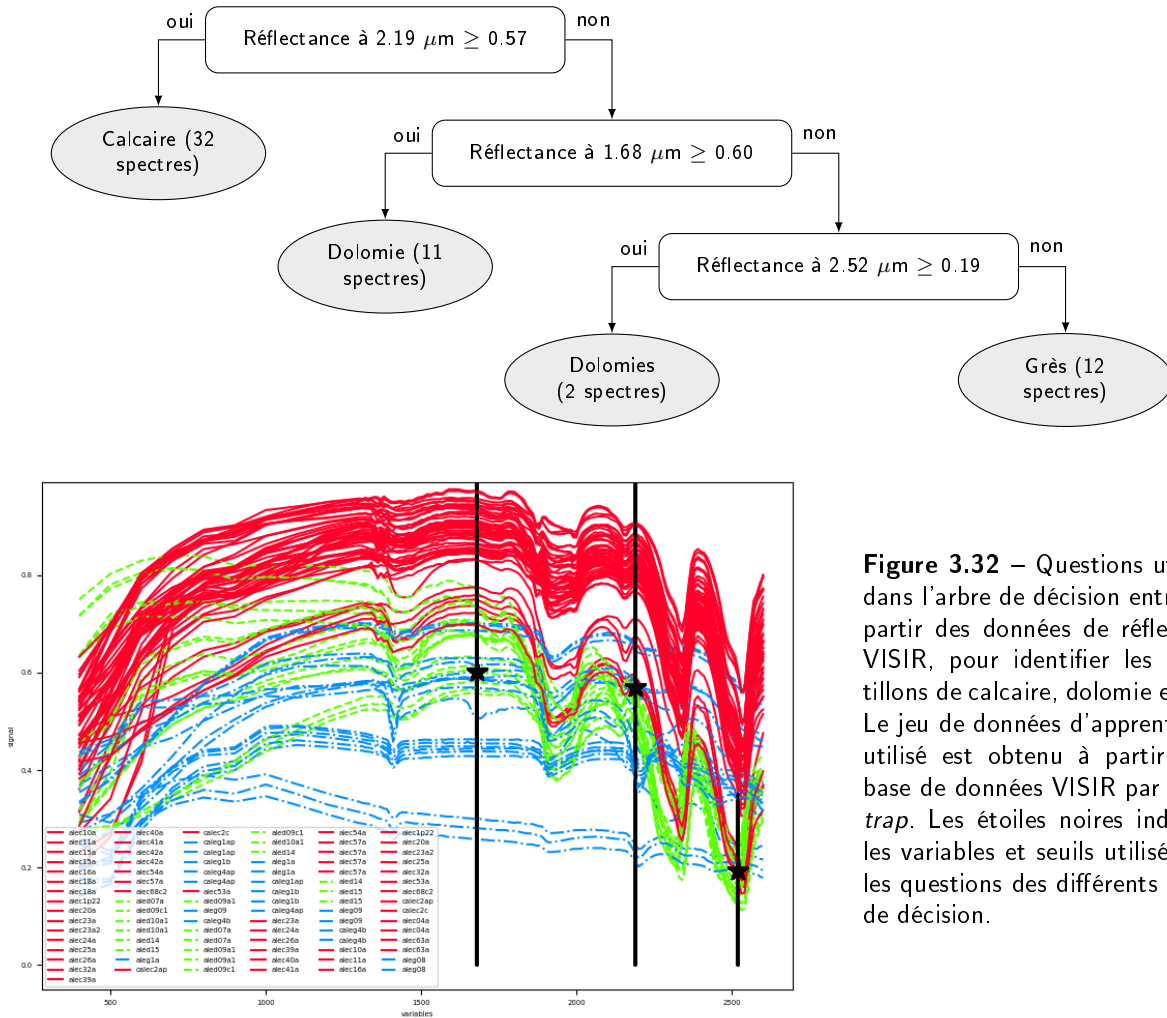
Dans cette partie, on étudie l'influence du pré-traitement sur l'entraînement automatique de modèles de classification à partir d'arbres de décision et de forêts aléatoires. En particulier, considérant le fonctionnement de l'algorithme, qui utilise des seuils sur le signal obtenu pour différents canaux spectraux, on peut supposer que la présence d'une ligne de base d'intensité variable – liée à la réflectance globale d'un échantillon en VISIR ou à un fond continu en Raman – peut compliquer l'utilisation des informations minéralogiques d'intérêt contenues dans les bandes d'absorption ou les modes de diffusion Raman. On s'intéresse donc à la dérivation des spectres VISIR, et à la soustraction du continuum dans les spectres Raman.

#### La dérivation des spectres VISIR

On étudie la façon dont l'algorithme CART gère la présence d'un niveau de réflectance différent pour les différents échantillons, et on compare les modèles obtenus à partir de spectres VISIR bruts et de leurs dérivées première et seconde.

On teste les performances de modèles entraînés sur les données de réflectance sans dérivation.

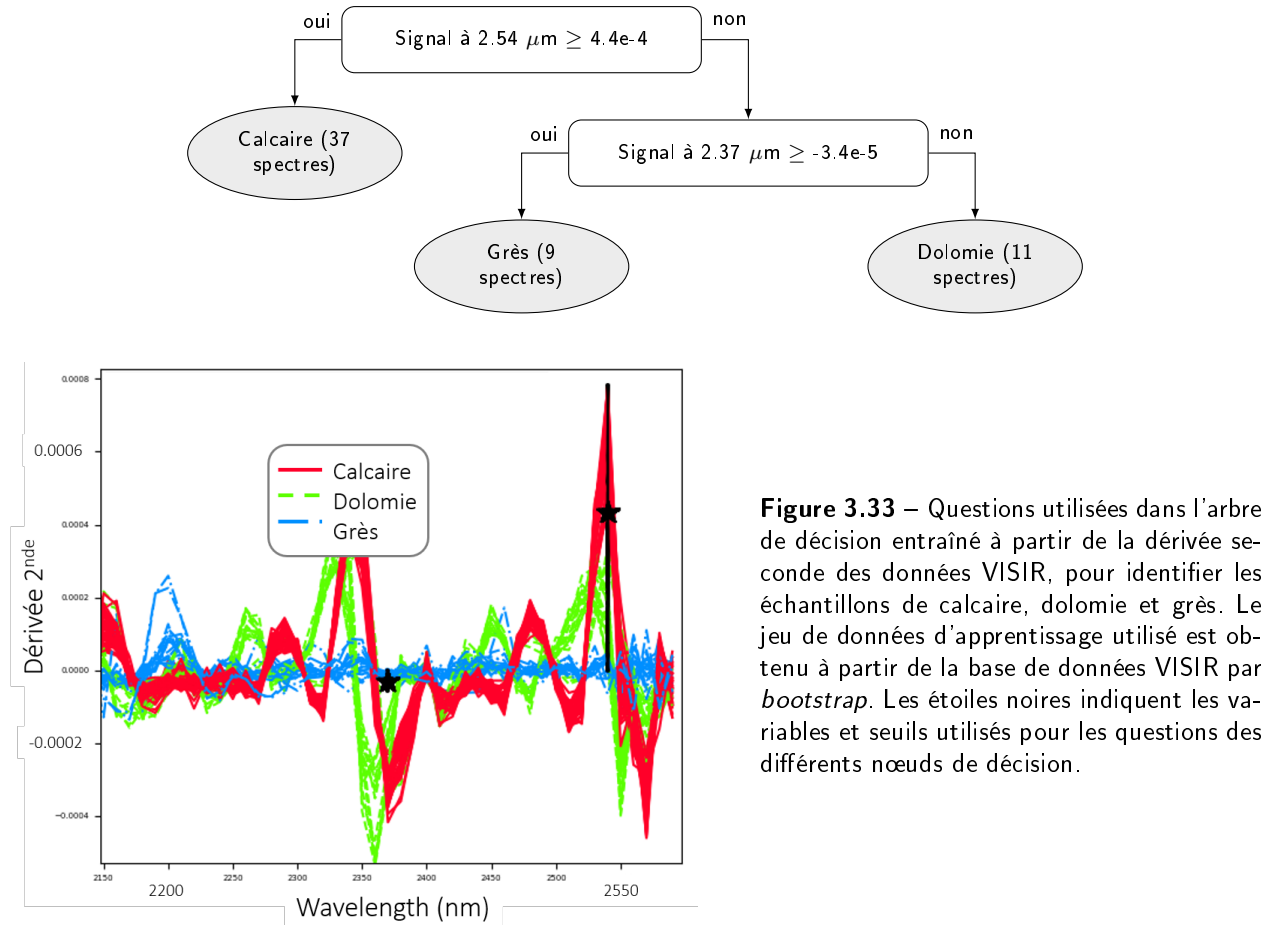
Un exemple d'arbre de décision ainsi obtenu est illustré ci-dessous; les variables et seuils utilisés sont représentés en Figure 3.32. Les deux premières décisions reposent sur le niveau de réflectance entre des bandes d'absorption. On observe que les différences de réflectance entre les échantillons empêchent l'algorithme d'utiliser les propriétés des bandes d'absorption pour la classification.



**Figure 3.32** – Questions utilisées dans l'arbre de décision entraîné à partir des données de réflectance VISIR, pour identifier les échantillons de calcaire, dolomie et grès. Le jeu de données d'apprentissage utilisé est obtenu à partir de la base de données VISIR par *bootstrap*. Les étoiles noires indiquent les variables et seuils utilisés pour les questions des différents nœuds de décision.

Le taux de succès sur les prédictions OOB pour cet arbre est de 85.2 % : il classe l'échantillon Ale G1B en calcaire (première décision) et Ale G1a en dolomie; cependant, les décisions prises pour la classification ne sont pas viables car elles s'appuient sur des propriétés propres aux échantillons LGL mais pas nécessairement applicables à des échantillons de calcaires, dolomies ou grès différents (en l'occurrence, les calcaires sont plus clairs).

En entraînant des modèles à partir de la dérivée seconde des spectres VISIR, on peut obtenir un arbre de décision tel qu'illustré ci-dessous (Figure 3.33). En utilisant la bande d'absorption des carbonates à 2.5, et plus précisément sa position à 2.54 micron pour la calcite, le modèle isole les échantillons de calcaire; puis la bande d'absorption des carbonates à 2.3 micron permet de distinguer les dolomies des grès. Cet arbre de décision est plus proche de l'analyse que ferait un expert VISIR que le modèle obtenu pour les données brutes. Le taux de succès de cet arbre est de 100 % pour la classification des spectres OOB.



**Figure 3.33** – Questions utilisées dans l’arbre de décision entraîné à partir de la dérivée seconde des données VISIR, pour identifier les échantillons de calcaire, dolomie et grès. Le jeu de données d’apprentissage utilisé est obtenu à partir de la base de données VISIR par *bootstrap*. Les étoiles noires indiquent les variables et seuils utilisés pour les questions des différents nœuds de décision.

On compare les caractéristiques de forêts aléatoires entraînées avec ces différentes données (Table 3.5). Le nombre de variables dans les spectres VISIR et leurs dérivées étant bas, les calculs sont rapides; on utilise donc 2000 arbres, pour s’assurer de la convergence des modèles que l’on compare.

Données	Brutes	Dérivée 1ère	Dérivée 2nde
N variables	140	139	138
Taux de succès	91.9 %	95.5 %	94.6 %
N de feuilles	4.79	3.05	3.05
Var. utilisées	91.4 %	48.2 %	40.6 %
Négatif PVI	88 arbres	1 arbre	1 arbre

**Table 3.5** – Performances de classification obtenues à partir des données VISIR brutes, dérivées une fois, ou deux fois (91 spectres) pour des forêts aléatoires de 2000 arbres, construites avec 40 % de variables disponibles à chaque nœud de décision.

On observe que les modèles entraînés sur les données dérivées (une fois ou deux) ont un nombre moyen de feuilles par arbre très proche de trois, le nombre de classes dans notre jeu de données. Cela signifie que chaque classe n’est représentée que dans une feuille; chaque classe est identifiée à partir d’une unique question, comme dans l’exemple d’arbre présenté pour la dérivée seconde des spectres ci-dessus. Cela

signifie qu'à chaque nœud, l'algorithme parvient à identifier une question optimale. En travaillant avec les spectres bruts, cependant, le nombre moyen de feuilles est supérieur à quatre ; combiné à fait que plus de 90 % des variables sont utilisées dans un nœud de décision de la forêt, cela indique que l'algorithme ne parvient pas à identifier des variables vraiment efficaces pour séparer les classes : il doit recourir à de multiples décisions, en utilisant n'importe quel canal spectral (ou presque). On voit également que le modèle entraîné à partir des données brutes présente un nombre significatif d'arbres présentant une variable avec une valeur négative d'importance de permutation (PVI) : cela signifie qu'une décision prise dans ces arbres entraîne une chute du taux de succès de classification des spectres OOB (c'est un cas de sur-apprentissage).

Il semble donc que travailler avec une dérivée (première ou seconde) des spectres VISIR permette à l'algorithme d'identifier des questions plus adaptées pour la classification des spectres en calcaire, dolomie et grès.

### Le fond continu dans les spectres Raman

Pour observer l'influence du fond continu dans le traitement des spectres Raman, on compare des forêts aléatoires entraînées à partir de spectres bruts, ou après soustraction du fond continu, pour les données LGL d'une part, et les données IMPMC (2000 tirs) d'autre part (Table 3.6). *A priori*, on s'attend à ce que l'effet du fond continu dans les spectres Raman soit comparable à celui du niveau global de réflectance dans les spectres VISIR : cette ligne de base d'intensité variable complique l'accès à l'intensité des signatures minéralogiques caractéristiques de nos différentes classes pour l'algorithme CART.

Notons que de nombreux paramètres diffèrent entre les jeux de données Raman LGL et IMPMC : en termes d'instruments et de traitement des données, le champ de vue, l'énergie d'excitation et le fait qu'on utilise des spectres moyennés pour les spectres LGL pour limiter l'influence des hétérogénéités, donnent lieu à un SNR significativement plus élevé dans les spectres LGL que dans les spectres IMPMC ; en termes de base de données, on dispose de beaucoup plus de spectres LGL que IMPMC : l'apprentissage automatique est donc plus simple avec les données LGL. Par conséquent, on se concentre simplement ici sur la comparaison entre les modèles obtenus à partir des données Raman avec et sans continuum pour chaque jeu de données, plutôt que la comparaison des modèles obtenus avec ces deux jeux de données.

Données	LGL	LGL	IMPMC, 2000 tirs	IMPMC, 2000 tirs
	Brutes	Sans continuum	Brutes	Sans continuum
N spectres	180	180	34	34
Moyenne	50 points	50 points	non	non
N variables	601	601	601	601
N arbres	200	200	1000	1000
Taux de succès	93.5 %	97.1 %	68.8 %	82.1 %
N feuilles	7.21	3.82	7.06	3.01
Var. utilisées	25.3 %	16.0 %	55.1 %	37.4 %
Négatif PVI	8 arbres	1 arbre	147 arbres	91 arbre

**Table 3.6** – Performances de classification obtenues à partir des données Raman (LGL ou IMPMC, 2000 tirs) brutes ou après soustraction du continuum pour des forêts aléatoires, construites avec 40 % de variables disponibles à chaque nœud de décision.

Pour les spectres LGL, on observe une erreur de classification récurrente pour l'échantillon Ale C68c2, dont on avait noté que les spectres micro-Raman présentaient des similarités avec ceux des grès. Cela

explique le nombre plus élevé de feuilles pour le modèle LGL sans continuum : cet échantillon requiert un nœud de décision spécifique pour le séparer des grès.

En comparant les modèles construits sur les données avec et sans continuum, on voit la même chose pour les données LGL ou IMPMC : les modèles obtenus à partir des spectres sans continuum ont des taux de succès plus élevés, un nombre de feuilles moyen par arbre réduit, un pourcentage de variables utilisées plus faible et un nombre d'arbres présentant des PVI négatives plus élevé. Quand le modèle doit gérer le continuum, pour extraire l'information minéralogique, il doit utiliser beaucoup plus de décisions (7 feuilles en moyenne par arbre), par conséquent, le risque de sur-apprentissage est plus important ; et sans surprise, le taux de succès sur les spectres OOB est plus bas avec continuum que sans.

#### **Discussion & perspectives**

On a construit des forêts aléatoires à partir de données LIBS, VISIR et Raman, confirmant que cette méthode s'applique à ces différentes données.

Il apparaît que la suppression de la ligne de base dans les spectres VISIR et Raman – par dérivation ou soustraction – permette à l'algorithme CART d'identifier plus facilement les variables porteuses d'information minéralogique utile pour identifier les spectres de calcaire, dolomie ou grès.

On peut maintenant s'intéresser à la combinaison des techniques.

#### **3.3.4 Quelques précautions à prendre pour la fusion *low-level* des données**

Pour pouvoir combiner efficacement des données multi-techniques, il faut prendre en compte certains effets, qui pourraient biaiser le modèle et entraîner l'utilisation préférentielle d'une technique plus que l'autre, quelles que soient leurs efficacités respectives.

#### **Intersection des bases de données et taille du jeu de données d'apprentissage**

La première question qui se pose, en particulier pour la base de données CRAPS, est celle du choix des spectres à utiliser, et de la façon d'associer les spectres des différentes techniques entre eux. Pour des raisons pratiques, on n'a pas pu analyser la totalité des échantillons LGL avec chacune des techniques, et pour les échantillons analysés avec l'ensemble des techniques, on dispose d'un nombre variable de spectres suivant la technique, comme le montre la Table 3.4. En particulier, à l'IMPMC, on a acquis un seul spectre Raman par échantillon (pour chaque jeu de paramètres). Si l'on veut inclure ces données Raman dans le processus de fusion, le jeu de données ne comportera donc que 33 spectres. Il faut alors sélectionner un spectre par échantillon pour chacune des autres techniques. Si l'on n'inclut pas les spectres Raman acquis à l'IMPMC, la base de données limitante devient celle des spectres VISIR : on peut alors travailler avec 78 spectres. Si on n'utilise que les données LIBS et micro-Raman, on dispose de 180 spectres fusionnés.

De plus, nos analyses n'étant pas co-localisées, on associe aléatoirement les spectres multi-techniques, en supposant que les échantillons sont suffisamment homogènes, et les spectres suffisamment représentatifs pour que les phases minérales caractérisées par deux spectres associés soient cohérentes. Pour cela, dans le cas des données micro-Raman acquises au LGL, on travaille avec la moyenne de 30 spectres, pour lisser les hétérogénéités locales que l'on peut observer dans les spectres individuels. Les 30 spectres utilisés sont tirés aléatoirement parmi les spectres acquis sur l'échantillon en question.

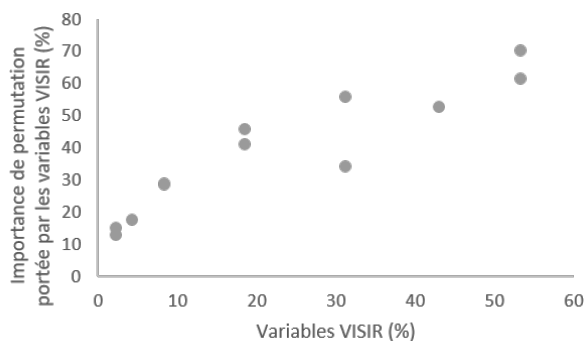
#### **Nombre de variables par technique**

Les spectres LIBS sont constitués de 6144 variables, soit un ordre de grandeur de plus que les spectres Raman (601 variables), et plus d'un ordre de grandeur de plus que les spectres VISIR (140 variables pour

les spectres bruts ; voir la table 3.7). Or, l'algorithme CART repose sur la sélection aléatoire, pour chaque nœud de décision, d'un sous-ensemble de variables, parmi lesquelles on cherche la meilleure question. On observe donc un biais statistique en faveur de la technique avec le plus de variables.

Pour illustrer cet effet, on compare des modèles obtenus à partir de données LIBS et VISIR concaténées, en utilisant des sous-ensembles de variables LIBS, tirés aléatoirement dans les spectres. Dans un premier temps, on s'assure qu'une telle sélection de variables n'entraîne pas de détérioration significative des performances de classification à partir des données LIBS seules. Pour des modèles utilisant 2 à 100 % des variables LIBS, on obtient des taux de succès entre 94.8 et 95.8 %, sans corrélation entre le taux de succès et le nombre de variables utilisées. On confirme ainsi qu'un sous-ensemble de variables LIBS tiré aléatoirement contient toujours l'information nécessaire pour le problème de classification considéré ici, même lorsqu'on n'utilise que 2% du spectre. Il faut cependant noter que, plus le pourcentage de variables LIBS utilisées est bas, plus les performances du modèles risquent de varier d'un tirage à l'autre.

Pour des modèles LIBS-VISIR, on observe en Figure 3.34 que l'importance relative des variables VISIR pour la classification augmente avec le pourcentage de variables VISIR parmi les variables. De plus, ces différents modèles ont des taux de succès de classification comparables : entre 94.1 et 96.1 %, sans corrélation entre le nombre de variables LIBS utilisées et les performances du modèle.



**Figure 3.34** – Importance de permutation des variables VISIR en fonction du pourcentage de variables VISIR parmi les variables utilisées, i.e. en fonction du pourcentage de variables LIBS utilisées. Les modèles sont des forêts aléatoires de 100 arbres avec 40% de variables tirées à chaque nœud ; les variables LIBS utilisées dans chaque modèle sont tirées aléatoirement avant fusion des données LIBS et VISIR (dérivée 1ère). La base de données d'apprentissage contient 78 spectres LIBS-VISIR fusionnés.

On voit donc que les variables VISIR permettent de résoudre ce problème de classification tout aussi efficacement que les variables LIBS ; cependant, quand elles ne représentent qu'un faible pourcentage des variables utilisées, le modèle n'a que peu de chance de les utiliser, et donc de tirer parti des informations qu'elles portent.

Cela montre que le nombre de variables correspondant à chaque technique joue un rôle fondamental dans le poids donné par le modèle à chacune de ces techniques.

Pour corriger ce biais, on pourrait modifier légèrement le code : lorsqu'on travaille avec des données fusionnées, au lieu de tirer aléatoirement  $x$  % des variables de façon indifférenciée dans les différentes techniques, on pourrait sélectionner  $x$  % des variables de la première technique, et les associer à  $x$  % des variables tirées aléatoirement parmi les variables de chaque autre technique. On donnerait ainsi une chance équitable à chacune des techniques, sans biais statistique, et sans avoir à exclure une partie de nos données – qu'on se donne tant de mal à acquérir.

Dans la suite, pour ne pas favoriser les données LIBS de façon déséquilibrée, on réduit donc le nombre de variables LIBS utilisée dans la fusion de données. Pour la sélection de variables, on peut utiliser différents critères, par exemple :

- l'intensité du signal LIBS, mais, comme discuté dans la section 3.3.3.2, il n'est pas souhaitable de favoriser les variables correspondants aux signatures les plus intenses, car ce ne sont pas toujours

- les mieux corrélées à l'information géochimique ou minéralogique ;
- la variance dans la base de données, mais ce critère favoriserait également les variables les plus intenses ;
- les *loadings* d'un modèle ICA, mais il n'est pas évident de déterminer le nombre de composantes qu'il faudrait utiliser ;
- les variables dont l'importance est strictement positive dans une forêt aléatoire entraînée préalablement, sur les données LIBS uniquement ; des études précédentes utilisent deux phases d'entraînement de forêts aléatoires : la première pour identifier les variables importantes, la seconde pour construire un modèle à partir de ces variables uniquement [ex. TANG et al. 2015]. Dans le cadre de fusion de données *low-level*, cependant, si on n'applique cette méthode qu'à une seule technique, on favorise peut-être trop cette technique, car on sélectionne les variables à utiliser sur le même critère que l'on sélectionne la question dans le modèle multi-technique. Utiliser un critère indépendant de l'algorithme CART paraît plus équitable.

Malgré les limites mentionnées ci-dessus, on utilise cette dernière stratégie de sélection de variables quand on veut réduire le nombre de variables LIBS dans la suite.

#### Intensité des signaux et différences de variances

Lorsqu'on combine des signaux de natures différentes, se pose la question de leurs intensités relatives, et du risque qu'une technique présentant des signatures plus intenses soit favorisée par le modèle [ex. RAMMELKAMP et al. 2019b]. De même, des différences de variance significatives entre les différents jeux de données pourraient entraîner une sur-représentation d'une technique par rapport aux autres, suivant l'algorithme utilisé. L'algorithme CART de base ne présente pas de tel biais car l'évaluation de chaque décision est basée sur la distribution des intensités spectrales par rapport à un seuil ; la valeur de ce seuil, et les intensités spectrales autour de ce seuil n'entrent pas en compte. Le biais de sélection des questions discuté en section 3.3.3.2, en faveur des variables situées en fin de spectre, pourrait cependant favoriser la technique placée en dernier, lors de la concaténation des spectres pour la fusion bas niveau. Avec la correction que l'on utilise, on n'observe pas de biais lié à l'ordre des techniques lors de la fusion, ou aux intensités relatives des techniques.

Malgré cela, pour observer les données, il est plus aisé de travailler avec des données d'intensités comparables. En particulier, les spectres VISIR dérivés ont des intensités de l'ordre de  $10^{-4}$  alors que les signaux LIBS et Raman sont de l'ordre de  $10^4$  ; si l'on concatène simplement ces spectres, on ne verra pas les données VISIR. Pour cette raison, on travaille généralement avec des spectres normalisés par leur moyenne. Une meilleure solution serait de normaliser chaque jeu de données dans son ensemble, pour ajuster les intensités relatives des techniques, sans modifier les rapports d'intensité entre les différents spectres de chaque jeu de données.

#### 3.3.5 Classification à partir de données multi-techniques fusionnées

On observe maintenant les caractéristiques de modèles de classification obtenus à partir de différentes combinaisons de données, présentées dans la Table 3.7. Les forêts sont constituées de 1000 arbres et 40 % des variables sont tirées à chaque nœud. On n'utilise que la partie IR des spectres VISIR car la partie VIS ne porte pas beaucoup d'informations ; on travaille avec la dérivée première de ces spectres. Pour la LIBS, on n'utilise que les variables présentant une importance de permutation (PVI) strictement positive dans un modèle de 1000 arbres, construit uniquement avec les données LIBS. Chaque spectre est normalisé à sa moyenne avant la fusion (moyenne de la valeur absolue pour la dérivée des spectres VISIR).



	Données	LIBS	VISIR	Raman	Raman
		IRAP	IPAG	LGL	IMPMC
	Spectre moyen	30 tirs	non	50 spectres	2000 tirs
	Pré-traitement	sans continuum	dérivée 1 <sup>ère</sup>	sans continuum	sans continuum
	Sélection de var.	PVI > 0	1.4 - 2.6 $\mu\text{m}$	-	-
	N variables	422	118	601	601
	N spectres	33	33	33	33
<b>Seul</b>	Taux de succès	87.2 %	87.4 %	82.3 %	75.7 %
	N feuilles	3.0	3.0	3.0	3.1
	Var. utilisées	64.0 %	62.7 %	39.9 %	44.9 %
<b>LIBS</b>	Taux de succès	-	88.4 %	87.0 %	86.4 %
	Var. utilisées	-	47.8 %	31.5 %	30.9 %
	PVI LIBS	-	89.4 %	91.2 %	96.7 %
<b>IR</b>	Taux de succès	-	-	84.9 %	85.1 %
	Var. utilisées	-	-	33.2 %	28.5 %
	PVI IR	-	-	81.4 %	85.6 %
<b>LIBS + IR</b>	Taux de succès	-	-	86.5 %	86.6 %
	Var. utilisées	-	-	29.7 %	29.7 %

**Table 3.7** – Performances de classification de forêts aléatoires de 1000 arbres, obtenues à partir des données LIBS, Raman LGL, Raman IMPMC (2000 tirs) et VISIR (dérivées premières) pour des jeux de données contenant 33 spectres (40 % des variables tirées aléatoirement pour sélectionner chaque décision).

On observe d'abord les modèles obtenus à partir de chaque technique seule, pour référence. Les données LIBS et VISIR donnent des taux de succès comparables, autour de 87.3 % ; les performances obtenues avec les données Raman sont plus basses, en particulier pour les données IMPMC. Notons que le seul modèle possédant un nombre moyen de nœuds strictement supérieur au nombre de classes est celui basé sur les données Raman IMPMC, indiquant un risque de sur-apprentissage.

Quand on concatène les données VISIR ou Raman aux spectres LIBS, on obtient des performances améliorées, pour chacune des techniques. La combinaison LIBS-VISIR fournit le meilleur taux de succès parmi tous les modèles considérés ici. Cela indique que ces données sont très complémentaires : les erreurs de classification obtenues avec les données LIBS ou VISIR ne sont pas les mêmes ; combiner les deux techniques permet donc de corriger une partie de ces erreurs. On note cependant que le modèle obtenu avec cette combinaison de données s'appuie très majoritairement sur les données LIBS. Cette importance des données LIBS est encore plus marquée pour les combinaisons LIBS-Raman : plus de 96 % de l'importance de permutation est portée par les variables LIBS quand elles sont combinées aux données Raman de l'IMPMC. Dans ce cas-là, on voit que la LIBS est plus efficace que les données Raman pour résoudre ce problème : le modèle favorise donc les variables LIBS, et parvient ainsi à un taux de succès proche de celui obtenu avec les données LIBS seules.

Quand on combine les spectres Raman aux données IR, on observe que les performances sont strictement supérieures à celles obtenues avec les données Raman seules ; elles sont cependant inférieures à celles obtenues avec les données IR seules, ce qui est décevant car on voudrait que la fusion de données donne des résultats au moins aussi bons que chaque technique utilisée seule. Cependant, dans ce cas-là, les spectres Raman comptent cinq fois plus de variables que les données VISIR ; comme discuté précédemment, l'algorithme est alors biaisé statistiquement en faveur des variables Raman, bien qu'elles

soient moins efficaces pour le problème de classification considéré ici. Les modèles obtenus à partir des données VISIR-Raman accordent une importance significativement plus importante aux données VISIR qu'aux données Raman, mais malgré cela, le biais statistique ne permet pas à l'algorithme de choisir systématiquement la variable la plus efficace – généralement une variable VISIR; quand l'algorithme n'a pas la possibilité de choisir une variable VISIR, les performances diminuent.

Enfin, quand on combine les données LIBS, VISIR et Raman, les performances sont meilleures qu'en VISIR-Raman, car un plus grand pourcentage de variables est efficace pour la classification; mais le taux de succès est inférieur à ceux obtenus avec les données LIBS ou VISIR seules, car les variables Raman introduisent du bruit dans le modèle.

Je ne montre pas les graphiques d'importance de variables de ces différents modèles, mais leur observation est cohérente avec les conclusions tirées ci-dessus.

En ce qui concerne les modèles construits à partir d'une seule technique, les importances des données Raman IMPMC sont les plus bruitées, indiquant que le modèle ne trouve pas toujours de variable vraiment efficace pour séparer les classes. Pour les deux jeux de données Raman, le mode  $\nu_1$  des carbonates n'est que peu utilisé; le mode identifié comme le plus important est le mode  $L$  de l'ion carbonate. Dans les cas des données IMPMC, le mode  $\nu_4$  a également une importance significative.

Dans les modèles fusionnés, les importances des variables Raman, même pour les données LGL, sont très bruitées; aucune signature ne ressort particulièrement du bruit, même pas les modes Raman utilisés dans les modèles basés sur le Raman seul (particulièrement le mode  $L$  de l'ion carbonate). Par opposition, on note qu'en première approximation, les VI LIBS sont comparables dans les différents modèles. Pour le VISIR, l'association avec la LIBS semble "débruiter" l'importance des variables, permettant au modèle de se concentrer sur les variables les plus utiles: principalement les modes des carbonates à 2.3 et 2.5 microns.

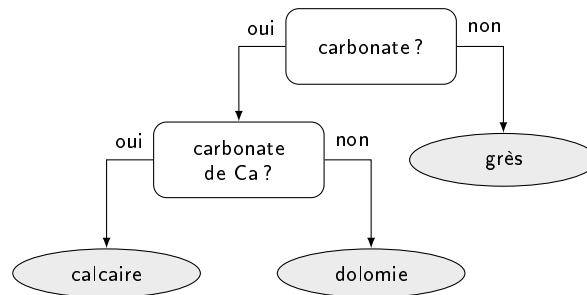
#### Conclusion & perspectives

Globalement, on voit donc que les forêts aléatoires permettent de construire des modèles de classification efficaces à partir de données combinées par fusion bas niveau. Dans ce cas, on voit aussi que les données Raman ne contribuent pas efficacement à la classification des données; en revanche, combiner les données LIBS et VISIR permet de tirer parti de leur complémentarité et de renforcer les performances de classification.

Dans les graphiques d'importance de variables, les variables corrélées aux différentes classes sont mélangées; quand on obtient des modèles utilisant plus de 60 % des variables comme les modèles construits à partir des données LIBS ou VISIR présentés en Table 3.7, il devient difficile d'identifier rapidement les variables utilisées et les signatures correspondantes. De plus, on a noté que la distribution déséquilibrée des classes de notre jeu de données donne lieu à une structure d'arbre différente de ce que ferait un analyste, qui séparerait d'abord les grès des carbonates, avant d'identifier la nature exacte des carbonates. Enfin, l'efficacité respective des différentes techniques dépend probablement du problème considéré et des classes à identifier. Pour s'approcher du processus de décision d'un analyste et identifier les variables utilisées dans ce cas là, on travaille dans la suite avec des modèles hiérarchiques et des questions binaires: on impose la structure globale du modèle et on entraîne des modèles spécifiques pour des problèmes de classification binaires.

### 3.3.6 Modèles hiérarchiques et questions binaires

Dans la suite, on teste une approche hiérarchique ; on impose la structure globale du processus de classification, selon l'arbre de décision suivant :



Pour chaque nœud de décision de cet arbre, on entraîne ensuite une forêt aléatoire pour répondre à la question posée. Les problèmes de classification traités à l'aide des forêts aléatoires sont alors binaires : on sépare la classe d'intérêt du reste – au premier nœud, les carbonates des grès, au deuxième nœud, les calcaires des dolomies.

En travaillant avec des modèles de classification binaires, on s'attend à utiliser deux types de variables : celles qui permettent d'identifier la classe d'intérêt, et celles qui permettent d'éliminer le reste. Le premier groupe contient des variables représentatives de la classe d'intérêt, le deuxième groupe caractérise les échantillons du jeu de données n'appartenant pas à la classe d'intérêt : ces deux groupes de variables sont donc porteurs d'informations différentes. Cependant, du point de vue des importances Gini ou de permutation telles qu'utilisées jusqu'ici, ces deux groupes sont indiscernables ; toutes ces variables participent à la résolution du problème de classification, et c'est tout ce qu'indiquent ces critères d'importance de variables. On propose un critère d'importance Gini modifié, permettant d'identifier directement les variables associées à la classe d'intérêt parmi les variables utilisées dans une forêt aléatoire répondant à une question binaire.

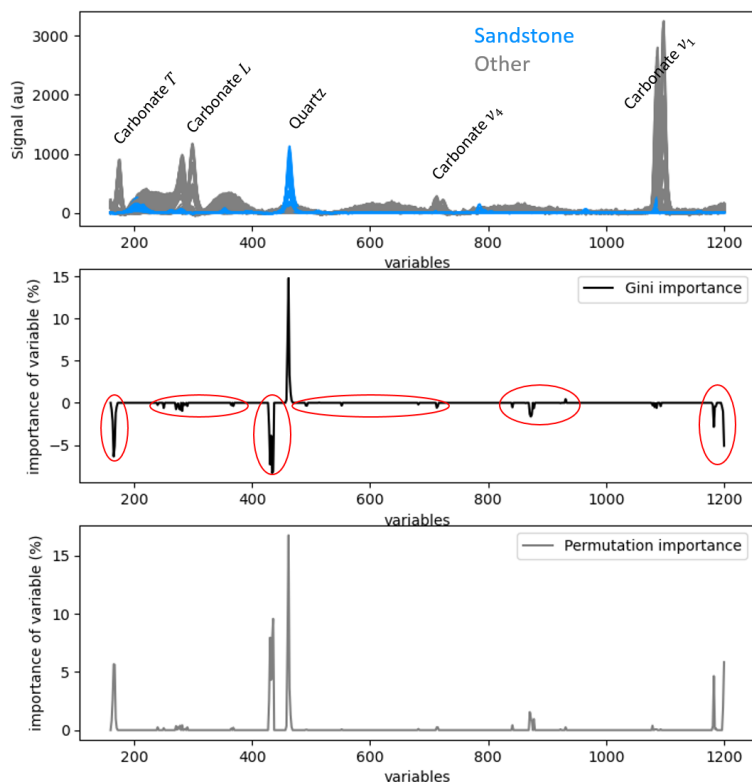
#### 3.3.6.1 Modification de l'importance Gini des variables pour des questions binaires

Pour permettre l'identification des signatures associées à la classe d'intérêt, on introduit une petite modification dans la définition de l'importance Gini des variables.

On rappelle que pour calculer l'importance Gini des variables, on incrémente, pour chaque nœud de décision, l'importance Gini de la variable utilisée dans le nœud du gain d'information correspondant. Avec cette technique, on ne sait pas à quelle classe est corrélée la variable correspondante. Il suffit pourtant – lorsqu'on travaille avec des signaux d'intensité positive – de regarder la classe majoritaire dans le jeu de données *enfant gauche*, correspondant aux spectres vérifiant l'hypothèse "le signal pour la variable choisie est supérieur au seuil". Dans la suite, si la majorité des spectres de la classe d'intérêt est envoyé dans le jeu de données *enfant gauche*, l'importance Gini de la variable utilisée est incrémentée du gain d'information, comme précédemment ; sinon, l'importance Gini de la variable utilisée sera incrémentée de l'opposé du gain d'information, donnant une importance Gini négative pour cette variable. On peut ainsi distinguer les variables permettant de sélectionner directement les spectres de la classe d'intérêt – importance Gini positive – des variables permettant d'éliminer des spectres n'appartenant pas à cette classe d'intérêt – importance Gini négative.

On propose une illustration en Figure 3.35 : on cherche à identifier les spectres micro-Raman (LGL, après soustraction du continuum) correspondant aux échantillons de grès parmi les échantillons LGL.

La forêt contient 200 arbres de décision. On voit que le modèle utilise le mode Raman du quartz vers  $466\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que les modes  $L$  et  $T$  des carbonates; le reste des variables utilisées correspond au continuum, et en particulier des artefacts liés à une correction imparfaite de ce continuum. L'ensemble de ces variables possède une importance de permutation positive, indiquant qu'elles sont efficaces pour la classification des spectres OOB, et pas seulement pour les spectres de la base de données d'apprentissage. Si on observe maintenant l'importance Gini, calculée avec la méthode décrite ci-dessus, on observe que la majorité des variables utilisées possède une importance Gini négative; cela signifie que, dans les nœuds de décision qui utilisent ces variables, les spectres de grès ont des intensités inférieures aux seuils utilisés, et sont donc envoyés dans le jeu de données *enfant droit*. Les seules variables possédant une importance Gini positive correspondent au mode du quartz; dans ce cas, les spectres de grès présentent une intensité supérieure au seuil pour ces variables : ces variables sont caractéristiques des spectres de grès.



**Figure 3.35** – Exemple de forêt aléatoire pour un problème de classification binaire : l'identification des grès parmi les échantillons LGL à partir des spectres Raman LGL, et importance des variables. En haut, les spectres de la base de données d'apprentissage : en bleu les grès, en gris, les autres. Au milieu, l'importance Gini des variables, calculée avec notre critère modifié; les ellipses rouges indiquent les variables possédant une importance Gini négative. En bas, l'importance de permutation des variables.

Notons que cette méthode ne fonctionne que pour des signatures d'intensité positive, puisqu'on suppose qu'une intensité supérieure au seuil indique la présence d'une signature d'intérêt. Ce n'est donc pas applicable aux dérivées qu'on utilisait pour les spectres VISIR dans la partie précédente. Pour les modèles basés sur les données VISIR, on ne regardera donc que les performances globales.

### 3.3.6.2 Application aux données CRAPS LIBS et Raman

On applique maintenant cette stratégie d'analyse à des données multi-techniques. Ayant noté précédemment les limites de notre jeu de données Raman acquis à l'ICMCB, en termes de dimensions et d'intensité de signal Raman dans les spectres, on travaille ici avec les spectres micro-Raman. En les combinant aux données LIBS, on peut travailler avec une base de données d'apprentissage relativement

conséquente, et ainsi renforcer le processus d'apprentissage automatique.

**Correction d'un biais** – En travaillant avec des questions binaires, la distribution des classes peut être encore plus déséquilibrée que précédemment, en particulier quand on considère les grès d'un côté (7 échantillons, Table 3.4), et l'ensemble des carbonates de l'autre (36 échantillons, Table 3.4). Dans ce cas là, on observe que le critère de distance normalisée, présenté en section 3.3.3.2 et utilisé par la suite, favorise les signatures correspondant à la classe sous-représentée, car le facteur de normalisation est sensible à la distribution des valeurs atteintes par la variable utilisée.

Pour que le choix des questions ne soit pas trop influencé par la représentation relative des différentes classes, on implémente une nouvelle option de choix : on tire aléatoirement une question parmi l'ensemble de questions générant le gain d'information maximal.

**Modèles binaires à partir des données LIBS + Raman** – On observe maintenant des modèles entraînés pour répondre aux problèmes de classification binaires identifiés ci-dessus : 1) "grès ou carbonate?" et 2) "carbonate de calcium ou non?". Pour chacun de ces problèmes, on entraîne une forêt aléatoire à partir des données LIBS (toutes les variables) et Raman (données LGL) fusionnées; on travaille donc avec 180 spectres, et on entraîne 1000 arbres de décision par forêt, en tirant 1 % des variables à chaque nœud de décision. Les performances des modèles résultant sont présentées en Table 3.8; l'importance des variables est présentée en Figure 3.36.

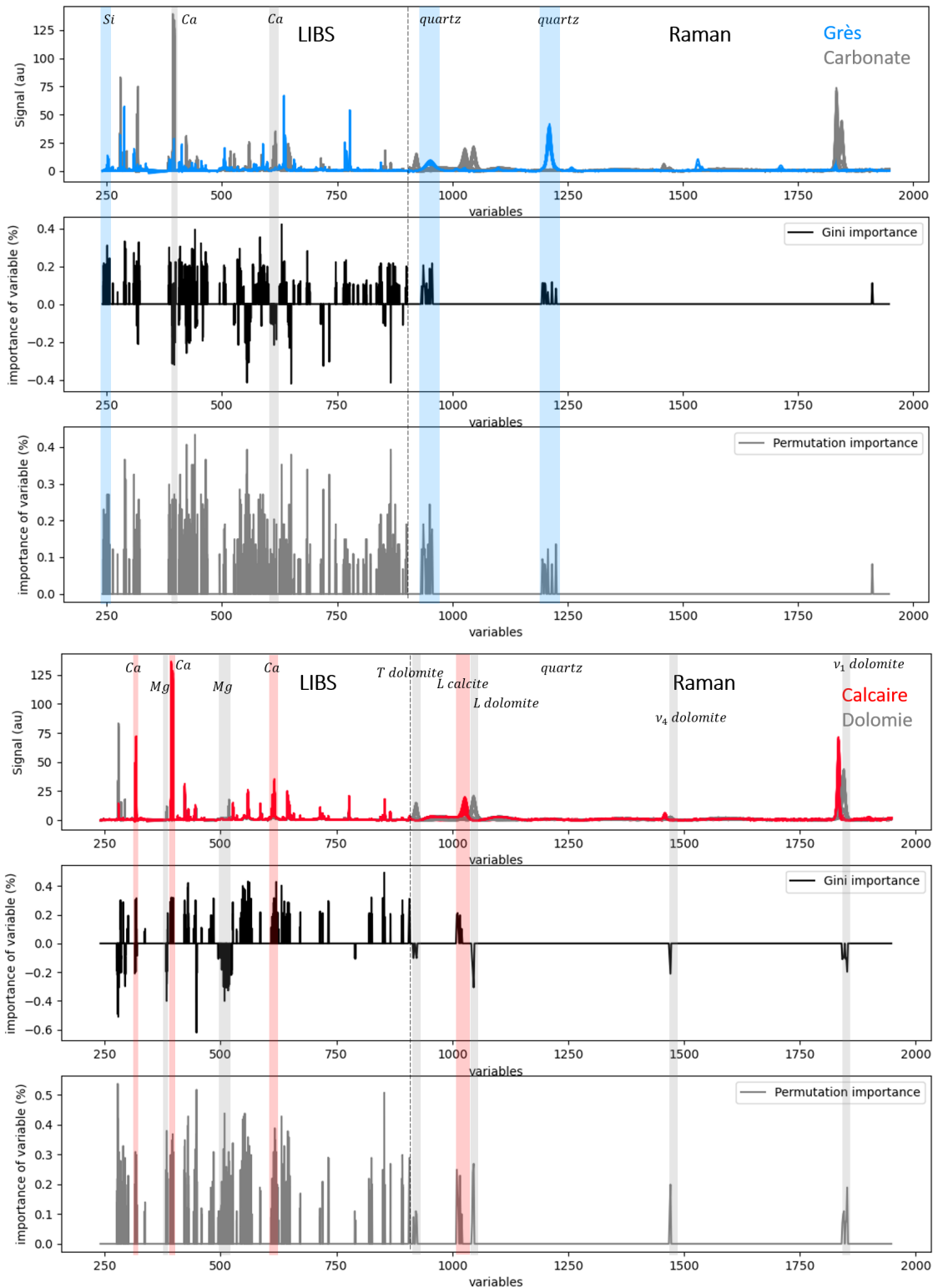
	Grès ou carbonate ?	Calcaire ou dolomie ?
Distribution classes	24 vs. 156	120 vs. 36
Taux de succès OOB	99.3 %	98.9 %
N feuilles	2.0	2.0
Variables utilisées	8.97 %	5.65 %
PVI LIBS	97.9 %	97.0 %

**Table 3.8** – Caractéristiques des forêts aléatoires, de 1000 arbres, entraînées à partir de 180 spectres LIBS + Raman (LGL, moyenne de 50 spectres) fusionnés; pour chaque nœud on choisit la question parmi 1% des variables tirées aléatoirement. PVI LIBS indique le pourcentage de l'importance de permutation porté par des variables LIBS.

On observe que les deux modèles présentent des bonnes performances de classification sur les données OOB (Table 3.8). De plus, le nombre moyen de feuilles par arbre est de 2.0 pour les deux modèles, et aucune variable ne présente une importance de permutation négative, indiquant que les variables utilisées dans ces modèles sont efficaces pour la classification *in bag* comme *out-of-bag*. On observe également que la grande majorité de l'importance en permutation est portée par les variables LIBS, mais considérant qu'elles sont plus de 10 fois plus nombreuses que les variables Raman, on ne peut pas exclure que cette différence soit principalement liée à un effet statistique.

Pour le modèle visant à séparer les grès des carbonates, la majorité des variables utilisées a une importance Gini positive, indiquant qu'elles sont associées aux grès (Figure 3.36, en haut). Dans les spectres LIBS, il s'agit principalement de variables correspondant aux raies du Si; en Raman, il s'agit des deux modes du quartz. En LIBS, des variables correspondant à des raies du Ca sont également utilisées, et présentent alors une importance Gini négative, car ce signal est observé dans les carbonates. Aucune variable Raman associée aux carbonates n'est utilisée dans ce modèle.

Pour le second modèle (Figure 3.36, en bas), les raies LIBS d'émission du Mg sont associées aux modes Raman de la dolomite avec une importance Gini négative; on observe que les quatre modes Raman de



**Figure 3.36** – Forêts aléatoires de classification binaire : en haut, grès ou carbonate ? en bas, calcaire ou dolomie ? Pour chaque problème binaire, les forêts contiennent 1000 arbres, entraînés à partir de 180 spectres LIBS + Raman (LGL, moyenne de 50 spectres) fusionnés ; pour chaque nœud on choisit la question parmi 1% des variables tirées aléatoirement.

la dolomite sont utilisés dans ce modèle. En positif, on observe les raies d'émission du Ca, associées au mode  $L$  de la calcite.

### 3.3.6.3 Discussion sur les modèles hiérarchiques et les problèmes binaires

On observe donc de bonnes performances de classification pour les modèles répondant aux problèmes binaires identifiés dans notre modèle hiérarchique global. La modification apportée à la définition de l'importance Gini des variables permet de plus de séparer les variables correspondant aux deux groupes considérés pour chaque modèle binaire : la classe d'intérêt et le reste. On peut ainsi identifier des variables corrélées dans les données multi-techniques, et cela facilite légèrement la lecture des graphiques d'importance de variables. On note toutefois que les importances des variables LIBS restent difficiles à lire. En effet, l'analyste s'appuie généralement sur la forme des raies, associée à leur position, pour analyser rapidement un spectre LIBS ; ce n'est pas faisable pour les diagrammes d'importance des variables, et seule l'observation précise des longueurs d'onde des variables utilisées permet d'identifier les contributions des différentes raies d'émission.

La structure hiérarchique utilisée ici requiert une implication importante de l'analyste dans la définition du processus de décision, qui s'appuie sur une idée *a priori* de l'information contenue dans les données. Comme discuté précédemment pour les modèles supervisés vs non supervisés, cela permet d'extraire plus efficacement l'information recherchée spécifiquement, en introduisant cependant le risque de biaiser, d'observer partiellement les données, de passer à côté d'une autre information qu'on n'avait pas pensé à chercher. Pour cette raison, cette stratégie – y compris l'utilisation de l'index Gini modifié – est recommandée principalement pour observer les données, se familiariser avec les signatures d'intérêt et étudier les corrélations entre différentes techniques. Pour une approche moins biaisée, on recommande cependant de favoriser les modifications d'algorithme suggérées dans cette partie – en particulier le tirage de  $x\%$  des variables par technique, et la pondération des importances des spectres pour corriger la sur-représentation d'une classe –, qui devraient permettre de laisser les données, et pas les attentes de l'analyste, guider l'algorithme dans la construction des modèles.

Les forêts aléatoires entraînées pour répondre aux problèmes binaires décrits dans cette partie sont constituées d'arbres de décision ne contenant que deux feuilles, c'est-à-dire un seul nœud de décision par arbre. Notons que ce n'est donc pas le cadre d'application le plus intéressant pour la fusion de données puisque chaque arbre de décision ne peut alors s'appuyer que sur une seule technique ; les techniques sont donc utilisées de façon parallèle, et les conclusions synthétisées à la fin, comme on le fait quand on construit des modèles séparés pour les différentes techniques. La seule différence avec le fait de construire deux modèles séparés pour les deux techniques réside dans le fait qu'on laisse ici l'algorithme déterminer le poids à accorder à chacune des techniques, suivant le nombre et l'efficacité des variables.

## 3.4 Discussion & perspectives

On a dressé un bilan des efforts passés et en cours pour l'analyse des données LIBS, Raman et VISIR acquises avec SuperCam. De nombreux outils et stratégies ont été développés et permettent à l'ensemble de l'équipe scientifique de SuperCam d'utiliser la richesse des données multi-techniques pour caractériser les cibles analysées sur Mars. On a construit des modèles de classification à partir de forêts aléatoires, en utilisant des données mono- ou multi-techniques.

On revient sur quelques observations présentées dans ce chapitre, leurs possibles implications pour SuperCam, et des perspectives d'investigations futures.

**L'utilisation des données MOC, quantification des mineurs et futurs paramètres spectraux VISIR**

– Considérant la complexité des données spectrales multi-techniques considérées ici, il est fondamental de multiplier les manières d'observer et de traiter les spectres, pour limiter les risques de biais, et ne pas passer à côté d'informations importantes. À mon avis, c'est là que réside le risque principal lié à l'usage des données MOC, mais aussi possiblement des paramètres spectraux VISIR dans le futur, au delà même des incertitudes de ces outils. Avec de tels outils, on peut se contenter de regarder les valeurs de composition et oublier de revenir aux spectres pour vérifier l'applicabilité des modèles aux données en question. Dès que la qualité du *focus* est moindre, que la distance de la cible augmente ou que la composition échantillonnée est hors norme, la qualité de la MOC ou des paramètres spectraux peut chuter, et l'on ne s'en aperçoit souvent qu'en analysant les spectres. Il faut alors traiter ces spectres séparément, à la main. En parallèle, une procédure de filtrage automatique des spectres, pour identifier et exclure les données anormales, permettrait de réduire le risque d'appliquer les modèles de quantification – en particulier, mais tout modèle supervisé en général – à des données trop différentes des données utilisées pour l'apprentissage.

**Les analyses LIBS tir à tir** – Les évolutions des spectres LIBS au cours de l'ablation d'un matériau par des tirs laser successifs représentent un outil d'analyse très précieux pour caractériser l'homogénéité d'une cible à l'échelle sub-millimétrique. Cependant, des variations de composition au cours de la série ne sont pas les seules à pouvoir affecter les émissions du plasma. Pour renforcer les interprétations de variations de composition chimique dans les séries tir à tir, il serait intéressant de caractériser les effets physiques de l'ablation et leur influence sur les spectres; il faudrait également s'intéresser au choix approprié de normalisation des spectres pour ce genre d'observations; enfin, une étude systématique des performances de la MOC pour la quantification à partir de spectres tir à tir serait bénéfique.

**La dérivation des spectres** – Pour l'analyse des spectres VISIR acquis à l'IPAG, on a vu que la dérivation permet de séparer les signatures d'intérêt, et de réduire la contribution du niveau de réflectance, et facilite ainsi le traitement statistique et l'interprétation. Peut-être que cette stratégie pourrait être employée pour les spectres IR acquis avec SuperCam, par exemple pour essayer de séparer des bandes d'absorption partiellement superposées, comme les bandes des phyllosilicates et des carbonates vers 2.3  $\mu\text{m}$ . Cependant, il faudrait probablement travailler avec des spectres débruités, et la procédure de débruitage peut être sensible quand on s'intéresse à des faibles signatures.

De plus, des études utilisent la dérivation de spectres Raman, notamment pour s'affranchir du continuum. Dans le cas des spectres Raman de SuperCam, je pense que ça n'apporterait pas grand chose car i) le continuum n'est pas un problème dans les spectres SuperCam; ii) la dérivation est très sensible au bruit, et l'amplifie; les spectres SuperCam étant déjà très bruités, ça ne paraît pas judicieux.

Enfin, je n'ai pas identifié d'étude utilisant des spectres LIBS dérivés. Je me demande cependant si observer localement la dérivée d'un spectre LIBS ne pourrait pas aider à séparer des raies d'émission superposées. En particulier, peut-être que dériver les spectres sur une petite gamme spectrale autour de la raie  $H\alpha$  permettrait de décomposer plus facilement les contributions du Fe, du C, etc., qui compliquent souvent la caractérisation du signal d'hydrogène dans les spectres LIBS [ex. RAPIN et al. 2017a].

**Le challenge du Raman à distance** – Comme dans les données SuperCam, on a observé dans les données Raman acquises à l'IMPIC que le signal Raman obtenu à distance, avec un nombre de tirs limité, est souvent faible, proche du niveau du bruit. Dans le cas des échantillons LGL, les calcaires et les grès de notre base de données sont composés quasiment exclusivement de carbonates, et pourtant,



les modes Raman dans les spectres sont souvent faibles, et parfois même indétectables. Cela doit être pris en compte dans l'interprétation des données martiennes : une absence de détection en Raman – surtout avec quelques centaines de tirs laser – ne signifie pas absence de la phase minérale, loin de là. Par comparaison, les spectres obtenus sur les cristaux de carbonates de composition variable (section B.3.2) – comme sur les échantillons LGL présentant des gros cristaux – sont de très bonne qualité. On en déduit que la texture et la taille des grains des échantillons analysés est particulièrement critique avec le Raman de SuperCam. Il est très efficace pour l'analyse de gros cristaux, de veines, etc. ; les performances sur des textures sédimentaires à petits grains sont beaucoup plus limitées.

De plus, dans les données de laboratoire comme dans les données SuperCam, les spectres Raman présentent une contribution i) de largeur spectrale significative ; ii) d'intensité variable ; iii) ne portant pas d'information minéralogique d'intérêt, qui complique l'extraction du signal Raman. Dans le cas des spectres SuperCam, il s'agit de la signature de la fibre optique ; pour les échantillons LGL, c'est le continuum. Dans les deux cas, une simple soustraction ne permet pas de corriger cette contribution de manière satisfaisante, car on observe alors une amplitude du bruit supérieure dans les spectres corrigés par rapport aux spectres ne présentant pas cette signature. Si l'on trouve une bonne façon de gérer ce continuum dans les données de laboratoire, cela pourrait faciliter le traitement de la fibre optique dans les données SuperCam.

**La combinaison de données multi-techniques et la fusion de données** – Cette étude a fait l'objet de plusieurs communications dans des conférences : aux congrès de l'AGU 2020 et 2021, à la Réunion des Sciences de la Terre à Lyon en 2021, à l'EMSLIBS à Gijon en 2021 – où j'ai reçu un prix de *Spectrochimica Acta* pour la meilleure présentation étudiante – et un oral invité à SciX en 2022. Malgré cela, elle n'a pas donné lieu à une publication. En effet, le bilan de cette étude tient plus de points de méthodes et de discussion que de résultats ou de conclusions.

Comme pour de précédentes études dédiées à la fusion de données et son application à la combinaison des techniques LIBS, Raman et VISIR, l'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre était d'identifier des stratégies d'analyse permettant de tirer parti de la richesse et la complémentarité des données multi-techniques. Comme les études précédentes, je me suis heurtée à un certain nombre de difficultés qui limitent significativement le champ d'application des modèles générés dans cette étude.

Un des défis principaux repose sur la base de données multi-technique. On a discuté en section 3.1.4 des difficultés liées à la constitution d'une base de données d'apprentissage suffisamment représentative pour entraîner des modèles de quantification à partir des données LIBS, pour prendre en compte les nombreux paramètres pouvant affecter les spectres LIBS. Pour constituer une base de données multi-techniques, le défi est plus grand encore, car les paramètres à prendre en compte sont plus nombreux, mais surtout, les contraintes pour une base de données idéale pour chaque technique ne sont pas forcément compatibles. Ainsi, en Raman et VISIR, ça ne présente qu'un intérêt limité d'acquérir des données sur des mono-cristaux, et il n'est pas recommandé de travailler avec des pastilles. C'est pourtant la meilleure façon de contrôler la composition de la matière sondée en LIBS. Dans cette étude, on a essayé d'utiliser des échantillons de roches naturelles, mais nos échantillons présentent des hétérogénéités qui limitent les possibilités d'apprentissage automatique car elles donnent lieu à des spectres mal étiquetés. En plus de cela, et comme les autres études sur le sujet, ma base de données multi-technique repose sur un jeu de standards extrêmement restreint, centré sur l'étude d'une phase minérale d'intérêt ; les modèles n'apprennent donc qu'à différencier un nombre limité de minéraux, ou des différences de composition pour une phase minérale. Pour utiliser ce genre de modèles sur Mars, il faudrait avoir préalablement trié les spectres, pour n'appliquer ces modèles qu'aux spectres correspondant à une des phases que le modèle

sait gérer ; le gros du travail est donc à faire avant d'utiliser le modèle, dont l'intérêt est alors discutable. On verra dans le chapitre 4 que, dans le cas des carbonates, l'identification de ces phases dans les données de SuperCam représente le véritable défi, et c'est plutôt ce genre de problème qu'il faudrait essayer de résoudre grâce à la combinaison des techniques.

Par conséquent, l'utilisation de méthodes supervisées pour des données multi-techniques acquises sur Mars ne semble pas être la solution idéale, car le risque de biais et de sur-interprétation des données est plus grand encore que pour une technique seule. Cela ne signifie pas que des modèles supervisés à partir de données de laboratoire sont à abandonner complètement. Ils permettent de tester des stratégies de pré-traitement ou de combinaison des données, et leur analyse permet d'explorer différentes options d'analyse, et d'identifier des risques de biais auxquels il faudra prêter attention en passant à l'analyse des données martiennes. Dans ce cadre, il semble que les efforts de constitution de base de données multi-techniques mériteraient d'être poursuivis. Je pense qu'une piste intéressante serait de s'appuyer sur la base de données PTAL, d'y ajouter des analyses Raman avec un instrument comparable à SuperCam, et de tirer ainsi parti de la diversité des échantillons de roches analysés en LIBS, micro-Raman et VISIR dans le cadre de ce projet. Compte tenu de l'hétérogénéité des échantillons, et du fait que les analyses multi-techniques ne sont pas co-localisées, cette base de données pourrait constituer l'outil idéal pour développer des stratégies de fusion de données à l'échelle de la cible, en combinant l'ensemble des données acquises avec chaque technique en une matrice de spectres avant la fusion.



# APPLICATION À L'ANALYSE DES DONNÉES MARTIENNES DE SUPERCAM

---

## Contenu

---

4.1	Fond continu dans les spectres Raman acquis sur Mars avec SuperCam . . . . .	178
4.1.1	Identification des spectres présentant un fond continu par ICA . . . . .	178
4.1.2	Caractérisation des cibles correspondantes . . . . .	180
4.1.3	Durée de vie du signal . . . . .	184
4.1.4	Synthèse et discussion . . . . .	184
4.1.5	Conclusion & Perspectives . . . . .	186
4.2	Recherche de carbonates avec SuperCam dans le cratère Jezero . . . . .	187
4.2.1	Les carbonates martiens . . . . .	188
4.2.2	Comment détecter les carbonates avec SuperCam? . . . . .	189
4.2.3	Validation de la méthode à l'aide des cibles de calibration . . . . .	194
4.2.4	Caractérisation des carbonates dans le fond du cratère . . . . .	196
4.2.5	Discussion sur la méthode & perspectives . . . . .	215
4.3	Conclusions & Perspectives . . . . .	219

---

Les efforts présentés dans les chapitres précédents ont mis en évidence la complexité des données multi-techniques acquises par SuperCam, ainsi que les intérêts, mais aussi certaines limites que présentent les analyses numériques, appliquées à ces données. On s'intéresse ici à l'application de ces différents éléments aux données martiennes, et en particulier à deux études spécifiques.

Dans un premier temps, on s'intéresse à la question du fond continu dans les spectres Raman acquis sur Mars; on a vu que différents processus physiques peuvent générer ce genre de signaux et que la résolution temporelle ne permet pas toujours de les exclure des observations de SuperCam (section 2.3). On étudie donc la présence de fond continu, dans les observations Raman effectuées sur Mars avec SuperCam (étude préliminaire, section 4.1).

La deuxième problématique étudiée ici tend à mettre les analyses SuperCam au service des investigations géologiques portées par le projet Mars 2020; en particulier, on caractérise les carbonates dans les unités explorées par Perseverance, en utilisant la combinaison des techniques d'analyses mises en œuvre par SuperCam (section 4.2).

Ces deux sujets ont donné lieu à des travaux en collaboration avec plusieurs collègues, au sein de l'équipe SuperCam pour les carbonates, et également avec des membres de l'équipe scientifique de SHER-LOC pour le continuum.

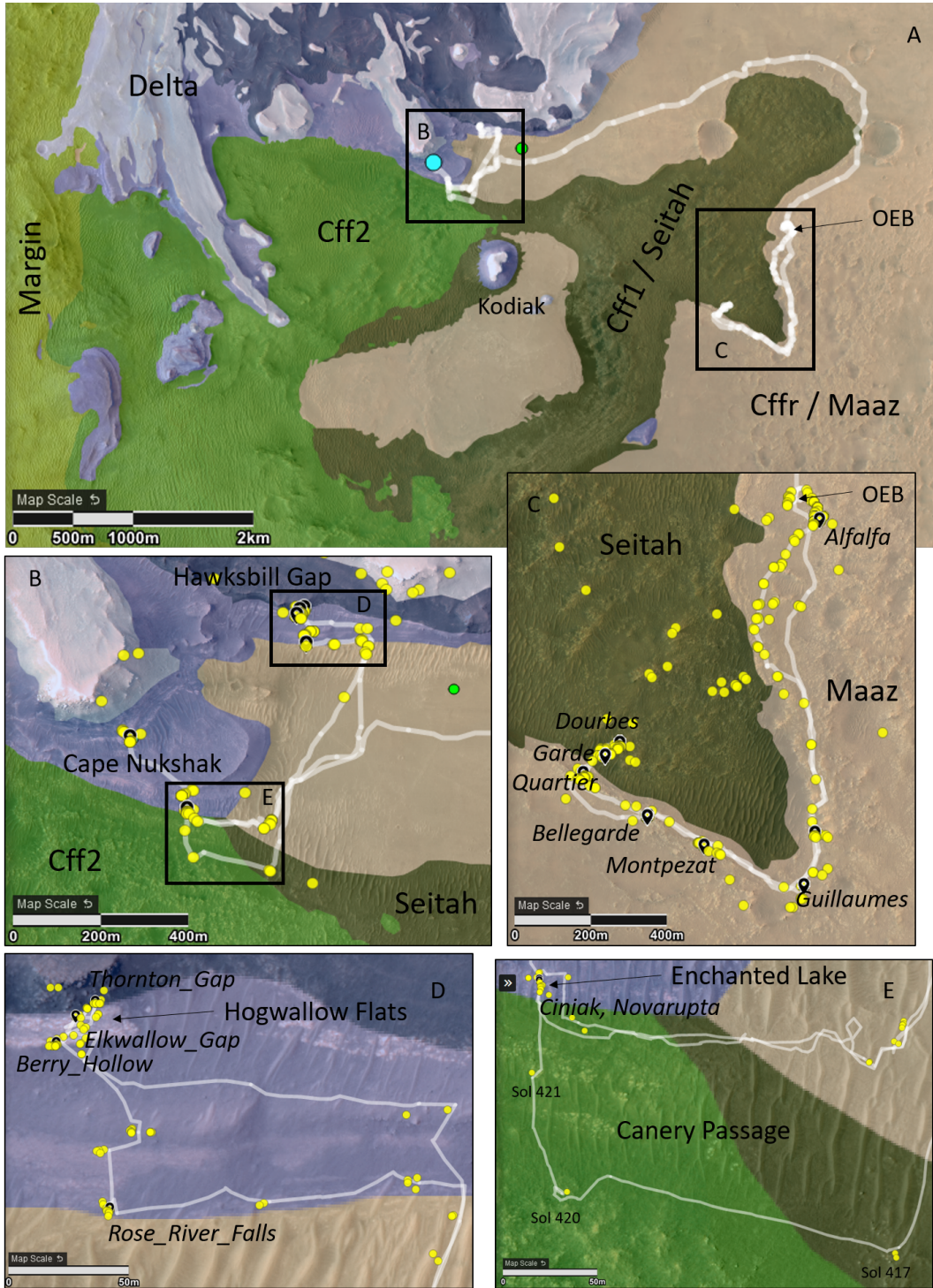
### Contexte géologique : rappels et compléments

J'ai présenté brièvement, en section 1.2.5, le déroulement des 600 premiers sols de la mission, les deux premières campagnes scientifiques – pour l'exploration du fond du cratère, puis du front du delta –, les principales unités explorées et un aperçu des premiers résultats. Je rappelle ici quelques noms et caractéristiques clés, utiles pour ce chapitre. La route correspondante, les *patches* abrasés au cours de cette période ainsi que les cibles analysées avec SuperCam sont représentés en Figure 4.1.

La première campagne scientifique, jusqu'au sol 420, était dédiée à l'étude du fond du cratère : en particulier deux unités principales, appelées Maaz et Seitah (Figure 4.1C). Ces deux unités se distinguent par leurs compositions chimiques, minéralogies, par les textures des roches et les morphologies des membres géologiques qu'elles contiennent [ex. BEYSSAC et al. soumis; FARLEY et al. 2022; HORGAN et al. sub. NUNEZ sub. UDRY et al. 2022; WIENS et al. 2022]. Elles ont cependant toutes deux été interprétées comme ignées d'origine : issues de multiples coulées de lave dans le cas de Maaz et cumulat à olivine pour Seitah. Notons que, à l'intérieur de Seitah, on a identifié un membre géologique particulier, appelé Content, pour la première cible de ce type analysée au cours de la mission (sol 239). Contrairement aux roches caractéristiques de Seitah, présentant des assemblages compacts de grains millimétriques riches en olivine, le membre Content est caractérisé par une texture à trous et une composition comparable à celle de Maaz (en particulier, pauvres en Mg), bien que ces roches se trouvent dans Seitah [WIENS et al. 2022].

À l'issue de la *drive campaign* qui a permis au *rover* de contourner Seitah par le Nord en environ un mois, Perseverance a effectué une boucle entre Kodiak et le front du delta, dans la région de *Canery Passage* (Figure 4.1E). On y a étudié le contact entre les unités ignées du fond du cratère et les roches sédimentaires du front du delta. En particulier, on a observé des roches similaires à Seitah, en termes de texture, de minéralogie et de composition entre les sols 417 et 420 [BEYSSAC et al. soumis], et les premières roches sédimentaires à *Enchanted Lake* à partir du sol 422. Entre les deux, on a analysé une seule cible avec SuperCam, appelée King\_Salmon (sol 421), et on a montré que cette cible correspond à du matériel de Seitah plus altéré.

Perseverance a ensuite exploré le front du delta dans deux régions : *Cape Nukshak* et *Hawksbill Gap* (Figure 4.1B, zooms en D et E, respectivement).



**Figure 4.1** – Portion de la carte géologique de Jezero [STACK et al. 2020]. Le chemin parcouru par Perseverance depuis l’atterrissage au site Octavia E. Butler (OEB sur la carte) est représenté en blanc ; les points bleu et vert indiquent les positions du rover et d’Ingenuity au sol 624. Au cours de la mission Mars 2020, l’unité cartographiée comme *Crater floor - fractured rough* (cffr) a été renommée Maaz ; Seitah correspond au *crater floor - fractured 2* (cff2). Les marqueurs noirs représentent les abrasions (noms des *patches* en italique) ; en jaune, les cibles SuperCam.

## 4.1 Fond continu dans les spectres Raman acquis sur Mars avec SuperCam

On a discuté dans la section 2.3 de certains défis liés à la spectroscopie Raman à distance, telle qu'effectuée sur Mars avec SuperCam, et en particulier de certains processus physiques et chimiques pouvant générer des fonds continus dans les spectres Raman, ce qui peut compliquer la détection et/ou la caractérisation des modes Raman. Ainsi, la présence de poussière sur la cible, des grains fins, des effets d'irradiation ou de luminescence minérale ou organique, peuvent donner lieu à des signaux continus dans les spectres Raman, qui peuvent compliquer les observations Raman, mais aussi possiblement fournir des informations complémentaires sur la cible. On a noté que ces signaux ne sont pas toujours faciles à caractériser, et en particulier, qu'il peut être compliqué d'identifier l'origine du continuum observé dans un spectre.

On s'intéresse ici à la présence de fond continu dans les spectres Raman de cibles martiennes; on tente de caractériser ce signal et les cibles qui le présentent pour en identifier l'origine.

Malgré les multiples processus physiques anticipés, pouvant donner lieu à un continuum dans les spectres Raman, on a noté avec intérêt que la grande majorité des cibles analysée sur Mars ne présente pas de tel continuum (partie 3.1.3.2). Ainsi, ce n'est que vers le sol 460, pendant l'exploration d'une zone appelée *Hogwallow Flats*, dans le front du delta (Figure 4.1D), que l'on a, pour la première fois, observé un continuum remarquable dans certains spectres Raman acquis avec SuperCam. Comme précédemment dans la mission, j'ai donc utilisé une analyse en composantes indépendantes (ICA) pour observer cette signature, son poids statistique dans le jeu de données, et identifier les cibles présentant ce signal (partie 4.1.1). J'ai ensuite cherché à caractériser ces cibles (partie 4.1.2), et le signal lui-même (partie 4.1.3), pour tenter de comprendre la nature de ce signal.

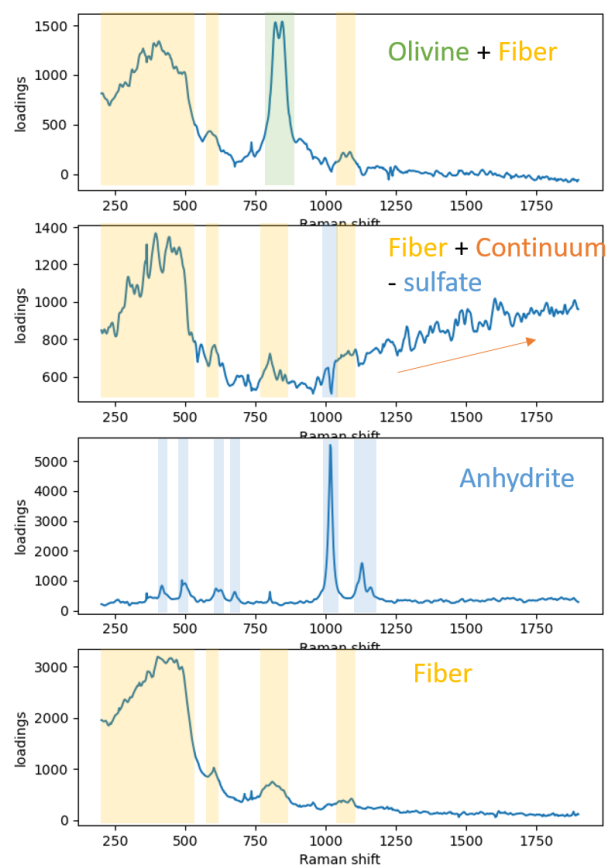
### 4.1.1 Identification des spectres présentant un fond continu par ICA

On utilise une analyse en composantes indépendantes sur les données Raman acquises jusqu'au sol 550, en utilisant la gamme spectrale  $120 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ . On travaille donc avec 442 spectres contenant chacune 3888 variables. Comme pour les analyses présentées en section 3.1.3.2, j'utilise la fonction *FastICA* du module *scikit-learn* dans Python. J'utilise ici quatre composantes; les *loadings* sont présentés en Figure 4.2, les scores en Figure 4.3.

Notons que j'ai effectué la même analyse en incluant les données Raman acquises avec SuperCam entre les sols 550 et 600, et les conclusions étant les mêmes, j'ai décidé de garder les figures générées préalablement pour les données acquises avant le sol 550.

En Figure 4.2, on observe les contributions de différentes signatures sur les composantes du modèle ICA :

- les *loadings* de la première composante (dont l'opposé est présenté en Figure 4.2, les signatures ont en fait un poids négatif), présentent les signatures de la fibre optique, et le doublet d'olivine;
- sur la deuxième composante, on observe une contribution de la fibre optique, ainsi qu'un continuum, en particulier à partir de  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ; on observe également une faible contribution négative d'un mode de sulfate vers  $1015 \text{ cm}^{-1}$ , qui permet probablement de compenser le score positif induit sur cette composante par la contribution intense, et plus large, d'un fort signal d'anhydrite.
- les *loadings* de la troisième composante correspondent à un très beau spectre Raman d'anhydrite (type II).
- la quatrième composante est dominée par la signature de la fibre optique.



**Figure 4.2** – *Loadings* correspondant aux quatre composantes d'un modèle ICA construit à partir des données Raman acquises avec SuperCam jusqu'au sol 550. On identifie en jaune les signatures correspondant à la fibre optique, en vert le doublet de l'olivine, en bleu les signatures de sulfate (en particulier de l'anhydrite) et en orange, le continuum.

On note que les composantes 1, 3 et 4, correspondant aux signatures de la fibre optique, d'anhydrite et d'olivine, sont très similaires à celles qu'on observe pour le modèle présenté en partie 3.1.3.2, et obtenu à l'aide des données Raman acquises avec SuperCam jusqu'au sol 479. La dernière composante, en revanche, n'était pas observée plus tôt dans la mission.

Du point de vue des scores (Figure 4.3), la première composante est dominée par les spectres acquis dans Seitah (en vert), ce qui est logique puisque c'est dans cette unité qu'on a observé une forte concentration d'olivine. On observe que les *patches* abrasés Quartier (dans Seitah), Alfalfa (dans Maaz) et Thornton\_Gap (dans le delta), ont les scores les plus élevés sur la quatrième composante, liée à la fibre optique ; il serait intéressant de comparer les caractéristiques de ces cibles, pour tenter d'identifier un facteur commun qui pourrait expliquer cette observation. La troisième composante, correspondant au spectre d'anhydrite, est importante dans trois cibles observées dans le delta : Reids\_Gap (sol 466), Dovel\_Mountain (sol 512) et Mill\_Prong (sol 517), ce qui est cohérent avec les observations présentées précédemment (partie 3.1.3.2, détails dans la partie B.2.1.2). Enfin, pour la composante qui nous intéresse particulièrement ici, on observe que quelques cibles, analysées dans le delta (points roses et violets), présentent un score particulièrement important sur la composante 2 : en particulier, Berry\_Hollow (sols 507 et 515) et Elkwallow\_Gap (sol 473), les deux *patches* abrasés dans l'unité d'Hogwallow Flats, mais aussi, dans une moindre mesure, Pignut\_Mountain (sol 463), Reids\_Gap (sol 466) et Lands\_Run (sol 533). Il est intéressant de noter que, les points présentant ce continuum ne sont pas des points isolés, mais correspondent à chaque fois à l'ensemble des points acquis sur une cible – ou un matériau spécifique



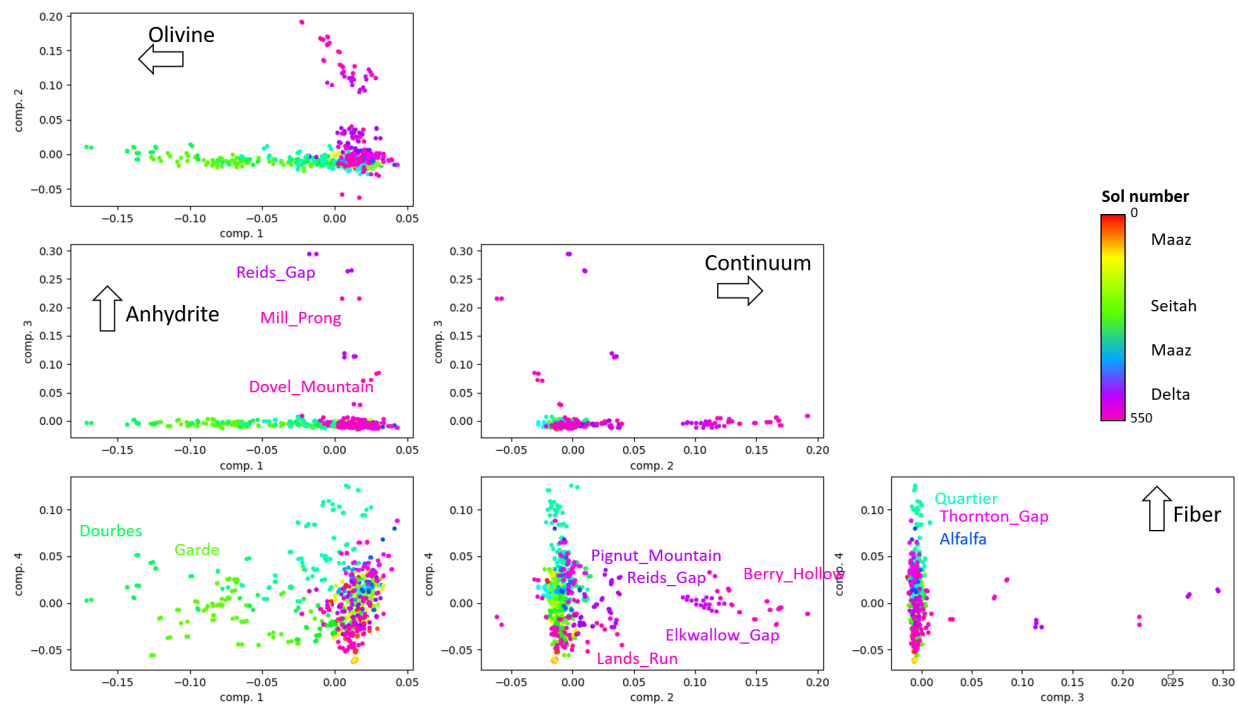


Figure 4.3 – Scores ICA des données Raman jusqu'au sol 550.

dans le cas de *rasters* échantillonnant à la fois la roche et une veine, ou du régolithe.

On cherche donc à identifier les caractéristiques de ces différentes cibles qui pourraient expliquer la présence de ce continuum, indépendamment du point d'analyse.

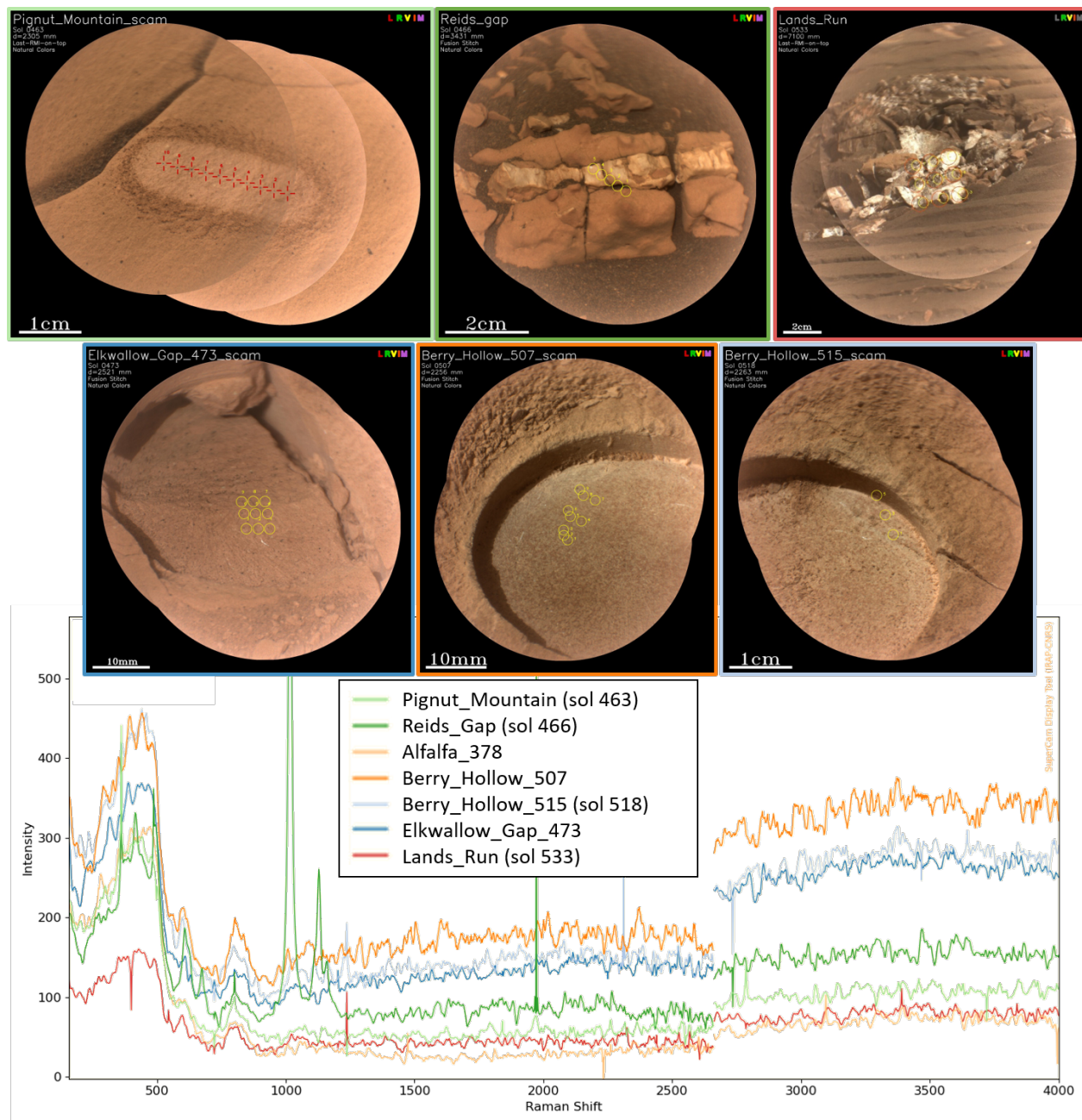
#### 4.1.2 Caractérisation des cibles correspondantes

On présente rapidement les cinq cibles pour lesquelles on observe un fond continu ; les analyses effectuées sur ces cibles sont résumées en Table 4.1 ; les RMI et spectres Raman de ces cibles sont en Figure 4.4, les spectres IR et compositions chimiques en Figure 4.5.

	Sol(s)	Distance (m)	LIBS	VISIR	Raman	PIXL	SHERLOC
Pignut_Mountain	463	2.3	10 points	10 points	10 points	✓	✓
Reids_Gap	466	3.4	5 points	5 points	5 points	x	x
Elkwallow_Gap	473	2.5	9 points	saturé	9 points	x	x
Berry_Hollow	505 - 518	2.3	14 points	14 points	12 points	✓	✓
Lands_Run	533	7.1	x	9 points	9 points	x	x

Table 4.1 – Synthèse des observations effectuées sur les cinq cibles présentant un continuum.

Pignut\_Mountain (sol 463) est une surface naturelle, sur laquelle un *raster* LIBS avec SuperCam a soufflé la poussière, permettant d'effectuer des analyses de proximité avec PIXL et SHERLOC. La cible Reids\_Gap (sol 466) présente ce qui semble être une veine de matériau clair de plusieurs millimètres d'épaisseur ; les analyses effectuées avec SuperCam ont révélé qu'il s'agit d'anhydrite ( $CaSO_4$ ), spécifiquement de type II, comme l'indiquent les multiples modes Raman observés dans ce spectre (spectre



**Figure 4.4** – Continuum dans les spectres Raman de Pignut\_Mountain (sol 463), Reids\_Gap (sol 466), Elkwallow\_Gap (sol ), Berry\_Hollow (sols 507 et 515) et Lands\_Run (sol 533), et RMIs correspondantes. Le spectre de Alfalfa sert de référence (*patch* abrasé dans Maaz, analysé au sol 378.). Pour chaque *raster*, on présente le spectre médian obtenu sur le *raster*.

présenté préalablement, en Figure 1.12 ; observations détaillées en partie B.2.1.2). Elkwallow\_Gap (sol 473) est un *patch*, dont le processus d'abrasion a entraîné la fracturation de l'affleurement. Suite à cela, la configuration de la cible ne permettait pas d'approcher suffisamment PIXL et SHERLOC pour effectuer des analyses de proximité. Une deuxième tentative d'abrasion a été effectuée, à Berry\_Hollow, couronnée cette fois-là de succès. Le *patch* de Berry\_Hollow a donc été analysé avec PIXL et SHERLOC, en plus de SuperCam et MastCam-Z, et une paire d'échantillons a été collectée pour MSR à proximité de ce *patch*. Enfin, l'analyse de Lands\_Run avait pour objectif de caractériser un matériau blanc, observé dans les traces de roues du *rover*. Cette cible se trouvait à plus de 7 mètres du *rover* ; il a donc été décidé de n'acquérir que des données VISIR et Raman, la LIBS étant plus difficile à interpréter à cette distance.

**Texture des cibles : principalement des grains très fins** – Une étude des RMIs, ainsi que des images WATSON – la caméra haute résolution de SHERLOC –, a révélé que les cibles Pignut\_Mountain, Elkwallow\_Gap et Berry\_Hollow présentent des grains parmi les plus fins observés au cours des 600 premiers sols de la mission. Les textures de Pignut\_Mountain et Berry\_Hollow ont ainsi été qualifiées de sables fins à très fins, avec une estimation de taille de grains de l'ordre de 50 microns en moyenne dans Berry\_Hollow et  $\sim 60$  microns dans Pignut\_Mountain par K. Williford à partir des images WATSON. Elkwallow\_Gap présente des grains légèrement plus gros, classés comme des sables fins.

Pour Reids\_Gap et Lands\_Run, on ne voit pas de grains apparents sur les images RMIs, soit à cause de la nature cristallisée de ces matériaux, soit pour une question de résolution. L'imagerie ne nous permet donc pas de caractériser la taille des grains de ces cibles. De plus, une rapide étude bibliographique a révélé que les veines d'anhydrite analysées sur Terre présentent une variété de textures, avec des cristaux de toutes les tailles. On ne peut donc pas pré-supposer de la taille des grains ou cristaux dans ce cas là.

**Données Raman** – Dans les spectres Raman de ces cibles, on observe peu de modes Raman : seulement l'anhydrite dans Reids\_Gap, et possiblement un faible mode de sulfate dans certains spectres de Berry\_Hollow et Lands\_Run.

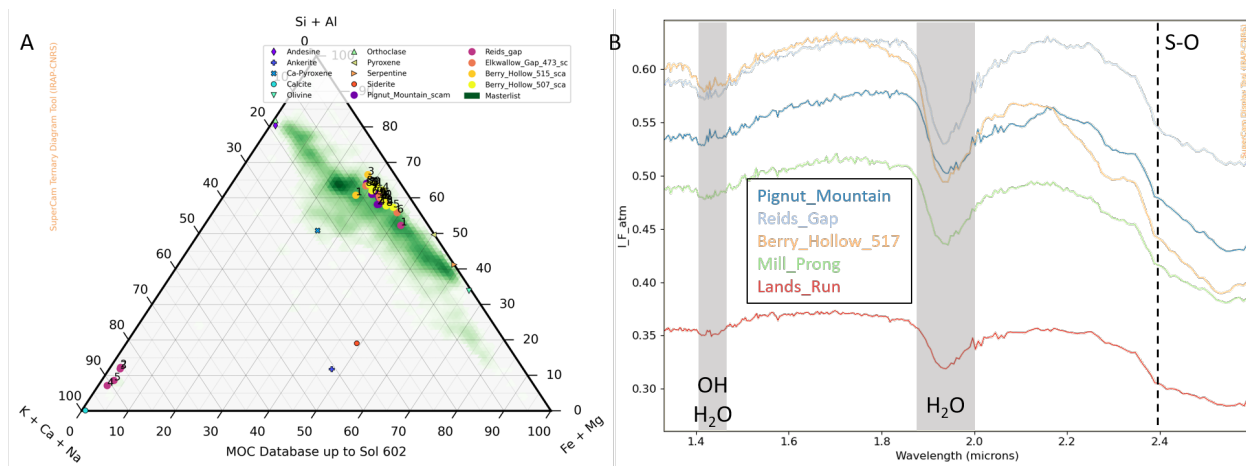
Notons également que la signature de la fibre paraît intense dans les spectres où l'on voit un continuum, mais des vérifications complémentaires n'ont mis en évidence aucune corrélation entre l'intensité du signal de la fibre avec celle du continuum. On le voit d'ailleurs dans les graphes des scores présentés en Figure 4.3 : les points présentant des scores élevés sur la deuxième composante – corrélée au continuum – n'ont pas des scores particulièrement élevés sur la composante numéro 4 – correspondant à la fibre.

Concernant le signal de continuum lui-même, sa forme exacte, et en particulier la position du maximum d'émission est difficile à caractériser à cause de la correction imparfaite de la fonction de réponse instrumentale pour la valeur de gain utilisée pour les observations Raman – plus élevée que celle utilisée en LIBS, pour lequel l'IRF a été particulièrement optimisée. Le signal observé commence vers 560 nm et couvre l'ensemble de la gamme spectrale correspondant au spectromètre VIS, jusqu'à 850 nm.

**Données LIBS et VISIR** – Dans les données LIBS, mis à part les points ayant échantillonné la veine d'anhydrite dans Reids\_Gap, les compositions obtenues dans ces cibles sont très homogènes (Figure 4.5A). L'homogénéité observée est cohérente avec la petite taille de grains de ces cibles, inférieure au champ de vue de la LIBS, ne permettant d'observer que des compositions moyennées sur un ensemble de grains.

En VISIR, on observe, en plus des bandes liées à l'hydratation, une forte signature de sulfate (Figure 4.5B). On observe également des signatures de phyllosilicates (bande de Mg-OH vers  $2.3 \mu m$ ) dans

certaines spectres. Notons que les données VIS acquises sur Berry\_Hollow (pas présentées ici), contiennent une bande d'absorption vers 430 nm, compatible avec la présence de  $Fe^{3+}$ , en particulier dans des sulfates.



**Figure 4.5** – Composition chimique (MOC) dérivée des analyses LIBS et signatures de sulfates dans les spectres IRS acquis avec SuperCam à Hogwallow Flats.

**Données SHERLOC et PIXL sur Pignut\_Mountain et Berry\_Hollow** – L'utilisation d'un *raster* LIBS pour dégager la poussière de la surface de Pignut\_Mountain et permettre des analyses de proximité a été un succès, et les données SHERLOC et PIXL sur cette cible indiquent la présence d'une quantité significative de sulfates. De même, dans le *patch* de Berry\_Hollow, les deux instruments observent des sulfates de fer et magnésium dans le *bulk* de la roche, ainsi que des petites veines de sulfate de calcium.

Dans ces deux cibles, SHERLOC observe un doublet de fluorescence (maxima d'émission vers 304 et 327 nm) d'une intensité inégalée dans le reste de la mission. Dans le *patch* de Berry\_Hollow, cette signature est particulièrement associée à une fine veine de sulfate de calcium.

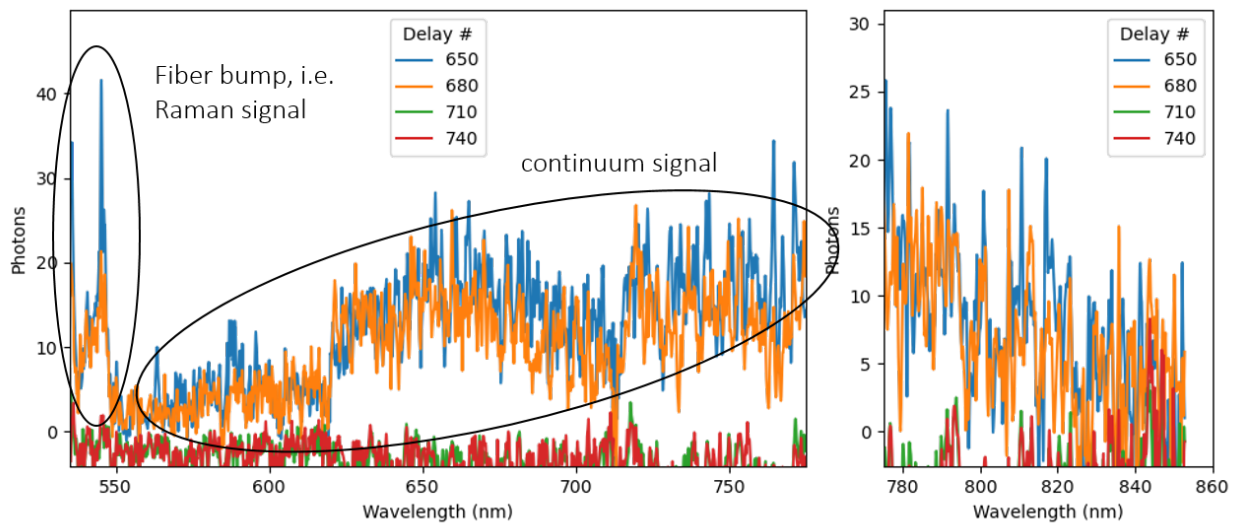
Notons que cette signature avait été observée précédemment au cours de la mission, spécifiquement dans les *patches* de Bellegarde (Maaz) et Quartier (Seitah); cette signature était alors également associée à des sulfates, mais elle était beaucoup moins intense que dans les cibles d'Hogwallow Flats; elle avait alors été interprétée par l'équipe SHERLOC comme la fluorescence de molécules organiques [S. SHARMA et al. sub.]. Les auteurs mentionnent cependant qu'une autre hypothèse possible repose sur une signature de luminescence minérale.

**Exclusivement des cibles d'Hogwallow Flats** – Enfin, on note que les cibles dans lesquelles on a observé ce continuum jusqu'au sol 600 sont non seulement toutes dans le delta, mais elles appartiennent à une unité très spécifique appelée Hogwallow Flats. Cette unité, préalablement surnommée *Bacon Strip* à cause de son apparence dans les images orbitales (illustré en Annexe, Figure C.1), pourrait présenter les grains les plus fins observables dans le delta. Il pourrait en effet s'agir de dépôts d'argiles et de boues, accumulés au pied du delta, puis solidifiés, qui constituerait alors une des unités avec le plus fort potentiel astrobiologique du delta [FARLEY et al. 2020]. Les analyses *in situ* de cette unité ont révélé des roches à grains très fins, riches en sulfates. On y trouve principalement des sulfates de fer et magnésium dans le *bulk* de roches, avec de nombreuses veines de sulfates de Ca : toutes petites veines caractérisées par PIXL et SHERLOC dans le *patch* de Berry\_Hollow comme de larges veines (millimétriques à presque

centimétriques), identifiées comme de l'anhydrite de type II par SuperCam (les données LIBS, VISIR et Raman sont compatibles, mais c'est ici le Raman qui fournit la caractérisation la plus précise).

### 4.1.3 Durée de vie du signal

Pour caractériser la durée de vie du signal de continuum observé, on a acquis une série temporelle sur le *patch* Berry\_Hollow (sol 513), constituée de quatre spectres acquis avec un temps d'intégration fixe ( $G = 100$  ns), et des délais croissants avec un pas de 30 ns ( $D = 650$  ns, 680 ns, 710 ns, 740 ns; comme mentionné en section 1.3.3, les valeurs absolues des délais sont arbitraires et présentent une incertitude de  $\pm 14$  ns). Les spectres correspondants sont présentés en Figure 4.6.



**Figure 4.6** – évolution temporelle du signal Raman et de continuum dans les spectres Raman acquis sur le *patch* Berry\_Hollow (sol 513).

On observe que les deux spectres acquis avec les délais les plus courts (bleu et orange) présentent à la fois les signatures de la fibre optique (signal Raman) et un signal de continuum. Les deux spectres suivants (vert et rouge) ne présentent ni signal Raman, ni continuum. Avec l'échantillonnage temporel utilisé, les signaux Raman et de continuum ont donc le même comportement. On rappelle que le signal Raman a une durée de vie extrêmement courte (de l'ordre de  $10^{-14}$  s), et la durée d'observation du signal Raman correspond donc à la durée d'excitation par le tir laser, soit 3-4 ns. Considérant le pas entre deux observations consécutives (30 ns) et le *jitter* électronique qui introduit une incertitude sur le délai exact de ces différences observations, on ne peut pas mesurer précisément la durée de vie du continuum; on peut cependant conclure qu'elle est relativement courte, de l'ordre de la dizaine de nanosecondes, au plus.

### 4.1.4 Synthèse et discussion

On observe un certain nombre de similarités entre les cibles présentant ce signal de continuum; en particulier, la petite taille des grains, la présence de sulfates, la détection d'un doublet de fluorescence dans les données SHERLOC, et le fait que toutes ces cibles appartiennent à l'unité appelée Hogwallow Flats; ces caractéristiques sont résumées en Table 4.2.

#### 4.1. FOND CONTINU DANS LES SPECTRES RAMAN ACQUIS SUR MARS AVEC SUPERCAM

	Continuum	Grains fins	Sulfates	Hogwallow Flats	Doublet (SHERLOC)
Pignut_Mountain	✓	✓	✓	✓	✓
Reids_Gap	✓	?	✓	✓	no data
Elkwallow_Gap	✓	✓	✓	✓	no data
Berry_Hollow	✓	✓	✓	✓	✓
Lands_Run	✓	?	✓	✓	no data
Mill_Prong	x	?	✓	✓	no data
Dovel_Mountain	x	?	✓	✓	no data
Bellegarde	x	variable	✓ (non unif. distrib.)	x (Maaz)	✓
Quartier	x	variable	✓ (non unif. distrib.)	x (Seitah)	✓

**Table 4.2** – Caractéristiques des cibles présentant un signal de continuum dans les données SuperCam : synthèse. Comparaison avec des cibles présentant certaines caractéristiques communes.

Considérant ces caractéristiques, et en s'appuyant sur l'étude présentée en partie 2.3.1, on envisage quatre hypothèses principales pour expliquer ce continuum.

**La poussière** – Bien que la contribution de la poussière puisse se manifester par un continuum comparable à celui qu'on observe ici (partie 2.3.1.2), cette hypothèse est peu compatible avec la co-localisation de ces détections dans une unité aussi spécifique; il y a de la poussière dans l'ensemble des terrains observés : on devrait alors observer ce signal ailleurs. De plus, on détecte cette signature sur des surfaces naturelles et dans des *patches* abrasés, ce qui ne semble pas cohérent avec la contribution de poussière. On peut donc exclure cette hypothèse.

**Diffusion dans des matériaux à grains fins** – Ce signal pourrait être lié à des processus de diffusion aux interfaces entre les grains, comme on observe dans des matériaux à petits grains (section 2.3.1.1). Pour infirmer ou confirmer cette hypothèse, il faudrait comparer ces données aux spectres d'autres cibles, présentant des grains de taille comparable, mais les cibles listées ici présentent les plus petits grains analysés pour le moment avec SuperCam. On ne peut donc pas exclure cette possibilité. Notons que, dans ce cas, il est peut-être surprenant de voir ce signal dans des cibles avec des textures aussi différentes que les roches sédimentaires à grains fins (Pignut\_Mountain, Elkwallow\_Gap et Berry\_Hollow) et les matériaux blancs (Reids\_Gap et Lands\_Run), notamment la veine d'anhydrite; mais ce n'est pas impossible. Cela impliquerait notamment que les deux autres veines d'anhydrite analysées avec SuperCam à Hogwallow Flats (Mill\_Prong et Dovel\_Mountain), qui ne présentent pas ce continuum, ont des cristaux plus gros que Reids\_Gap, indiquant possiblement des vitesses de cristallisation différentes. Par ailleurs, on ne s'attend pas à observer ce genre de processus avec du Raman UV, et cela n'explique donc pas le doublet de SHERLOC.

**Luminescence minérale ou effets d'irradiation** – La troisième hypothèse implique des émissions de luminescence minérale. En particulier, puisque des sulfates ont été détectés dans l'ensemble de ces cibles, on peut supposer qu'ils contiennent des centres luminescents à l'origine du fond continu observé avec SuperCam, et possiblement du doublet de fluorescence détecté avec SHERLOC. Notons que plusieurs détections de sulfates ne sont pas accompagnées de ce continuum, ni d'ailleurs du doublet de fluorescence observé par SHERLOC, mais ça ne permet pas d'infirmer cette hypothèse. Des doublets d'émission sont observés dans des spectres de Raman UV comparables à SHERLOC dans différents minéraux contenant

du  $Ce^{3+}$ , notamment certains sulfates [GAFT et RAICHLIN 2020; GAFT et al. 2015; SHKOLYAR et al. 2021]. J'ai compilé les caractéristiques des doublets d'émission du  $Ce^{3+}$  dans différentes phases minérales en Annexe, partie C.1.0.1, pour référence. On observe qu'aucun doublet trouvé dans ces références bibliographiques ne présente exactement les mêmes maxima d'émission que celui de SHERLOC, ce qui nous empêche d'identifier définitivement la nature de cette signature pour le moment.

Le  $Ce^{3+}$  pourrait être accompagné d'autres impuretés, notamment des terres rares, qui pourraient peut être expliquer le continuum. Cependant, contrairement au doublet de SHERLOC, le signal observé avec SuperCam n'est pas très discriminant. Sa très courte durée de vie permet de restreindre significativement la liste des centres luminescents qui pourraient être à l'origine de ce continuum, mais les incertitudes sur la correction de la réponse instrumentale nous empêchent de caractériser précisément la signature, notamment le maximum d'émission et la largeur de la bande. J'ai cherché dans les spectres présentés dans GAFT et al. 2015 des signatures qui pourraient correspondre au fond continu observé avec SuperCam, et je présente en Annexe (partie C.1.0.2) une synthèse de ces recherches, mais elles n'ont pas permis de conclure. Les larges bandes d'émission entre 600 et 800 nm sont le plus souvent attribuées aux ions  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$ , mais ces émissions ont des durées de vie trop longue pour correspondre au signal observé sur Mars. Plus rarement, de larges bandes d'émission dans cette région sont attribuées au  $Sm^{2+}$ ,  $(VO_4)^{3-}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  ou encore  $Ni^{2+}$ , mais aucune de ces signatures ne peut être associée au fond continu de façon certaine.

**Fluorescence organique** – Enfin, il est possible que les signatures observées par SuperCam et/ou SHERLOC soient dues à la présence de molécules organiques dans ces cibles. On a observé précédemment (spectres des SCCTs en Figure 1.9 et partie 2.3.2) que la présence de molécules organiques peut se manifester par un fond continu dans les spectres Raman de SuperCam. Ce fond continu est alors de courte durée de vie, comme observé ici. De plus, des doubles aromatiques, comme le benzothiophène ou le naphthalène, pourraient expliquer le doublet observé avec SHERLOC [ex. MAEDA et al. 2012; RAZZELL HOLLIS et al. 2022; SHKOLYAR et al. 2021].

Notons que des détections de molécules organiques sur Mars ont été reportées dans le passé, en particulier par l'instrument SAM à bord du *rover* Curiosity [ex. FREISSINET et al. 2015]. Interpréter les signatures observées par SuperCam et/ou SHERLOC comme de la fluorescence organique ne révolutionnerait donc pas la vision de Mars de la communauté scientifique, bien que ce genre de détections constitue un sujet relativement sensible, notamment vis-à-vis de la façon dont elles peuvent être communiquées au grand public.

#### 4.1.5 Conclusion & Perspectives

Considérant les défis que l'on a rencontrés au laboratoire en s'attaquant au fond continu dans les spectres Raman (section 2.3), on pouvait s'attendre à rencontrer des difficultés équivalentes, voire supérieures, en traitant les données martiennes. En effet, il est difficile de séparer et caractériser les contributions des différents processus pouvant générer un continuum. Ainsi, concernant les observations de fond continu dans certains spectres Raman acquis à Hogwallow Flats, il nous est pour l'instant impossible de conclure avec certitude sur l'origine de ce signal. Le plus probable est qu'il s'agit de diffusion dans des matériaux à grains fins. Il est cependant également possible qu'il s'agisse d'une émission de luminescence minérale ou liée à des défauts créés par irradiation, possiblement dans des sulfates. Enfin, on ne peut pas non plus exclure la possibilité qu'il s'agisse de fluorescence organique. Pour tenter d'avancer sur cette question, il faut i) continuer à diversifier le jeu de données Raman sur Mars, pour traquer le fond continu dans des cibles de différentes textures, minéralogies, etc., ii) mener des études en laboratoire, en

particulier sur des échantillons naturels, riches en sulfates, et présentant des tailles de grains variables. La co-occurrence du fond continu dans les spectres SuperCam avec les doublets de fluorescence les plus intenses observés par SHERLOC constitue également une piste d'investigation intéressante, puisque les deux instruments peuvent ainsi nous aider à contraindre la nature des cibles étudiées. Des analyses de laboratoire coordonnées avec SHERLOC sont donc prévues pour tenter de progresser sur l'identification de ces deux signatures.

## 4.2 Recherche de carbonates avec SuperCam dans le cratère Jezero

On s'intéresse maintenant à une question géologique, qui a motivé le choix du site d'atterrissage pour la mission Mars 2020. J'ai présenté brièvement l'enjeu de la caractérisation des carbonates sur Mars en section 1.1.3.3, notamment pour la compréhension du climat, de l'habitabilité, et du possible développement de la vie dans le passé de Mars. On rappelle que la région de Nili Fossae contient la plus importante concentration de carbonates détectée à la surface de Mars, et que, dans cette région, le cratère Jezero présente plusieurs unités contenant des carbonates [ex. BROWN et al. 2020 ; EHLMANN et al. 2008b ; MANDON et al. 2020 ; ZASTROW et GLOTCH 2021]. La caractérisation *in situ* de ces différentes unités, et des carbonates qui s'y trouvent, doit donc fournir des clés essentielles pour la compréhension des différents épisodes d'activité aqueuse qui ont permis la formation de ces carbonates, de leur chronologie, ainsi que des conditions climatiques sur cette période.

On a vu dans les chapitres précédents que les techniques de spectroscopies LIBS, Raman et VISIR permettent d'identifier et caractériser les carbonates, dans le cas de monocristaux (partie B.3.2), mais aussi de roches naturelles (partie 3.2). On a également observé que la combinaison de ces techniques permet de renforcer certaines conclusions, en particulier quand les signaux sont bruités avec une ou plusieurs techniques (section 3.3). On utilise donc la synergie des techniques LIBS, Raman et VISIR pour l'étude des carbonates dans le cratère Jezero. Les carbonates détectés dans le fond du cratère sont à la fois rares et mélangés à d'autres phases minérales, rendant leur identification et caractérisation à partir des données LIBS, Raman et IR particulièrement complexes. On a dû s'appuyer sur une compréhension fine des processus physiques (Chapitre 2) et des outils numériques d'analyses utilisables (Chapitre 3). Cela nous a permis de définir une stratégie d'analyse des données multi-techniques, spécifique à la recherche des carbonates dans les jeux de données SuperCam (partie 4.2.2). On a validé cette stratégie à l'aide des SCCTs riches en carbonate, et en particulier de la cible de calcite (partie 4.2.3). Cette stratégie et les résultats obtenus dans le fond du cratère Jezero (partie 4.2.4) ont fait l'objet d'une publication dédiée dans le cadre de l'édition spéciale préparée dans le *Journal of Geophysical Research : Planets* [CLAVÉ et al. accepted]. Dans cette partie, on montre donc comment les données spectrales et les stratégies d'analyse répondent à des questions géologiques; on discute ensuite de la méthode développée ici, des limites et perspectives pour la caractérisation des carbonates avec SuperCam (partie 4.2.5). En complément, on présente en Annexe les améliorations des *Display Tools* mises en œuvre suite à cette étude pour faciliter l'identification des carbonates (partie C.2.4); on propose également une étude préliminaire des carbonates dans le front du delta (sols 421 - 610) (partie C.2.5).

Notons que le *rover* n'a pas encore exploré les carbonates marginaux [HORGAN et al. 2020] à ce stade de la mission; on n'a donc encore qu'une vision partielle de la diversité des carbonates présents dans le cratère Jezero.



### 4.2.1 Les carbonates martiens

À cause notamment de l'importance des carbonates pour la caractérisation du climat passé de Mars, les carbonates ont été particulièrement recherchés à la surface de Mars, à travers les données orbitales, les analyses *in situ*, et l'étude des météorites martiennes.

**Carbonates détectés sur Mars depuis l'orbite** – L'instrument CRISM (*Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars*), à bord du *Mars Reconnaissance Orbiter* a révélé des carbonates à la surface de Mars, par spectroscopie de réflectance visible et infrarouge [ex. EHLMANN et al. 2008b; GOUDGE et al. 2015; HORGAN et al. 2020]. Comme mentionné en section 1.2.2, la majorité des carbonates détectés se trouve dans la région de Nili Fossae, au bord d'Isidis Planitia, où se trouve le cratère Jezero [ex. EHLMANN et al. 2008b; HORGAN et al. 2020]. D'autres occurrences de carbonates ont toutefois été identifiées ailleurs, en particulier dans des affleurements mis à jour dans des cratères d'impact [WRAY et al. 2016]. Ces carbonates martiens sont ferro-magnésiens, en proportions variables [BROWN et al. 2020; EHLMANN et al. 2008b; TARNAS et al. 2021], et souvent associés à des phyllosilicates [WRAY et al. 2016]. L'instrument PFS (*Planetary Fourier Spectrometer*), à bord de l'orbiteur Mars Express a également permis d'identifier de faibles teneurs (<10 %) de carbonates de magnésium sur de grandes parties de la surface de Mars [PALOMBA et al. 2009].

**Carbonates détectés *in situ* sur Mars** – Les missions *in situ* ont également caractérisé différents dépôts de carbonates. Les instruments APXS (*Alpha Particle X-ray Spectrometer*) et Mini-Tes (*Miniature Thermal Emission Spectrometer*), à bord du rover Spirit ont tous deux reportés des carbonates de fer et magnésium dans l'affleurement Comanche, dans les collines Columbia, dans le cratère Gusev [MORRIS et al. 2010]. Les basaltes caractérisés à cet endroit sont riches en olivine et datent de l'hespérien ; la teneur en carbonates dans l'affleurement est estimée à  $\sim 26\%$ . En parallèle, l'instrument TEGA (*Thermal and Evolved-Gas Analyzer*), embarqué sur l'atterrisseur Phoenix révélait de faibles teneurs en carbonate de calcium dans le régolithe analysé au pôle [BOYNTON et al. 2009]. Enfin, les instruments SAM (*Sample Analysis at Mars*) et CheMin (*Chemistry and Mineralogy*), à bord du rover Curiosity, ont tous deux permis la détection de carbonates de fer et/ou magnésium dans le cratère de Gale [BRISTOW et al. 2017; SUTTER et al. 2017; THORPE et al. 2021].

**Carbonates dans les météorites martiennes** – Deux types de carbonates ont été identifiés et caractérisés dans les météorites martiennes. Les carbonates identifiés dans l'orthopyroxénite Allan Hills (ALH) 84001 sont Noachians, âgés de 3.9 à 4.0 Ga. On y trouve de la calcite, ainsi que des solutions solides de dolomite et d'ankérite, et de magnésite et de sidérite [HARVEY et MCSWEEN 1996; TREIMAN 2021; VALLEY et al. 1997]. Ces variations chimiques observées entre les différentes phases de carbonates indiquent de multiples épisodes d'altération, à des températures variables (10-22 °C) [HALEVY et al. 2011; SHAHEEN et al. 2015]. Certains de ces carbonates contiennent des magnétites, interprétées comme liées à des processus biologiques [JIMENEZ-LOPEZ et al. 2012; THOMAS-KEPRTA et al. 2009], ou des produits abiotiques de métamorphisme de choc [GOLDEN et al. 2004]. Des carbonates ont également été identifiés dans certaines nakhlites, de la solution solide magnésite-sidérite [ex. BRIDGES et al. 2019]. Ils se trouvent dans des veines, mélangés à des phyllosilicates, et se seraient formés il y a moins de 670 Ma, dans des conditions hydrothermales, possiblement liées à un impact. Notons finalement que des carbonates de calcium observés dans certaines météorites martiennes ont été interprétés comme le fruit d'une contamination terrestre [SHAHEEN et al. 2015].

## 4.2.2 Comment détecter les carbonates avec SuperCam ?

On a vu dans les chapitres précédents que les carbonates possèdent des signatures caractéristiques en Raman et VISIR, et peuvent également être caractérisés en LIBS (partie 3.2.1). On présente ici les méthodes utilisées pour extraire les signatures et informations liées à ces carbonates des données acquises avec SuperCam dans le cratère Jezero. On s'appuie notamment sur le signal de C observé dans les spectres LIBS (partie 4.2.2.1), ainsi que la caractérisation complémentaire de la composition chimique – concentrations en éléments majeurs et caractérisation de certains éléments mineurs (partie 4.2.2.2); en VISIR, on s'appuie principalement sur les bandes d'absorption à 2.3 et 2.5  $\mu\text{m}$  (partie 4.2.2.3), et en Raman, sur le mode  $\nu_1$  du groupe  $\text{CO}_3^{2-}$  (partie 4.2.2.4).

Pour ces différentes observations, nous avons défini les critères d'identification de carbonates de façon empirique, en identifiant un certain nombre de carbonates dans les données et étudiant leurs caractéristiques; nous avons ainsi extrait des critères, et les avons appliqués à l'ensemble du jeu de données; les candidats ainsi obtenus ont été évalués un par un; suivant la validité de la liste obtenue, nous avons progressivement ajusté les critères jusqu'à obtenir la méthode utilisée ici.

### 4.2.2.1 Caractérisation du signal de C en LIBS

Les spectres LIBS sont pré-traités comme décrit dans R. ANDERSON et al. 2021; pour la caractérisation du signal de carbone, on s'arrête avant l'étape de normalisation.

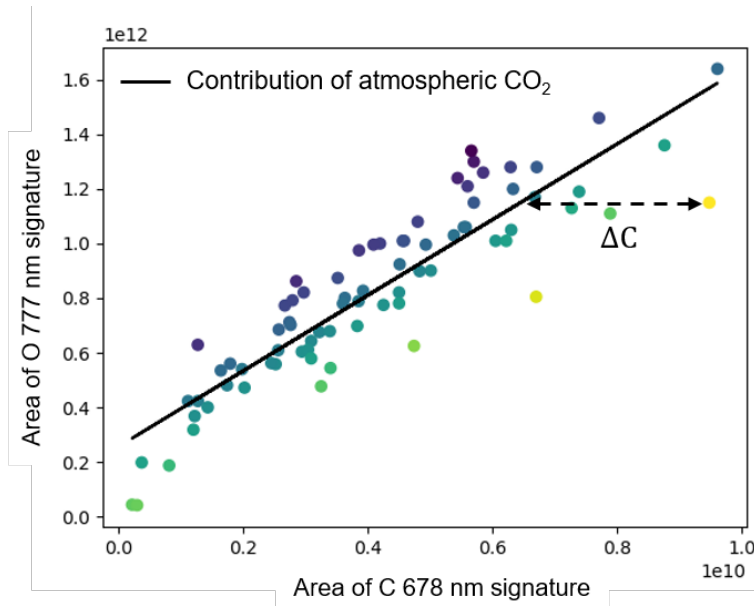
**Signatures utilisées et extraction du signal** – Les spectres LIBS contiennent plusieurs raies d'émission associées au carbone [ex. D. ANDERSON et al. 2017; OLLILA et al. 2011]; l'analyse de certaines de ces raies est compliquée par des superpositions et interférences avec les émissions d'autres éléments, ainsi que des effets de matrice ou d'auto-absorption à cause desquels l'intensité des raies peut être mal corrélée à la concentration de carbone dans la cible analysée. On utilise en particulier les raies d'émission à 678.58 et 723.33 - 723.84 nm du C II, car des études précédentes ont montré que ces raies sont parmi les plus efficaces pour caractériser la teneur en carbone dans une cible [D. ANDERSON et al. 2017; BECK et al. 2016]. De même, on utilise la signature d'oxygène à 777 nm (triplet d'émission à 777.41 - 777.53 - 777.75 nm) car il a été montré qu'elle ne présente que peu d'auto-absorption et qu'elle rend compte de l'efficacité du couplage laser-cible [SCHRÖDER et al. 2019].

Les raies d'émissions du carbone ont été modélisées à l'aide de profils de Voigt et du *package* MPFIT dans IDL [MARKWARDT 2009]. Pour la signature C 723 nm, on modélise également les raies suivantes, pour améliorer l'estimation de la ligne de base locale, et réduire l'interférence de ces éléments : Fe I (718.93, 720.91 et 722.65 nm), Fe II (726.54 nm), Ti I (719.05 + 719.19, 721.14, 721.82, 724.69, 725.37 nm), Ca I (720.42 nm) et Cl I (725.86 nm). En ce qui concerne la signature C 723 nm, on modélise également les raies d'émissions C I 722.62 et 724.33 nm, et on ajoute leur contribution à celles des raies de C II à 723 nm. L'aire du triplet d'oxygène à 777 nm est intégrée directement, sans modélisation de la signature.

**Traitement du signal – prise en compte du couplage laser-cible et des effets de distance** – Lors de l'ablation laser en atmosphère martienne, des molécules de dioxyde de carbone atmosphérique sont dissociées, et leurs atomes contribuent ensuite aux émissions du plasma d'ablation [DEQUAIRE et al. 2017; SCHRÖDER et al. 2019; WIENS et al. 2012]. Pour cette raison, tous les spectres LIBS acquis en conditions atmosphériques martiennes présentent des raies d'émission de carbone et d'oxygène, quelle que soit la composition de la cible analysée. Pour identifier les carbonates, il est donc nécessaire de séparer la

contribution du  $CO_2$  atmosphérique, de celle du carbone contenu dans les cibles analysées, dans le signal de carbone observé dans les spectres LIBS. Pour cela, il faut prendre en compte deux effets principaux. Le premier facteur est l'efficacité du couplage optique entre le laser et la cible, qui dépend de la composition de la cible, ainsi que de paramètres physiques, comme la rugosité de la cible et ses propriétés optiques. Le second facteur est l'irradiance laser, qui, dans le cas de SuperCam, dépend principalement de la distance à laquelle une cible est analysée.

Des études précédentes ont montré que normaliser le signal de carbone à un standard interne bien choisi, comme l'intensité du signal d'oxygène, permet de réduire significativement l'influence des effets de matrice physiques et chimiques [GASNAULT et al. 2012]. Pour des cibles ne contenant pas de carbone, et analysées à distances comparables, le carbone contribuant au spectre LIBS provient uniquement du  $CO_2$  atmosphérique; l'oxygène provient de l'atmosphère, ainsi que de la contribution des silicates composant la majorité des cibles. Le rapport C sur O, basé sur les intensités des raies d'émission LIBS, est alors constant [BECK et al. 2017, 2016]. Par conséquent, la présence de carbone dans une cible analysée se traduit par une augmentation de la quantité de carbone contribuant aux émissions du plasma relativement à l'oxygène, et donc une augmentation du rapport C sur O dans le spectre LIBS [BECK et al. 2017, 2016]. Pour caractériser cette augmentation de C/O dans les spectres, on affiche l'intensité du signal d'oxygène en fonction de celui de carbone, pour des cibles analysées à une distance donnée; on ajuste une fonction affine aux valeurs correspondant à des cibles ne contenant pas de carbone, pour obtenir la tendance correspondant à la contribution du  $CO_2$  atmosphérique (ligne noire dans la Figure 4.7). Pour chaque point analysé sur Mars, on calcule la distance horizontale de ce point à la tendance atmosphérique dans le graphique O en fonction de C (distance  $\Delta C$  dans la Figure 4.7). On calcule ensuite un score de carbone pour chaque point en normalisant la valeur de  $\Delta C$  par l'écart-type calculé sur l'ensemble des valeurs de  $\Delta C$  des points utilisés pour l'ajustement de la tendance atmosphérique. Ce score caractérise l'excès de carbone – ou l'excès d'oxygène – dans une cible donnée, par rapport à la contribution du dioxyde de carbone atmosphérique; on s'attend donc à ce que les carbonates possèdent un score de C relativement élevé (indiqué par une couleur jaune dans la Figure 4.7).



**Figure 4.7** – Intensité des signatures de C (678 nm) et O (777 nm); ajustement de la contribution du  $CO_2$  atmosphérique et excès de carbone observé à l'aide de la distance horizontale à la tendance atmosphérique  $\Delta C$ ). La couleur des points est basée sur leur distance  $\Delta C$  à la tendance atmosphérique. Figure extraite des *Supporting Informations* de CLAVÉ et al. accepted.

Cette stratégie permet donc de comparer la teneur en carbone dans des cibles analysées avec la même

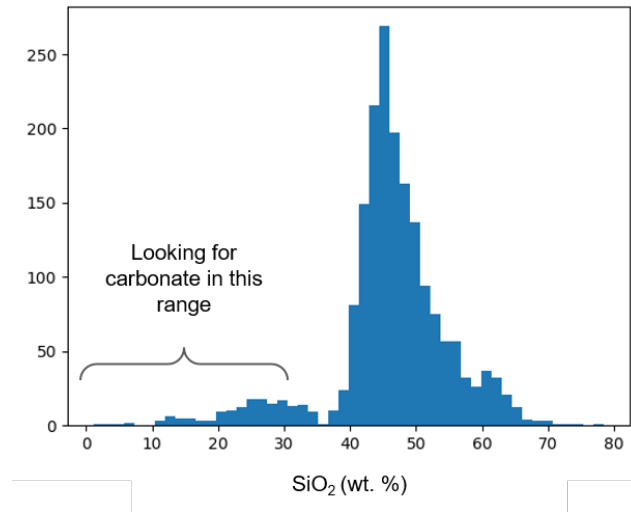
irradiance laser, c'est-à-dire à une même distance de SuperCam. On peut donc, en particulier, l'appliquer à l'analyse – et à la comparaison – des cibles de calibration de SuperCam, placées à environ 1.5 m du télescope (voir la section 4.2.3). On utilise alors la médiane des scores obtenus pour les signatures C 678 nm et C 723 nm.

Cependant, SuperCam analyse de façon nominale des cibles situées à des distances allant de 2 à 7 mètres du télescope (Figure 3.11). Avec ces variations de distance, on observe des variations de l'irradiance laser à la surface des cibles [MAURICE et al. 2021], ce qui donne lieu à des variations du rapport C sur O avec la distance [BECK et al. 2016]. Dans la suite, on définit donc une série d'intervalles de distances, et on travaille séparément sur chaque intervalle, ne considérant que les cibles dont la distance appartient à l'intervalle considéré. Pour définir ces intervalles, il faut trouver un compromis : i) chaque intervalle doit contenir suffisamment de points pour que l'ajustement soit de bonne qualité, et ne soit pas perturbé par la présence de quelques points riches en carbone, le cas échéant ; ii) chaque intervalle doit couvrir une gamme de distances suffisamment restreinte pour que les effets de la distance sur les intensités de C et O soient négligeables à l'intérieur de l'intervalle. N'ayant pas trouvé de partition de l'ensemble des distances analysées permettant de satisfaire à la fois ces deux critères, on utilise finalement un ensemble de 584 intervalles de distances, de tailles variables, et avec superposition. Chaque point d'analyse apparaît ainsi dans plusieurs intervalles (plus de 20 pour la plupart des points, au moins 5 pour les distances les plus élevées) ; dans chaque intervalle, on suit la procédure décrite précédemment : on ajuste la contribution atmosphérique, puis on calcule le C score de chaque point, à l'aide de sa distance à la tendance atmosphérique. Pour référence, les intervalles de distances utilisés, et tendances atmosphériques résultant sont présentés dans la Figure C.4. La valeur finale du C score d'un point est ensuite obtenue en prenant la médiane des valeurs obtenues pour tous les intervalles de distance contenant ce point, pour chacune des signatures de C à 678 et 723 nm. Le score de carbone ainsi obtenu prend donc en compte la contribution de l'atmosphère, en fonction de l'irradiance laser et des effets de couplage laser-cible.

**Identification des hauts scores de carbone et *outliers*** – Dans le cas d'une loi normale centrée réduite, la distribution de Student prédit que 10% des points ont des valeurs supérieures à 1.28 fois l'écart-type. On utilise cette valeur comme seuil pour identifier les scores de carbone élevés, et extraire les points contenant des carbonates, en notant que ce critère présente un risque de 10% de faux positifs, et n'est donc pas suffisant. Notons bien que cette stratégie repose sur l'hypothèse que la majorité des points analysés ne contient pas de carbone, et ne présente qu'une composante atmosphérique. Pour séparer les *outliers* statistiques des points effectivement enrichis en carbone, on combine ce critère à une caractérisation plus générale des points, basée notamment sur les concentrations des éléments majeurs, ainsi que certains mineurs, comme décrit dans le paragraphe suivant.

### 4.2.2.2 Caractérisation des carbonates en LIBS – éléments majeurs et mineurs d'intérêt

**Utilisation des éléments majeurs** – Comme mentionné précédemment, la composition chimique de la majorité des points analysés par SuperCam est dominée par le silicium, comme en témoigne la distribution des concentrations de  $SiO_2$  prédites à l'aide des MOCs, à partir des analyses LIBS effectuées jusqu'au sol 420 (Figure 4.8). Au contraire, des points riches en carbonates seront relativement pauvres en silicium ; on utilise donc un seuil sur la teneur en  $SiO_2$  pour filtrer rapidement les points à dominante silicatée. Considérant que l'olivine est la phase silicatée présentant la plus faible teneur en  $SiO_2$ , autour de 30 wt.%, à cause de son faible degré de polymérisation, on s'intéresse spécifiquement aux points présentant 30 wt.% ou moins de  $SiO_2$ .



**Figure 4.8** – Distribution des concentrations de  $SiO_2$  observées sur Mars jusqu'au sol 420. Figure extraite des *Supporting Informations* de CLAVÉ et al. accepted.

Dans le diagramme ternaire  $Si+Al / Fe+Mg / Ca+Na+K$  souvent utilisé pour représenter les compositions des points analysés en LIBS avec SuperCam, les points riches en carbonate se trouvent loin du pôle  $Al+Si$ , c'est-à-dire dans la partie basse du diagramme. Par ailleurs, comme le carbone n'est pas quantifié avec la MOC, on s'attend à ce qu'un point riche en carbone présente un total MOC relativement bas (80 wt.% ou moins, en général). Enfin, l'ion carbonate est le plus souvent associé au calcium, fer, magnésium (ou éventuellement manganèse, en plus faibles proportions); on s'attend donc à ce que ces éléments soient dominants dans la composition chimique (typiquement  $CaO+FeO+MgO > 40$  wt.%), et qu'à l'inverse, les teneurs en  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  et  $K_2O$  soient faibles (inférieures à 5 wt.%, 2.5 wt.% et 1.0 wt.%, respectivement). Ces derniers seuils sont indicatifs, et ne sont utilisés que pour renforcer les détections.

Notons que tous ces critères et indicateurs dérivés de la MOC ne permettent pas de différencier des carbonates d'autres phases minérales comme des sulfates, perchlorates, etc. ou bien des oxydes de fer, par exemple. Ils doivent donc nécessairement être associés à la caractérisation du signal de carbone, comme décrit précédemment; on peut de plus caractériser d'autres éléments mineurs, pour identifier ou exclure certaines de ces phases.

**Caractérisation d'autres éléments mineurs d'intérêt** – On observe dans les spectres LIBS les émissions de l'hydrogène, ainsi que du soufre, chlore, phosphore et fluor (principalement à travers l'émission moléculaire du  $CaF$ ). Ces éléments n'étant pas quantifiés, la présence d'hydroxydes, de sulfates, perchlorates, etc. donne lieu à des totaux MOC relativement bas, comme pour les carbonates. Les caractériser permet donc de contraindre la portion de masse manquante (non quantifiée) qui peut être attribuée à des carbonates.

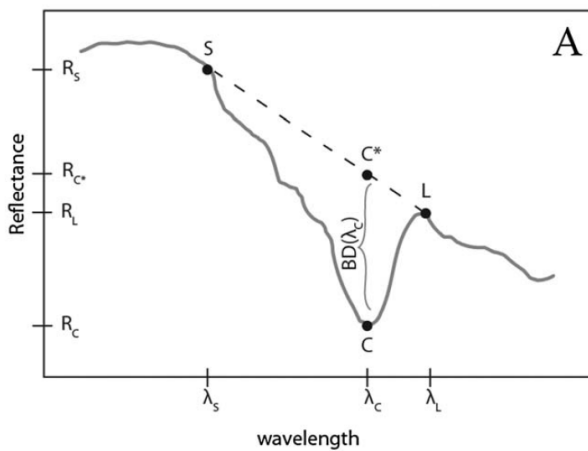
On se contente globalement d'une caractérisation qualitative de ces éléments. On s'appuie également sur la caractérisation de certaines de ces phases proposée dans d'autres études, notamment des oxyhydroxydes de fer en VISIR dans MANDON et al. accepted et des sulfates et perchlorates dans MESLIN et al. in prep.

**Analyse des données tir à tir** – Les analyses et caractérisations présentées ci-dessus permettent d'identifier des possibles carbonates de façon quasi systématique dans les données LIBS de SuperCam, à partir des spectres moyens. Pour renforcer et élargir le champ de ces analyses, on observe également

les données tir à tir. En observant les évolutions spectrales et de composition dans les données tir à tir, on peut i) contraindre la composition des carbonates, et celle des phases minérales mélangées aux carbonates; ii) contraindre la position des carbonates (en surface ou plus en profondeur, par exemple sous un *coating*); iii) dans certains cas, identifier la présence de carbonates dans des mélanges, même quand les données moyennes ne le permettent pas. Considérant les risques liés aux données MOC dérivées des spectres tir à tir discutés dans la partie 3.1.4.3, on prend garde à interpréter l'ensemble d'un profil de composition plus que les données correspondant aux différents tirs laser individuellement.

#### 4.2.2.3 Caractérisation des carbonates en VISIR

On caractérise les profondeurs de bandes d'absorption des carbonates, à 2.3 et 2.5 micromètres grâce à la méthodologie développée par VIVIANO-BECK et al. 2014. Pour chaque bande d'absorption, on définit trois longueurs d'onde : des épaules gauche et droite, et un centre ( $\lambda_S$ ,  $\lambda_L$  et  $\lambda_C$ , respectivement). On utilise les épaules pour calculer une ligne de base locale, puis on calcule la profondeur de la bande, en son centre, par rapport à cette ligne de base, comme illustré en Figure 4.9.



**Figure 4.9** – Extraction de paramètres spectraux à partir de deux épaules (S et L) et d'un centre de bande (C), comme défini par VIVIANO-BECK et al. 2014.

Pour la bande à 2.3  $\mu m$ , on place les épaules à 2.24  $\mu m$  et 2.36  $\mu m$ , et le centre à 2.30  $\mu m$ . Pour la bande à 2.5  $\mu m$ , on place les épaules à 2.49  $\mu m$  et 2.59  $\mu m$ , et le centre à 2.53  $\mu m$ . Pour chaque épaule, on utilise la médiane du signal sur trois canaux spectraux autour de la longueur d'onde choisie; pour le centre, on utilise également trois canaux spectraux pour la bande à 2.3  $\mu m$ , et seulement deux canaux spectraux pour la 2.5  $\mu m$ , car elle est moins large.

Dans cette étude, on n'utilise que les cibles analysées dans un rayon de  $\sim 10$  m autour du rover, et pas les observations longue distance, puisque c'est dans cette zone qu'on peut acquérir des données LIBS et Raman.

#### 4.2.2.4 Caractérisation des carbonates en Raman

Pour caractériser les modes de diffusion Raman, on extrait les pics des spectres par filtrage, à l'aide d'ondelettes de type *Mexican Hat* et de largeurs variables [GUO et al. 2008]. Pour chaque pic, on calcule le rapport signal sur bruit (SNR) en divisant l'intensité du signal par l'écart-type du fond, estimé grâce à la méthode décrite dans R. ANDERSON et al. 2021. On compare ensuite les pics obtenus avec des ondelettes de différentes largeurs; on ne garde que les pics identifiés avec tous les filtres.

Pour l'interprétation des données, on ne considère pas les pics de SNR inférieur à 50. De plus, on confirme la présence d'une signature en s'assurant qu'elle est visible dans plusieurs *co-adds* acquises au même point.

### 4.2.3 Validation de la méthode à l'aide des cibles de calibration

#### 4.2.3.1 Les cibles de calibration carbonatées

On a présenté les cibles de calibrations embarquées de SuperCam, les SCCTs, dans la section 1.3.1.1. Parmi ces cibles, trois ont été incluses spécifiquement pour caractériser les performances de l'instrument en termes de détection et caractérisation de carbonate : une calcite (cible LCA, carbonate de calcium), une ankérite (cible LANKE, carbonate de calcium, fer et magnésium) et une sidérite (cible LSIDE, carbonate de fer).

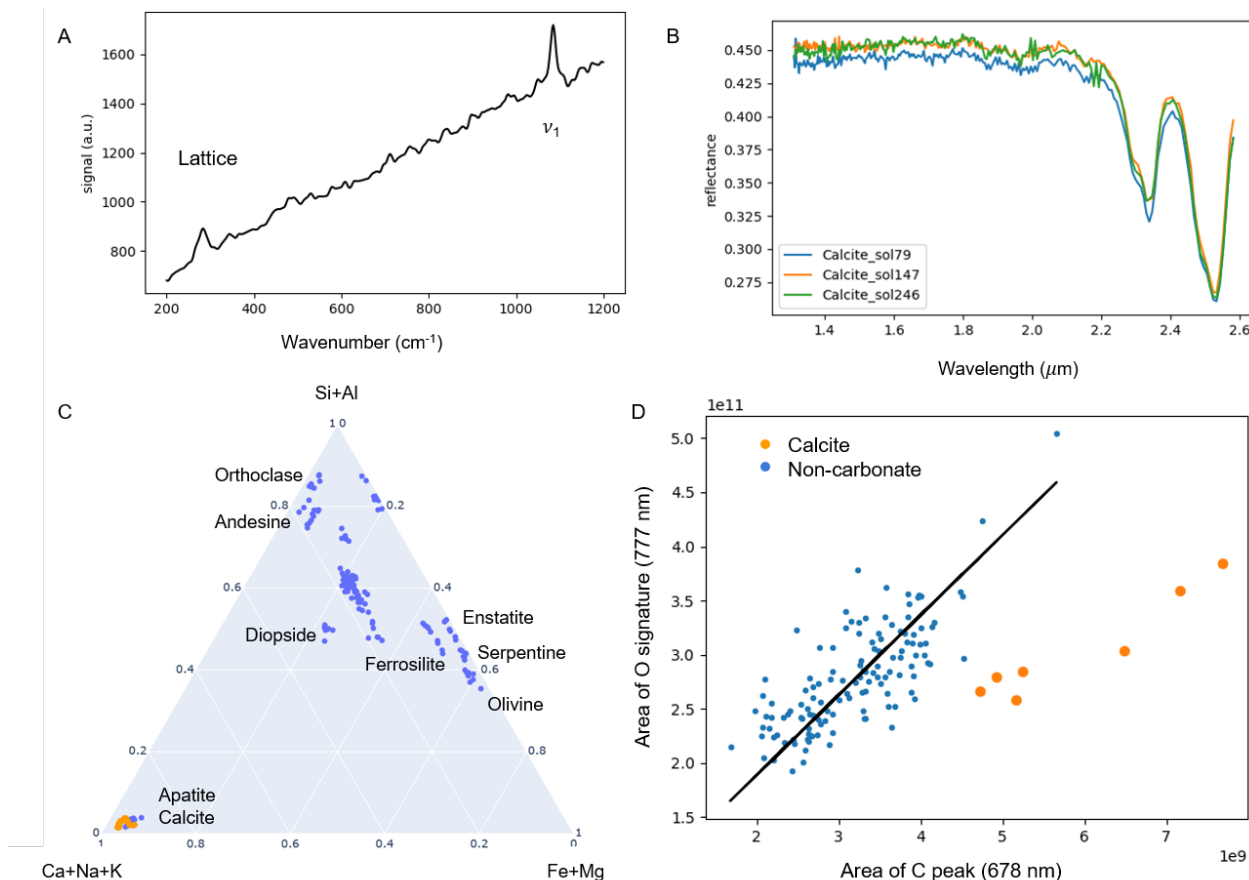
Les cibles de calibration doivent répondre à plusieurs critères liés aux activités de caractérisation de l'instrument. En tant que standards de calibration pour la spectroscopie, elles doivent être suffisamment homogènes pour que la composition chimique et la minéralogie sondées à chaque observation (principalement LIBS, mais aussi VISIR ou Raman) soient représentatives de la cible. De plus, lors de la conception des SCCTs, un des critères principaux était de s'assurer que les textures des différentes cibles soient suffisamment semblables, pour éviter que des effets de matrice physiques ne compliquent la comparaison des spectres – et des informations chimiques qu'ils contiennent – comme ça a pu être le cas pour les cibles de calibration de ChemCam [COUSIN et al. 2022]). Enfin, à cause des contraintes spécifiques des missions spatiales, elles doivent également pouvoir résister aux vibrations mécaniques et variations thermiques, et ne pas dégazer sous vide. Pour cela, une méthode de *spark plasma sintering* a été utilisée, pour la première fois pour des applications spatiales [MONTAGNAC et al. 2018]. Les cibles dites géologiques, tirées d'échantillons de roches, ont été broyées ( $< 50\mu\text{m}$ ) avant d'être pastillées par *sintering*. Les trois cibles carbonatées ont ainsi été soumises à une température de 750 °C et une pression de 75 MPa [COUSIN et al. 2022]. Dans ces conditions, il a été noté que des carbonates de Ca, Fe, Mg ou Mn risquent d'être altérés, produisant du MgO et CaO [MONTAGNAC et al. 2018]. Une analyse *a posteriori* des SCCTs a montré que la cible LCA reste riche en calcite. Les carbonates des cibles LANKE et LSIDE, cependant, ont effectivement été altérés donnant lieu à des mélanges de calcite, d'oxydes de fer, notamment [COUSIN et al. 2022]. On ne sait pas exactement quelle quantité de carbonates reste présente dans ces cibles ; on ne les utilise donc pas pour la validation de notre méthode, et on se limite à la cible de calcite.

Notons qu'une caractérisation précise de la minéralogie, et en particulier de la teneur en carbonates, de ces cibles, permettrait de les utiliser, en complément de la calcite, pour caractériser plus précisément les performances de SuperCam en ce qui concerne la détection et la caractérisation des carbonates.

#### 4.2.3.2 Observation de la SCCT de calcite sur Mars et caractérisation des signatures de carbonate

Du début de la mission au sol 420 (date des dernières observations incluses dans la *crater floor campaign*), la cible LCA a été analysée sept fois en LIBS, trois fois en VISIR et une fois en Raman ; on présente ces observations en Figure 4.10.

Le spectre Raman de la cible de calcite (Figure 4.10A) présente plusieurs modes de diffusion propres aux carbonates : le mode  $\nu_1$  à  $1085\text{ cm}^{-1}$  et le mode  $L$  à  $280\text{ cm}^{-1}$ , observés avec des SNR de 220 et 120, respectivement. Le signal Raman est relativement faible, et on observe un continuum important dû à la finesse des grains constituant la cible et discuté précédemment ; associé à cette texture, le relativement faible nombre de tirs laser (200 tirs) peut raisonnablement expliquer ce spectre. Les spectres de réflectance



**Figure 4.10** – Signatures de carbonate dans les données multi-techniques acquises avec SuperCam sur la SCCT de calcite, jusqu'au sol 420. (A) Spectre Raman de la cible de calcite (200 tirs laser) ; (B) Spectres IR obtenus sur la cible de calcite et présentant les bandes d'absorption caractéristiques des carbonates à 2.3 et 2.5 micromètres. (C) Projection des données MOCs dérivées des analyses LIBS des SCCTs dans un diagramme ternaire Si+Al / Fe+Mg / Ca+Na+K (D) Intensité des raies d'émission de C (678 nm) et O (777 nm) extraites des spectres LIBS de la calcite. On représente en noir la droite représentant la contribution du  $CO_2$  atmosphérique. Dans les graphiques C et D, les données correspondant à la SCCT de calcite sont en orange, les autres SCCTs sont reportées en bleu. Figure extraite de CLAVÉ et al. accepted.

IR (Figure 4.10B) présentent clairement les bandes d'absorption caractéristiques de la calcite à 2.34 et 2.53 micromètres. Ces deux observations confirment la capacité de SuperCam de détecter les modes de diffusion Raman, ainsi que les bandes d'absorption permettant d'identifier, et possiblement de caractériser des carbonates à la surface de Mars.

Les sept observations LIBS donnent des spectres très similaires (Figure C.6), indiquant une bonne répétabilité des mesures, et les données MOC en résultant sont très proches de la composition de référence de cette cible, mesurée au laboratoire par ICP-MS avant le lancement (Table C.3). En particulier, le total MOC est très bas, proche de 57 wt.% et largement dominé par le  $CaO$ , comme attendu. La teneur en  $SiO_2$  (comme  $Al_2O_3$ ) étant très faible, cette cible est très proche du pôle Ca+Na+K dans le diagramme ternaire présenté en Figure 4.10C. De plus, en affichant l'intensité du signal d'oxygène en fonction de l'intensité du signal de carbone (Figure 4.10D), on observe que le signal de C de la calcite est  $\sim 40\%$  plus important que celui de cibles non-carbonatées présentant un signal d'O comparable. Les intensités

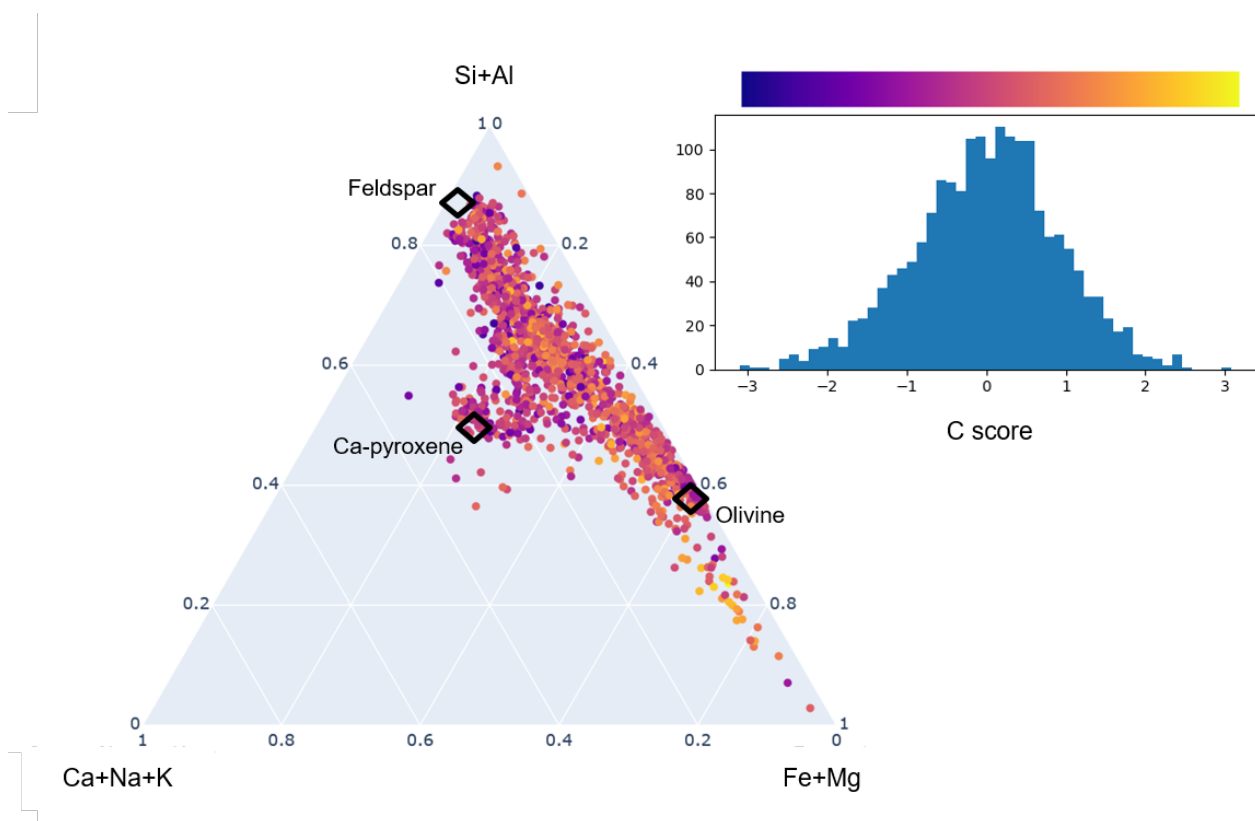


de C et O des calcites suivent une tendance différente de celles des cibles non-carbonatées, cette dernière correspondant à la contribution atmosphérique; les variations d'intensité sont attribuées à de légères variations des conditions d'observations, comme le *focus*, ou la densité atmosphérique. Puisque les SCCTs sont analysées à la même distance de SuperCam, on peut directement utiliser la médiane de la distance entre chaque point et la tendance atmosphérique (comme détaillé en section 4.2.2.1), calculée pour les raies d'émission C 678 nm et C 723 nm, pour chaque observation de SCCT. Pour la calcite, on obtient des scores de carbone compris entre 1.87 et 5.56 pour les différentes observations.

## 4.2.4 Caractérisation des carbonates dans le fond du cratère

### 4.2.4.1 Observations générales

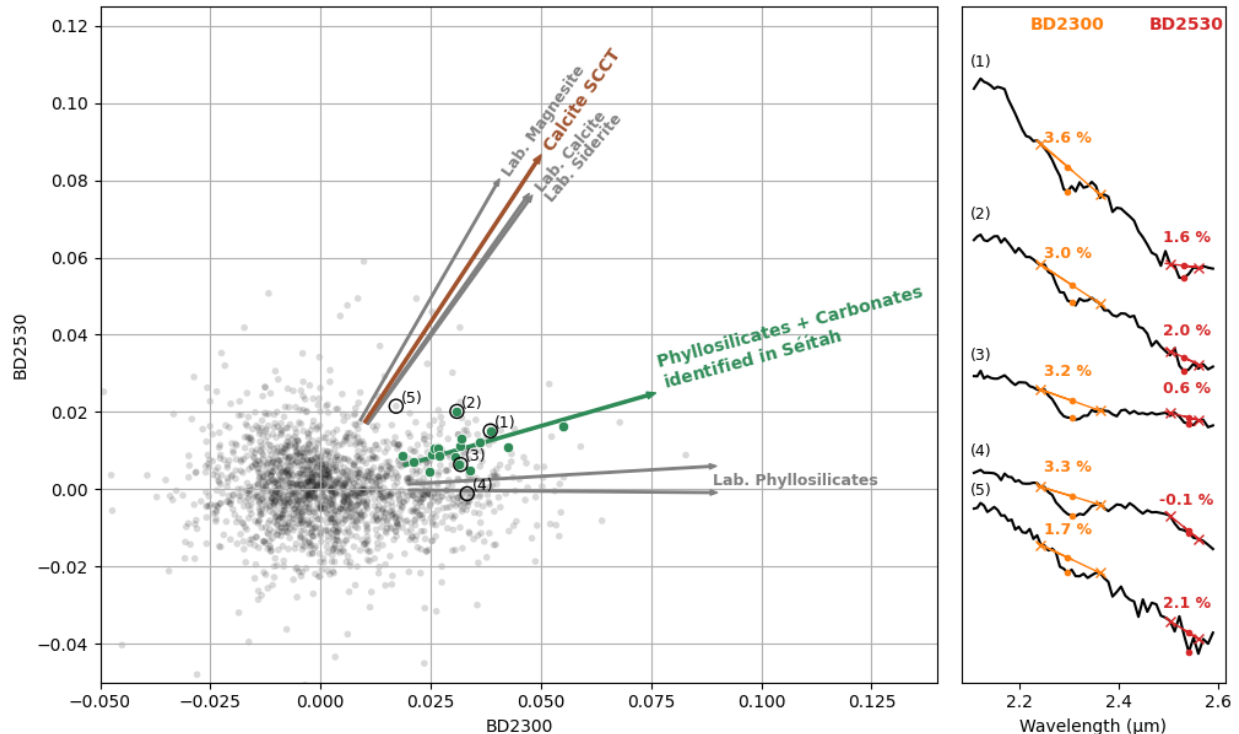
Environ 225 cibles martiennes ont été analysées en LIBS jusqu'au sol 420, pour un total de plus de 1900 points d'analyse. Dans le diagramme ternaire Si+Al / Ca+Na+K / Fe+Mg obtenu à partir des données MOC, on observe que la majorité des ces points présentent des compositions intermédiaires entre l'olivine, le pyroxène riche en calcium et le feldspath (Figure 4.11). De plus, la distribution des valeurs de score de carbone, présentée en Figure 4.11, est proche d'une loi normale, centrée sur zéro, comme attendu si la plupart des points ne présente qu'un signal de carbone lié à la contribution atmosphérique. Il est donc



**Figure 4.11** – Observation des données LIBS acquises avec SuperCam jusqu'au sol 420. Dans le diagramme ternaire Si+Al / Ca+Na+K / Fe+Mg, les compositions des points analysés sur Mars sont indiqués par les ronds de couleur (MOC pour les spectres moyens); trois compositions de référence (olivine, pyroxène de calcium et feldspath) sont indiquées par les losanges noirs. Le code couleur s'appuie sur les valeurs du score de carbone, dont la distribution est présentée à droite. Figure extraite de CLAVÉ et al. accepted.

cohérent d'utiliser les critères de sélection présentés précédemment, à savoir un score de carbone supérieur à 1.28 associé à une teneur en  $SiO_2$  inférieure à 30 wt.%. On identifie ainsi 26 points compatibles avec des carbonates (listés en Table C.4, sections S1, C, M1 et M2).

Pour les données IRS, on dispose de plus de 1950 points, analysés sur 226 cibles autour du rover. Pour ces observations, ainsi que pour les spectres acquis sur la SCCT de calcite, on extrait les profondeurs des bandes d'absorption à 2.3 et 2.5  $\mu m$  (notés BD2300 et BD2530, respectivement) et on les affiche dans la Figure 4.12A.



**Figure 4.12** – (A) Observation des profondeurs des bandes à 2.3 et 2.5  $\mu m$  dans les spectres IRS acquis avec SuperCam jusqu'au sol 420. Les points gris correspondent à tous les spectres IR acquis autour du rover; les points verts indiquent les spectres contenant des signatures de carbonates + phyllosilicates. On présente les spectres des points entourés et numérotés en (B). La flèche brune indique la direction des observations de la cible de calibration de calcite sur Mars; les flèches grises représentent les tendances obtenues pour des phases minérales pures au laboratoire : carbonates (magnésite, calcite et sidérite) et phyllosilicates (nontronite et serpentinite). (B) Calcul des profondeurs de bandes et exemples de spectres correspondant à des mélanges de carbonates et de phyllosilicates (1 : Broken Mountain #1 ; 2 : Mousiers Sainte Marie #2 ; 3 : Garde 207 #5), à un phyllosilicate (4 : Garde 210 #1), et à un spectre pour lequel la profondeur de la bande à 2.5 est sur-estimée à cause du bruit (5 : Pal #2). Figure extraite de CLAVÉ et al. accepted.

On compare le ratio des profondeurs de bandes à 2.3 et 2.5  $\mu m$  observées pour la SCCT de calcite (flèche marron) à ceux obtenus à partir de spectres de carbonates acquis en laboratoire (flèches grises); on observe une bonne cohérence de ces observations. En ce qui concerne les spectres de cibles martiennes (points gris), on voit qu'il n'y a pas de corrélation globale entre ces deux paramètres spectraux. Ceci n'est pas surprenant car i) on s'attend à observer une telle corrélation seulement pour certaines minéralogies

données, notamment les carbonates ; ii) on ne s'attend pas à ce que toutes les cibles analysées contiennent des carbonates ; iii) des variations de compositions, ainsi que de tailles de grain entraînent des variations du ratio entre les profondeurs de bandes à 2.3 et 2.5  $\mu\text{m}$ .

Pour identifier les points contenant des carbonates, on a utilisé les critères suivants : une profondeur de bande à 2.3  $\mu\text{m}$  supérieure à 2 %, une profondeur de bande à 2.5  $\mu\text{m}$  supérieure à 1 %, des rapports signal sur bruit suffisants pour ces bandes (caractérisés par ROYER et al. revised), ainsi qu'une inspection visuelle de ces spectres. On illustre en Figure 4.12B les signatures et paramètres spectraux correspondant à des carbonates en concentrations variées (spectres 1-3), un phyllosilicate (spectre 4) et un spectre dans lequel le paramètre BD2530 sur-estime la profondeur de la bande à 2.5  $\mu\text{m}$  à cause du bruit (spectre 5). Ces cinq points sont représentés en Figure 4.12A à l'aide de cercles noirs, et numérotés. Les spectres correspondant aux détections de carbonates sont représentés en vert ; on observe qu'ils présentent une certaine corrélation entre les paramètres BD2300 et BD2530 (flèche verte), et que cette corrélation ne correspond pas au ratio observé pour les carbonates purs (SCCT de calcite ou spectres de laboratoire), car la bande à 2.3  $\mu\text{m}$  est plus profonde que la 2.5, ce qui n'est pas observé pour des carbonates purs. Le ratio correspondant est intermédiaire entre celui des carbonates et celui observé pour des phyllosilicates (observations de laboratoire représentées par des flèches grises), ce qui indique probablement que ces deux phases sont présentes en mélange dans les points représentés en vert. De tels mélanges ont été observés au laboratoire, et présentent des signatures comparables [ex. BISHOP et al. 2013]. Cette observation est cohérente avec des analyses comparables effectuées à partir des rapports signal sur bruit de ces deux signatures, présentées dans ROYER et al. revised ; c'est également cohérent avec les données orbitales de cette région [ex. HORGAN et al. 2020].

Enfin, en Raman, sur les  $\sim 150$  points analysés sur  $\sim 15$  cibles, un seul point présente une signature de carbonate ; cette détection est présentée plus bas, et le spectre inclus dans la Figure 4.13.

Dans les parties suivantes, on étudie ces possibles détections de carbonates de plus près. On caractérise les carbonates détectés dans Seitah, le membre Content, et Maaz. Dans chaque unité, on compare les détections de carbonates obtenues dans les *patches* abrasés vs les surfaces naturelles. On commence par analyser les *patches* car i) on passe généralement plus de temps à analyser les cibles abrasées que les autres cibles, donnant lieu à des statistiques plus significatives ; ii) les *patches* ne présentent pas de *coating* ou de poussière, qui peuvent interférer avec l'analyse de la roche, ce qui facilite les analyses ; iii) ces *patches* sont utilisés pour caractériser les échantillons collectés pour un futur retour sur Terre (MSR) et leur analyse présente donc un intérêt scientifique majeur. Les cibles non-abrasées analysées de façon quasi-quotidienne par SuperCam le long du trajet du rover fournissent des éléments de contexte, permettent d'identifier les cibles et régions d'intérêt, et de généraliser les observations tirées des *patches*.

Les points correspondants aux détections de carbonates en LIBS et VISIR sont listés dans les Tables C.4 et C.5, respectivement ; leur distribution le long du trajet du rover est représentée en Figure 4.17.

### 4.2.4.2 Seitah

#### *Patches* abrasés

Trois cibles ont été abrasées dans Seitah : Garde (analysée entre les sols 206 et 210), Dourbes (sols 259 à 278) et Quartier (sols 290 à 321).

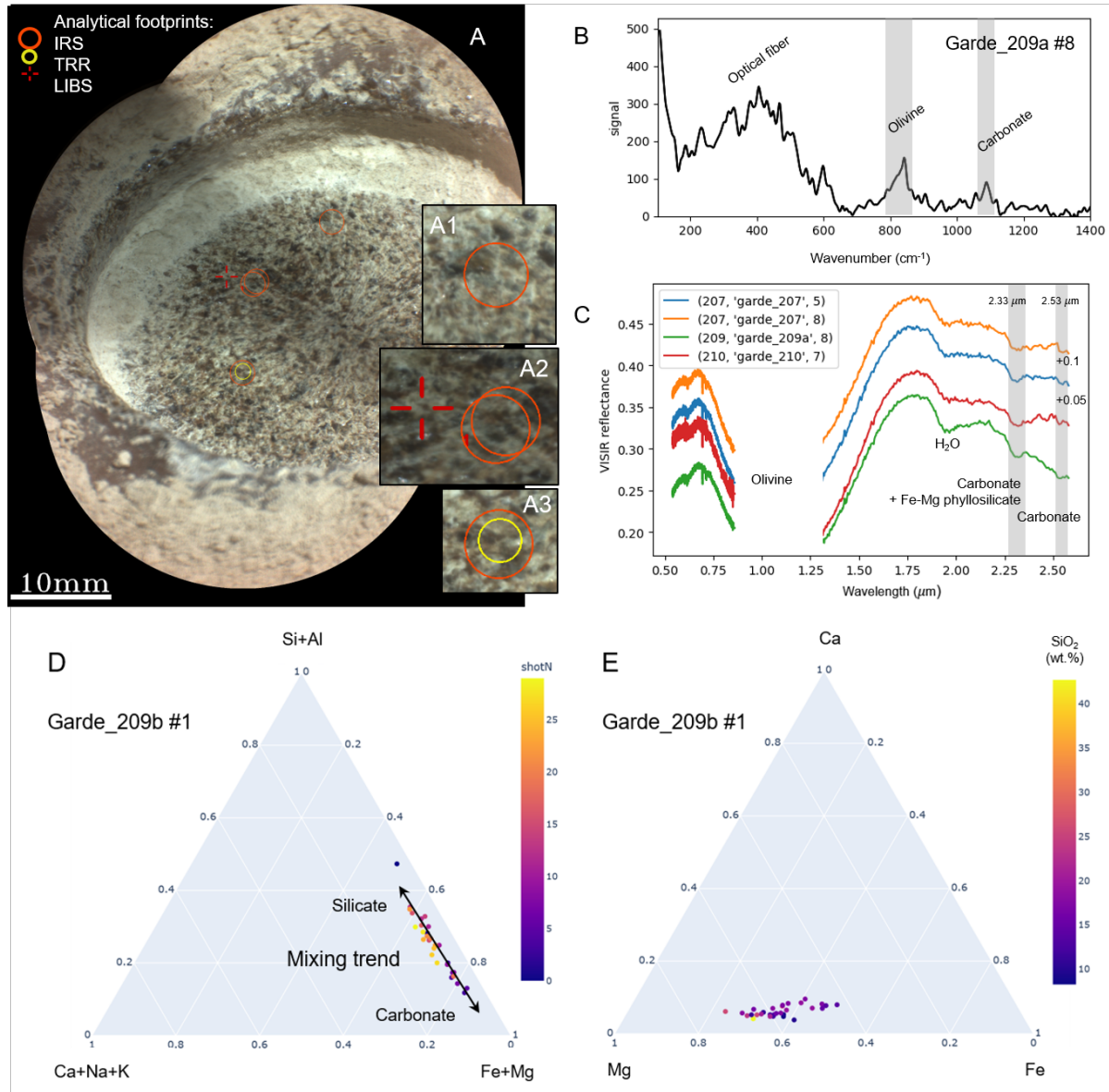
Parmi les cibles analysées avec SuperCam au cours des 420 premiers sols, le *patch* Garde est la seule qui présente des signatures de carbonate en LIBS, VISIR et Raman (parmi les 16 cibles analysées avec les

trois techniques). Quatre *rasters* multi-techniques ont été effectués sur cette cible (22 points analysés en LIBS, 27 en IRS et 27 en Raman); les points où des carbonates ont été détectés sont présentés sur la mosaïque en Figure 4.13A.

Parmi les différentes acquisitions sur ce *patch*, un spectre Raman présente une signature de carbonate (Garde 209a #9, spectre en Figure 4.13B, localisation de l'analyse en A3). On observe un pic à  $1087.5 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$  (SNR  $\sim 70$ ), que l'on interprète comme étant un mode de diffusion  $\nu_1$  (étirement symétrique) du groupe carbonate. On n'observe pas d'autre mode associé aux carbonates. Sans autre mode, et avec ce faible signal (légèrement supérieur à notre seuil de SNR, fixé à 50), ce spectre ne permet donc pas de contraindre précisément la composition chimique de la phase carbonatée observée; on observe simplement que la position du mode  $\nu_1$  peut correspondre à une solution solide entre la magnésite et la sidérite [RIVIDI et al. 2010]. Par ailleurs, ce spectre Raman présente la signature de la fibre optique (décrite au chapitre 3), ainsi qu'un pic vers  $830 \text{ cm}^{-1}$  que l'on interprète comme le doublet de l'olivine – non résolu à cause du faible signal – dû à l'étirement du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . Notons que le doublet d'olivine est observé dans un certain nombre de spectres Raman acquis dans Seitah – dans Garde et les autres *patches*, ainsi que certaines cibles naturelles [BEYSSAC et al. soumis]; en revanche, le spectre Raman acquis au point Garde 290a #9 est le seul à présenter une signature de carbonate pour le moment.

En IRS, on observe des signatures de carbonates dans plusieurs points (en particulier Garde 209a #8, mais aussi, dans une moindre mesure dans les points Garde 207 #5 et 8, et Garde 210 #7; les spectres correspondants sont présentés en Figure 4.13C). Ces spectres présentent également des signatures attribuées à l'olivine et de phyllosilicates. Ces phases sont identifiées grâce aux éléments suivants : i) une large bande d'absorption centrée vers  $1 \mu\text{m}$ , dont on peut observer les deux côtés dans les spectres VIS et IR de SuperCam, en dessous de  $0.85 \mu\text{m}$  et au dessus de  $1.3 \mu\text{m}$ , attribuée à l'olivine, la sidérite, ou une combinaison de ces deux phases; ii) une relativement large bande à  $2.3 \mu\text{m}$  attribuée à un mélange de carbonates et de phyllosilicates; et finalement iii) une petite absorption vers  $2.5 \mu\text{m}$ , qui permet de confirmer la présence de carbonates, en plus des phyllosilicates [MANDON et al. accepted]. On observe également une bande d'hydratation à  $1.9 \mu\text{m}$ .

Enfin, un spectre LIBS acquis dans Garde présente les caractéristiques attendues pour des carbonates (Garde 209b #1, compositions tir à tir en Figure 4.13C-D). En effet, ce spectre – et la composition MOC associée – présente les caractéristiques suivantes : i) les intensités des raies d'émission du C sont élevées, et le rapport C sur O est cohérent avec un excès de carbone par rapport à la contribution atmosphérique (C score de 1.64); ii) la teneur en silicium est trop faible pour une chimie dominée par une phase silicatée (15.5 wt.% de  $\text{SiO}_2$ ); iii) le total MOC est bas (79 wt.%), ce qui indique la présence en ce point d'éléments non quantifiés; iv) les teneurs en fer et magnésium sont élevées (26.7 wt.% de FeO et 28.6 wt.% de MgO). Tous ces éléments indiquent la présence de carbonate de Fe et Mg analysés en ce point. De plus, l'observation des compositions MOC obtenues à partir des spectres tir à tir en Figure 4.13D suggère un mélange entre une phase silicatée et un carbonate de fer et/ou magnésium. Le Mg#, défini comme le ratio  $\text{Mg}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  à partir des concentrations molaires, varie entre 0.54 et 0.73 pour les différents tirs. Les tirs présentant le plus faible Si+Al ( $< 0.2$ , indiquant la plus haute concentration de carbonates) présentent un Mg# autour de 0.6 et 3-4 wt.% de CaO. On note également que la teneur en calcium est relativement stable sur l'ensemble des tirs, indiquant que cet élément est présent dans les deux phases du mélange : le silicate et le carbonate (Figure 4.13E).



**Figure 4.13** – Détection multi-technique de carbonates dans le patch Gardé. (A) Mosaïque RMI de Gardé ; (A1-3) zooms et zones analysées correspondant aux détections de carbonates en LIBS, Raman et IRS : Gardé 210 #7 (A1), Gardé 207 #5 & 8 et Gardé 209b #1 (A2), et Gardé 209a #8 (A3). (B) Spectre Raman présentant une signature de carbonates (mode  $\nu_1$  à 1087.5 cm<sup>-1</sup>), le doublet de l'olivine (non résolu à cause du bruit vers 820-840 nm), ainsi que la signature de la fibre optique (en particulier entre 200 et 600 nm). (C) Spectres VISIR présentant une large absorption vers 1 micron attribuée à l'olivine, ainsi qu'une paire de bandes d'absorption à 2.3 et 2.5 μm indiquant un mélange de carbonate et de phyllosilicate. Les spectres présentent également une bande d'hydratation à 1.9 μm. (D-E) Diagrammes ternaires à partir des données MOC tir à tir. (D) Diagramme ternaire Si+Al / Ca+Na+K / Fe+Mg ; variation de composition entre une phase silicatée et une phase carbonatée illustrée avec la flèche noire. Les points sont colorés à partir du numéro du tir laser (#0 en surface, #30 en fin de série). (E) Diagramme Ca / Mg / Fe ; la couleur est basée sur la teneur en SiO<sub>2</sub> (en wt.%). Figure extraite de CLAVÉ et al. accepted.

On a également identifié des carbonates dans les *patches* Dourbes et Quartier, analysés dans Seitah ; on ne présente pas ces détections dans le détail ici. Les détections LIBS sont listées dans la Table C.4-S1, les détections IRS dans la Table C.5 ; les fréquences de détection par technique et par *patch* sont détaillées en Table 4.3 .

	Garde	Dourbes	Quartier	Total
LIBS	1/22 (4.5 %)	2/28 (7.1 %)	1/38 (2.6 %)	4/88 (4.5 %)
IRS	4/27 (14.9 %)	1/24 (4.2 %)	2/38 (5.3 %)	7/89 (7.9 %)
Raman	1/27 (3.7 %)	0/16 (0.0 %)	0/38 (0.0 %)	1/67 (1.5 %)

**Table 4.3** – Synthèse des détections de carbonates avec les différentes techniques d’analyse de SuperCam dans les *patches* abrasés de Seitah.

### Surfaces naturelles

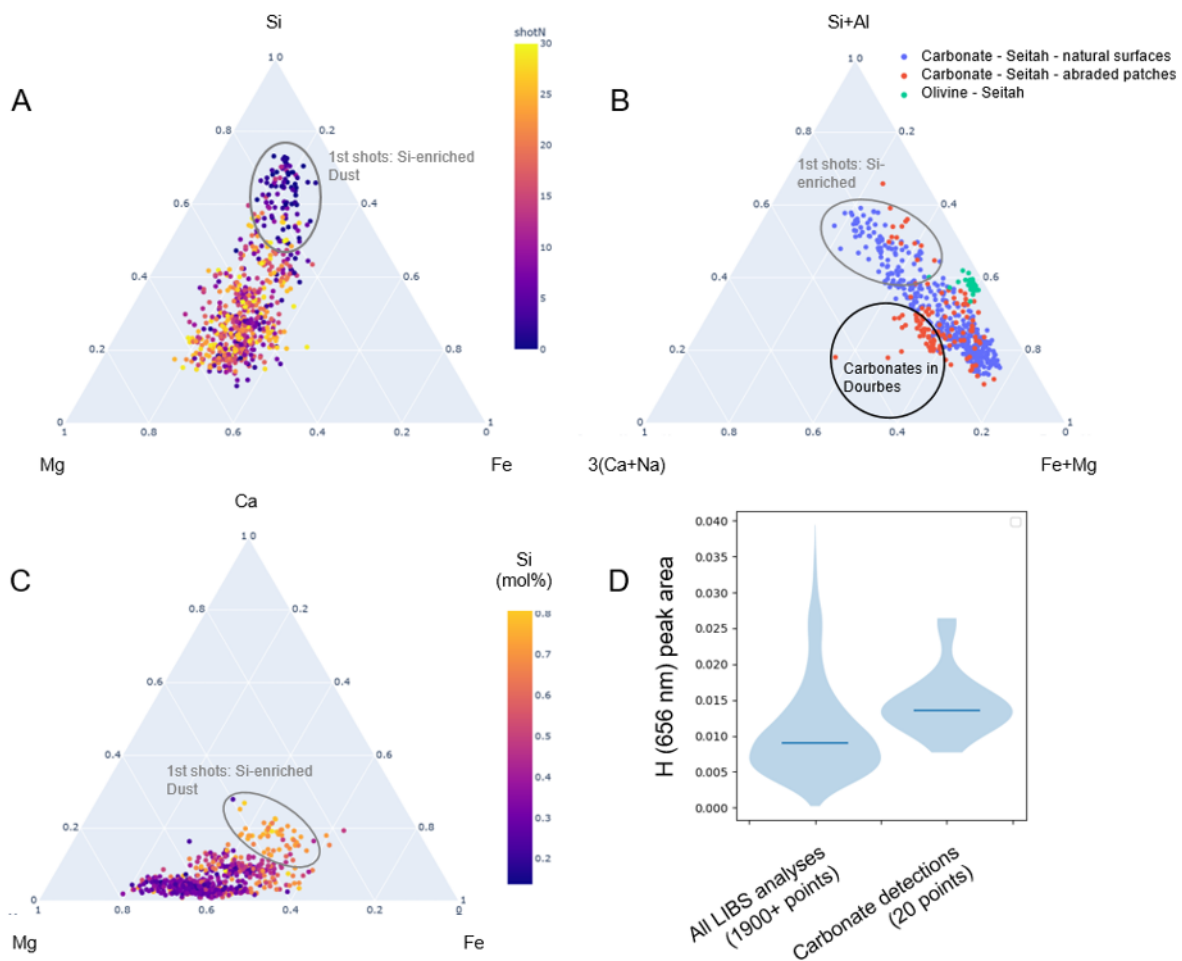
Parmi les 786 points analysés en LIBS sur des surfaces naturelles dans Seitah, 13 présentent des hauts scores de carbone ( $> 1.28$ ), ainsi que des faibles teneurs en  $SiO_2$  ( $< 30$  wt.%). Ces points, listés en Table C.4-S1, ont des faibles teneurs en  $Al_2O_3$  ( $< 7$  wt.%, et  $< 5$  wt.% pour 11 des ces 13 points), en  $CaO$  (entre 1 et 5 wt.%) et des Mg# entre 0.42 et 0.70 (calculés à partir des spectres moyens par point).

En analysant les données MOC tir à tir (Figure 4.14), on observe que le matériau sondé par les premiers tirs acquis à chaque point (points violets dans le diagramme ternaire de la Figure 4.14A ; ellipses grises pour les diagrammes 4.14A-C) présentent des teneurs en  $SiO_2$  relativement élevées, ainsi que des Mg# inférieurs au reste des tirs. Cela correspond à la couche de poussière, présente sur la plupart des cibles martiennes et généralement échantillonnée par les premiers tirs laser, avant qu’elle ne soit repoussée par l’onde de choc liée à l’ablation laser [LASUE et al. 2022]. Dans la suite, on ne s’attarde pas sur ces tirs, mais on se concentre sur les tirs laser correspondant aux roches, et en particulier, aux carbonates.

On observe une certaine variabilité des teneurs en calcium et sodium (Figure 4.14B). Par ailleurs, on observe que les points riches en carbonates identifiés dans Seitah (points rouges et bleus) contiennent des quantités de Ca et Na supérieures à ce qu’on observe localement dans l’olivine (points verts, correspondant à la composition d’un grain d’olivine analysé dans Pra Loup #9 au sol 323 ; la RMI de cette cible est présentée en Figure 4.15D, F). On observe également que les compositions obtenues sur les *patches* abrasés ou les surfaces naturelles (points rouges et bleus, respectivement) sont globalement superposées dans le diagramme ternaire considéré, bien que certains tirs acquis dans Dourbes aient une teneur en Ca plus élevée que le reste. On note de plus que la teneur en Ca est basse dans l’ensemble des tirs correspondant au matériau carbonaté (et non à la poussière ; Figure 4.14C). Enfin, le signal d’hydrogène dans les points carbonatés est plus élevé que le signal observé en moyenne dans les données LIBS de SuperCam (Figure 4.14D).

Sur les images RMI, les cibles (non abrasées) dans lesquelles les données LIBS indiquent la présence de carbonates présentent des textures granulaires, avec une distribution isotrope de grains fins ( $< 1$  mm) à moyens ( $< 5$  mm) ; cette texture est caractéristique des roches observées dans Seitah [BEYSSAC et al. soumis ; WIENS et al. 2022]. On n’a pas identifié de texture spécifique associée à la présence de carbonate,

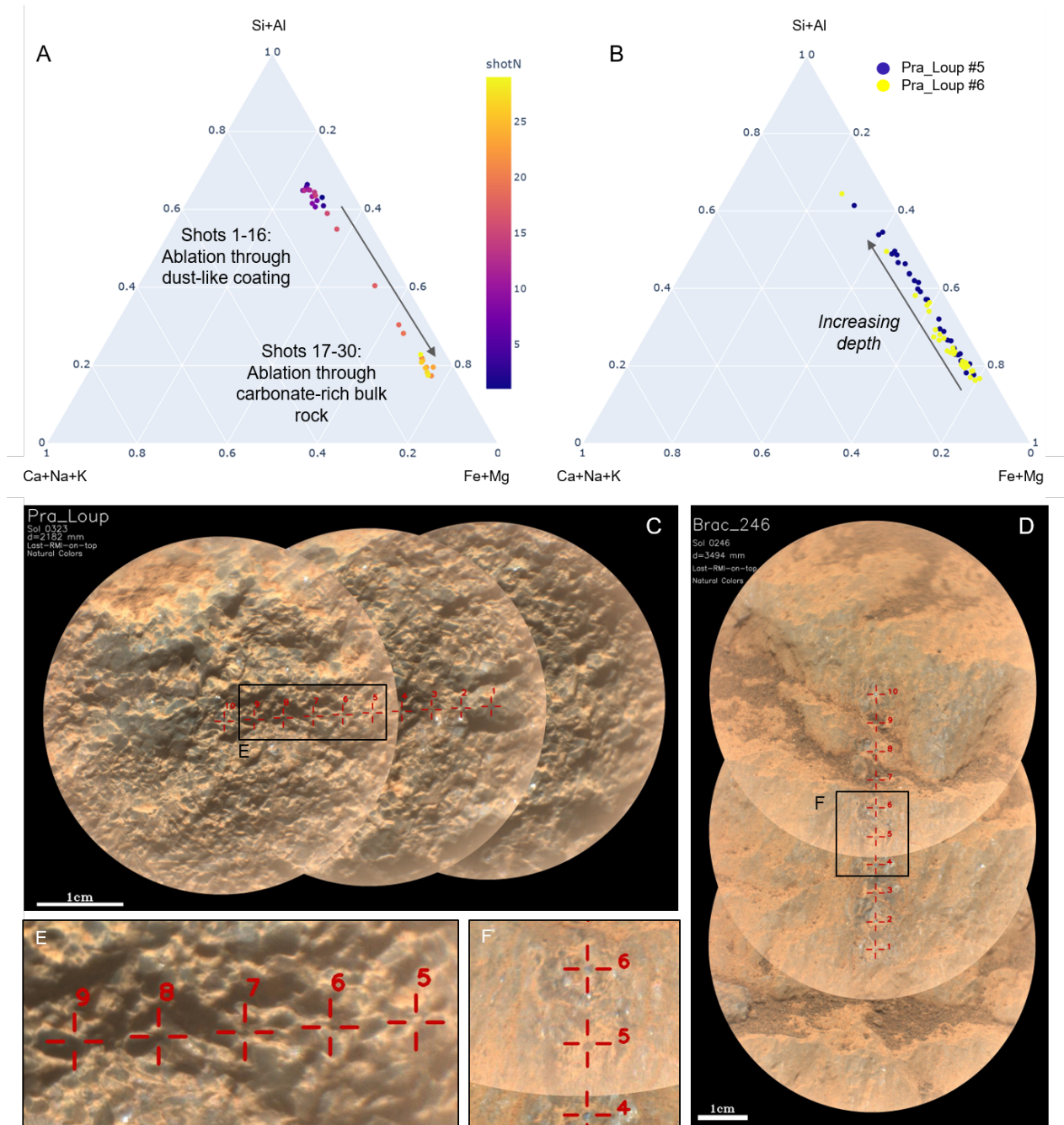
ni pu localiser précisément les carbonates vis-à-vis de ces grains (préférentiellement dans les grains, ou entre les grains, ...).



**Figure 4.14** – Composition tir à tir des carbonates détectés dans Seitah. (A) Diagramme ternaire Si / Mg / Fe ; code couleur basé sur le numéro du tir. Les premiers tirs, correspondant à la poussière, sont entourés en gris. (B) Diagramme ternaire Si+Al / 3(Ca+Na) / Fe+Mg ; code couleur basé sur la nature de la cible analysée : carbonates détectés dans les *patches* en rouge et dans les surfaces naturelles en bleu ; grain d'olivine en vert (PRA Loup #9, sol 323). (C) Diagramme ternaire Ca / Mg / Fe ; code couleur basé sur la teneur en  $SiO_2$ . (D) Intensité de la raie  $H\alpha$  de l'hydrogène dans les spectres riches en carbonates *versus* l'ensemble des observations LIBS. Les lignes bleues indiquent les valeurs médianes. Figure extraite de CLAVÉ et al. accepted.

En plus des treize points présentés ci-dessus, d'autres points analysés en LIBS semblent contenir des carbonates ; il faut cependant analyser les données tir à tir pour les identifier, car les carbonates sont mélangés à d'autres phases minérales et n'apparaissent que dans une partie des tirs. Pour cette raison, les spectres moyens de ces points ne permettent pas d'identifier directement la présence de carbonates à partir des critères utilisés précédemment. Deux exemples sont donnés ici : les points Brac\_246 #5 et Pra\_Loup #5 (présentés en Figure 4.15).

Brac\_246 #5 (analysé au sol 246 ; RMIs en Figure 4.15C&E) présente une score de carbone de 1.17, et n'a donc pas été inclus dans la liste des points riches en carbonates ; de plus, la teneur en  $Al_2O_3$



**Figure 4.15** – Identification de carbonates en mélange grâce aux données tir à tir ; compositions molaires dans des diagrammes ternaires Si+Al / Ca+Na+K / Fe+Mg. (A-B) Droites de mélanges entre deux phases minérales sondées par les tirs laser. Les flèches indiquent la direction de l'ablation (profondeur croissante). (A) Compositions tir à tir de Brac\_246 #5 ; on observe deux groupes de points correspondant aux compositions de deux phases minérales distinctes : de la poussière indurée en surface et un matériau riche en carbonate en dessous. (B) Pra\_Loup #5 et 6 présentent des droites de mélange comparables ; le Si augmente avec la profondeur. (C-F) Images RMI de Brac\_246 et Pra\_Loup ; zoom sur les points d'intérêt en E et F ; le point #9 de Pra\_Loup a échantillonné un grain d'olivine. Figure extraite de CLAVÉ et al. accepted.



dans ce point est plus haute que ce qu'on attend typiquement pour un carbonate pur ( $\sim 7$  wt.%). Cependant, les données LIBS correspondant aux différents tirs laser acquis sur ce point montrent que deux matériaux de compositions différentes ont été analysés successivement lors de l'ablation. Les  $\sim 15$  premiers tirs semblent avoir sondé de la poussière, ou un *coating* de poussière indurée, comme on en a observé régulièrement dans le cratère Jezero [ex. GARCZYNSKI et HORGAN in prep. WIENS et al. 2022]. Les  $\sim 15$  tirs suivants présentent des faibles teneurs en Si et Al (ainsi que Ca, H et Ti), ainsi qu'un enrichissement relatif en Fe, Mg (d'après les MOC) et C (observation du signal), cohérent avec un matériau riche en carbonate. Considérant que le score de C obtenu à partir du spectre moyen de ce point n'est que légèrement en dessous du seuil, il pourrait s'agir d'un excès de carbone dans la moitié des tirs seulement.

La cible Pra\_Loup a été analysée au sol 323; des carbonates ont été identifiés au point #6 sur la base des critères décrits précédemment (Table C.4-S1). On s'intéresse ici au point #5 analysé sur cette cible; il présente une teneur en  $SiO_2$  de 40.4 wt.%, supérieure au seuil que l'on considère pour identifier les carbonates. La Figure 4.15B présente les compositions tir à tir obtenues pour les points #5 et 6; ces compositions sont alignées sur la même droite de mélange, indiquant qu'on a probablement échantillonné un mélange de deux phases minérales, présentes avec des concentrations variables : une phase silicatée et des carbonates. Dans ces deux points, les tirs riches en Si correspondent aux derniers tirs laser, indiquant que les carbonates sont situés en surface. Les scores de C des points #5 et 6 sont 1.51 et 3.72, respectivement, ce qui est cohérent avec la présence de carbonate dans ces deux points, en plus forte concentration dans le point #6.

Dans ces deux cas, l'analyse des données tir à tir a permis d'identifier des carbonates en mélange, soit en surface dans le cas de Pra\_Loup, soit sous un *coating* pour Brac\_246. Dans les deux cas, les données extraites des spectres moyens ne permettaient pas d'identifier de carbonates dans ces points. Ces observations permettent également de contraindre la composition des carbonates, en identifiant les éléments majeurs associés aux carbonates versus ceux qu'on retrouve dans des composantes silicatées en mélange.

Dans les données VISIR, on a identifié des signatures de carbonates dans huit spectres acquis sur des surfaces naturelles (listés en Table C.5; points verts dans la Figure 4.12; spectres en Figure C.7). Comme pour les signatures de carbonates identifiées dans les *patches*, les bandes d'absorption à  $2.3 \mu m$  sont plus larges et plus profondes que celles à  $2.5 \mu m$ , indiquant la présence de phyllosilicates en mélange. Les bandes à  $2.5 \mu m$  sont légèrement au dessus du niveau de bruit. Les spectres présentent également une large bande d'absorption vers  $1 \mu m$  attribuée à l'olivine, et une signature d'hydratation à  $1.9 \mu m$ .

Il est intéressant de noter que ces signatures de carbonates observées en VISIR ne correspondent pas aux cibles naturelles dans lesquelles on a détecté des carbonates en LIBS. On trouve cependant des détections LIBS et VISIR dans les mêmes affleurements.

Par ailleurs, parmi les huit spectres VISIR de surfaces naturelles présentant des signatures de carbonates, trois spectres ont été acquis sur une unique cible (Broken\_Mountain, sol 420), analysée au pied du delta, après la *drive campaign* qui a permis à *Perseverance* de faire le tour de Seitah (Figure 4.1E). Les signatures de carbonates observées dans cette cible sont parmi les plus prononcées observées dans le fond du cratère. Par ailleurs, cette cible appartient à l'unité cartographiée comme *crater floor fractured rough 2* (cff2) par STACK et al. 2020, qui se distingue de la cff1, i.e. Seitah, principalement sur la contribution des carbonates : plus intense dans le cff2. De plus, on a choisi de ne pas inclure dans l'article la cible King\_Salmon, analysée au sol 421, car on n'était, au moment de la préparation de l'article, pas certains de la nature de cette roche; en tant que roche sédimentaire, elle n'aurait pas fait parti du périmètre de cette étude. On a cependant montré depuis que King\_Salmon correspond à du matériel de Seitah plus

altéré, en observant : i) des grains millimétriques de forme comparable à ceux qu'on voit dans les roches de Seitah et de composition proche de l'olivine ; ii) 7 points sur 10 compatibles avec la présence de carbonates, selon les critères définis dans cette étude pour la LIBS et des signatures de carbonates en VISIR très prononcées (Figure C.8). Il s'agit donc de la cible avec la plus forte concentration de carbonates analysée dans le fond du cratère. Les observations effectuées avec SuperCam sur les cibles Broken\_Mountain et King\_Salmon sont donc tout à fait cohérentes avec les résultats obtenus depuis l'orbite, indiquant que la cff1 est comparable à la cff2, avec une teneur en carbonate plus importante. Dans la suite de cette partie, je ne reporte que les résultats inclus dans CLAVÉ et al. accepted ; les observations effectuées sur King\_Salmon ne sont donc pas incluses.

#### 4.2.4.3 Membre Content

Dans le membre Content, deux points sur quarante-six présentent de hauts scores de carbone et faibles teneurs en  $SiO_2$  (Table C.4-C). Dans ces points, on observe également un fort signal de Ti – un des plus forts observé jusque là dans Hotel #8 (sol 280), en particulier. Les données MOC indiquent 2-3 wt.% de  $TiO_2$  dans ces points, mais on sait que le modèle sous-estime les hautes teneurs en titane ; des analyses complémentaires indiquent que Hotel #8 pourrait contenir jusqu'à 33 wt.% de  $TiO_2$ . On interprète donc ces points comme un mélange d'oxydes de fer et titane (comme l'ilménite) et de sidérite (Mg# de 0.09-0.16). Aucun spectre VISIR ne présente de signature de carbonate significative dans les cibles du membre Content.

#### 4.2.4.4 Maaz

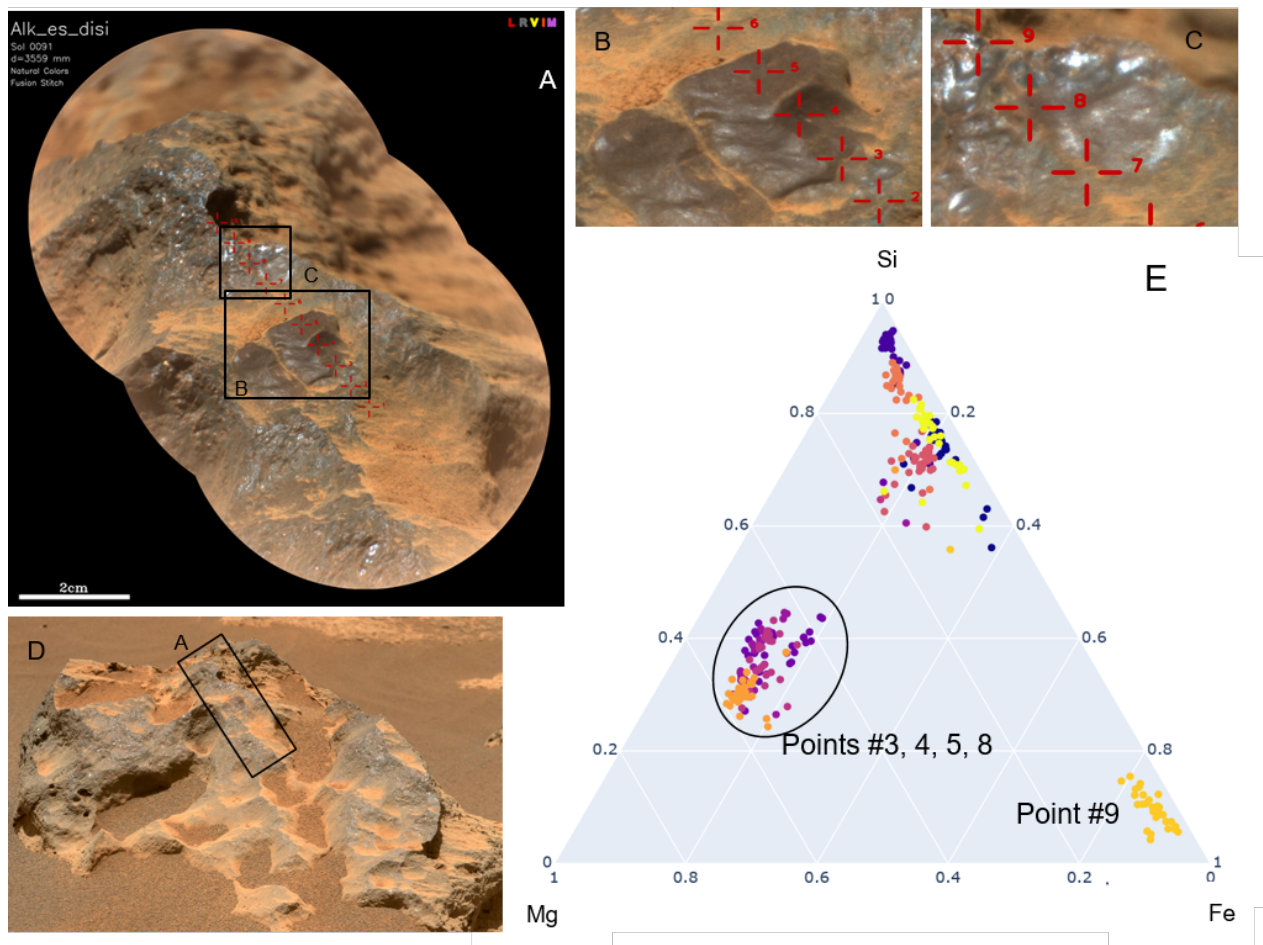
Quatre *patches* ont été abrasés et analysés dans Maaz : Guillaumes (sols 160s), Bellegarde (sols 180-190), Montpezat (sol 345-350), et Alfalfa (sols 370s). Parmi les 68 points analysés en LIBS, les 63 spectres VISIR et les 62 analyses Raman acquis sur ces *patches*, aucune signature de carbonate n'a été identifiée.

Dans les cibles non-abrasées analysées dans Maaz, on n'observe pas non plus de signature de carbonate dans les données VISIR. Dans les données LIBS, en revanche, huit points (sur 687 analysés sur des surfaces naturelles dans Maaz) présentent des scores de carbone et teneurs en silicium correspondant à nos critères et indiquant la présence de carbonates. Ces points ont également des totaux MOC relativement bas (66-80 wt.%). On sépare ces points en deux groupes distincts : i) des sidérites dans des cibles riches en titane (Table C.4-M1) et ii) des carbonates de fer et magnésium dans des *coatings* (Table C.4-M2).

Le premier groupe contient cinq points avec des faibles teneurs en magnésium (Mg# de 0.10-0.14), comparables à la composition des roches de Maaz. Le CaO varie entre 3.4 et 6.3 wt.%. Combiné aux scores de carbone de 1.6-2.0, cela indique la présence de sidérite. On note également des signaux de titane non négligeables. Ces points sont donc comparables aux carbonates détectés dans Content et identifiés comme de la sidérite en mélange avec des oxydes de fer et/ou titane (en concentrations variables).

Le deuxième groupe de carbonates détectés dans Maaz contient trois points listés en Table C.4-M2. On présente un de ces points en détail ici ; la même stratégie appliquée aux deux autres donne des observations comparables. La cible Alk\_es\_disi (sol 91, Figure 4.16) contient un certain nombre de points d'intérêt. En particulier, les points #3 à 5 contiennent peu de silicium ( $SiO_2 \sim 22$  wt.%), beaucoup de magnésium ( $\sim 38$  wt.% MgO, ce qui est rare dans les roches de Maaz) ainsi que des totaux MOC relativement faibles ( $\sim 76-78$  wt.%). Ils présentent également de forts signaux d'hydrogène, des signatures de CaF ainsi que de S, indiquant la présence de sulfates de Mg, possiblement mélangés à des

oxydes de fer et de la fluorite [MESLIN et al. in prep.]. Le point #8 présente également une partie de ces caractéristiques, en particulier les données MOC sont très similaires, y compris le MgO élevé et bas  $SiO_2$  (Figure 4.16E). Cependant, sur les RMLs, on voit que les points #3 à 5 ont échantillonné un *coating* brun relativement épais (Figure 4.16B); le point #8, lui, correspond à un *coating* beaucoup plus fin (Figure 4.16C). De plus, le score de carbone du point #8 est élevé (1.74 versus -0.63 à 0.85 dans les points #3 à 5); ce point présente également une signature de chlore, mais pas de S visible. Cette roche semble donc présenter deux *coatings* différents, mais présentant le même enrichissement en MgO, relativement à la roche : i) le *coating* épais contient des sulfates et de la fluorite, ainsi que de possibles oxydes/hydroxydes de fer; ii) le *coating* fin contient des carbonates de fer et magnésium (Mg# de 0.83, soit le plus élevé parmi les carbonates détectés dans les roches du fond du cratère).



**Figure 4.16** – Cible Alk\_es\_disi, analysée au sol 91. (A) Mosaique RMI avec la position des analyses LIBS (en rouge); (B-D) Zoom sur les *coatings* discutés ici; (D) image de contexte acquise par MastCam-Z. (E) Composition molaire tir à tir pour les 10 points analysés sur Alk\_es\_disi montrant l'enrichissement relatif en magnésium dans les points #3 à 5 et #8 (ellipse noire). Le point #9 correspond à une oxyde/hydroxyde de fer. Figure extraite de CLAVÉ et al. accepted.

Comme dans Seitah, on a également identifié quelques points contenant des carbonates en mélange, non-identifiables à partir des spectres moyens et de nos critères, mais dont les données tir à tir permettent la détection (Table C.4-M3).

#### 4.2.4.5 Bilan des détections de carbonates avec SuperCam dans le fond du cratère Jezero

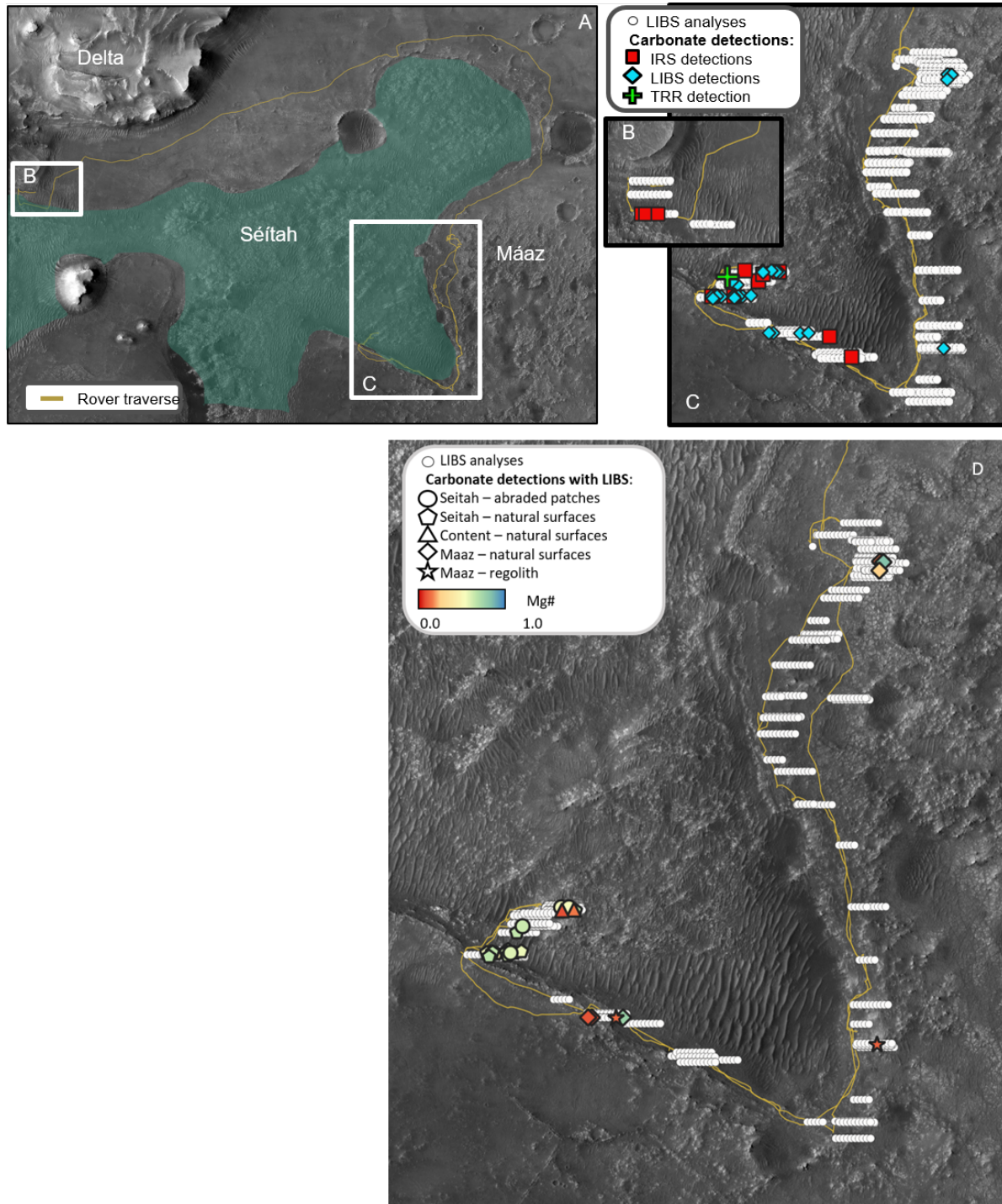
Les données LIBS, VISIR et Raman acquises avec SuperCam ont donc permis d'identifier et de caractériser différentes phases de carbonates le long du trajet de Perseverance dans les roches du fond du cratère Jezero (Figure 4.17).

Les carbonates détectés dans Seitah – dans les *patches* abrasés comme dans les surfaces naturelles – correspondent à des solutions solides de sidérite et magnésite, avec de faibles teneurs en calcium (1-5 wt.% CaO) et des Mg# de 0.42 à 0.70. La proportion de carbonates identifiés sur les analyses LIBS est plus élevée dans les *patches* que dans les surfaces naturelles (4.5 % et 1.7 % des points analysés, respectivement). Les carbonates sont associés à i) de l'olivine dans les données VISIR et Raman, et à l'échelle de l'affleurement en LIBS ; ii) des phyllosilicates, identifiés dans les spectres VISIR grâce à la largeur de la bande d'absorption à 2.3  $\mu\text{m}$ , ainsi que les profondeurs relatives des bandes à 2.3 et 2.5  $\mu\text{m}$ . Ces observations sont cohérentes avec les compositions observées dans les données LIBS tir à tir, indiquant que les carbonates sont mélangés à une phase minérale relativement enrichie en Ca, Na et Al+Si comparé à l'olivine.

Dans Seitah, les carbonates sont détectés i) en faible abondance, ii) dans l'ensemble de la zone explorée et iii) dans des roches représentatives, caractéristiques de la formation, interprétée comme un cumulat à olivine. Dans Maaz, en revanche, on trouve les carbonates dans des *outliers* chimiques : des roches relativement enrichies en titane par rapport au reste de la formation, et des *coatings* riches en magnésium. Dans Maaz, on n'a identifié de carbonates que dans les données LIBS, et pas dans les données VISIR et Raman, et seulement sur des surfaces naturelles, et pas dans les *patches* abrasés. On observe une majorité de sidérites ; les carbonates présentent alors un faible Mg#, comparable à celui des roches dans lesquelles on les trouve. À l'inverse (et contrairement aux carbonates trouvés dans Seitah), le reste présente une teneur en magnésium très supérieure aux compositions habituellement observées dans Maaz ; ces points sont associés à des sulfates présentant un enrichissement en Mg comparable aux carbonates.

Notons qu'aucun des carbonates détectés dans le fond du cratère n'est pur ; les données LIBS, Raman et VISIR indiquent des mélanges avec des silicates et parfois des oxydes/hydroxydes de fer et/ou titane dans Content et certaines cibles de Maaz, ou des sulfates de Fe et Mg.

Certaines des cibles dans lesquelles on a identifié des carbonates présentent de fort signaux d'hydrogène en LIBS, ainsi que des bandes profondes de  $\text{H}_2\text{O}$  à 1.9  $\mu\text{m}$  en VISIR, indiquant la présence de phases hydratées. Il est cependant difficile de déterminer si cette hydratation est associée aux carbonates eux-mêmes ou à une phase en mélange.



**Figure 4.17** – Distribution des carbonates détectés le long du trajet de Perseverance. (A) Trajet du rover (en brun) autour de Seitah (en vert). (B-C) Points analysés en LIBS avec SuperCam le long de la route (marqueurs blancs) et carbonates détectés en VISIR (carrés rouges), LIBS (losanges bleus) et Raman (croix verte). (D) Composition des carbonates détectés en LIBS le long de la traverse ; code couleur basé sur le Mg#. Les carbonates détectés dans les *patches* abrasés et les surfaces naturelles sont indiqués par des marqueurs différents.

#### 4.2.4.6 Mise en contexte : comparaison de nos résultats avec les carbonates martiens présentés ailleurs

Dans cette partie, on compare les carbonates détectés avec SuperCam à ceux reportés dans d'autres études, basées sur des données orbitales, *in situ*, ou à partir de météorites martiennes, ou bien à partir des instruments de science de proximité de Mars2020.

##### Comparaison avec les détections de carbonates avec SHERLOC et PIXL

À bord de *Perseverance*, deux autres instruments scientifiques ont reporté des détections de carbonates : SHERLOC et PIXL [CORPOLONGO et al. sub. FARLEY et al. 2022; RAZZELL-HOLLIS et al. 2022; SCHELLER et al. 2022; TICE et al. 2022]. Leurs détections sont cohérentes avec les résultats présentés dans cette étude et mettent en évidence la richesse de la complémentarité entre les instruments de science de proximité et ceux d'analyses à distance, dans la charge utile du rover ; on dispose ainsi à la fois de données de texture microscopique et d'une grande diversité d'analyses le long du trajet.

Comme avec SuperCam, les données de SHERLOC permettent d'identifier des carbonates dans les trois *patches* abrasés dans Seitah. Cette détection s'appuie sur un pic à  $1085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , interprété comme le mode  $\nu_1$  des carbonates ; cette position est compatible avec de la calcite, mais aussi avec de la sidérite, ou certaines solutions solides de sidérite et magnésite. Ces carbonates sont spatialement associés à des olivines, ou des sulfates, suivant les *patches*. Grâce à la quantification d'éléments majeurs, et la co-localisation avec les analyses de SHERLOC, PIXL a aussi observé ces carbonates dans le *patch* Dourbes, et les a caractérisés comme des carbonates de fer et magnésium, présentant un rapport Fe/Mg de 1. Cette composition est similaire à celle des grains d'olivine caractérisés par PIXL dans cette cible.

SHERLOC a également noté de possibles (rares et faibles) signatures de carbonates dans deux des quatre *patches* abrasés dans Maaz [CORPOLONGO et al. sub.]. Ni SHERLOC, ni PIXL n'a identifié de carbonates dans les trois cibles non abrasées qu'ils ont analysées dans Maaz. Ainsi, même si la distribution spatiale des carbonates détectés par SuperCam et SHERLOC dans Maaz n'est pas exactement la même, les deux instruments concluent que les carbonates sont plus rares, et moins uniformément distribués dans Maaz que dans Seitah.

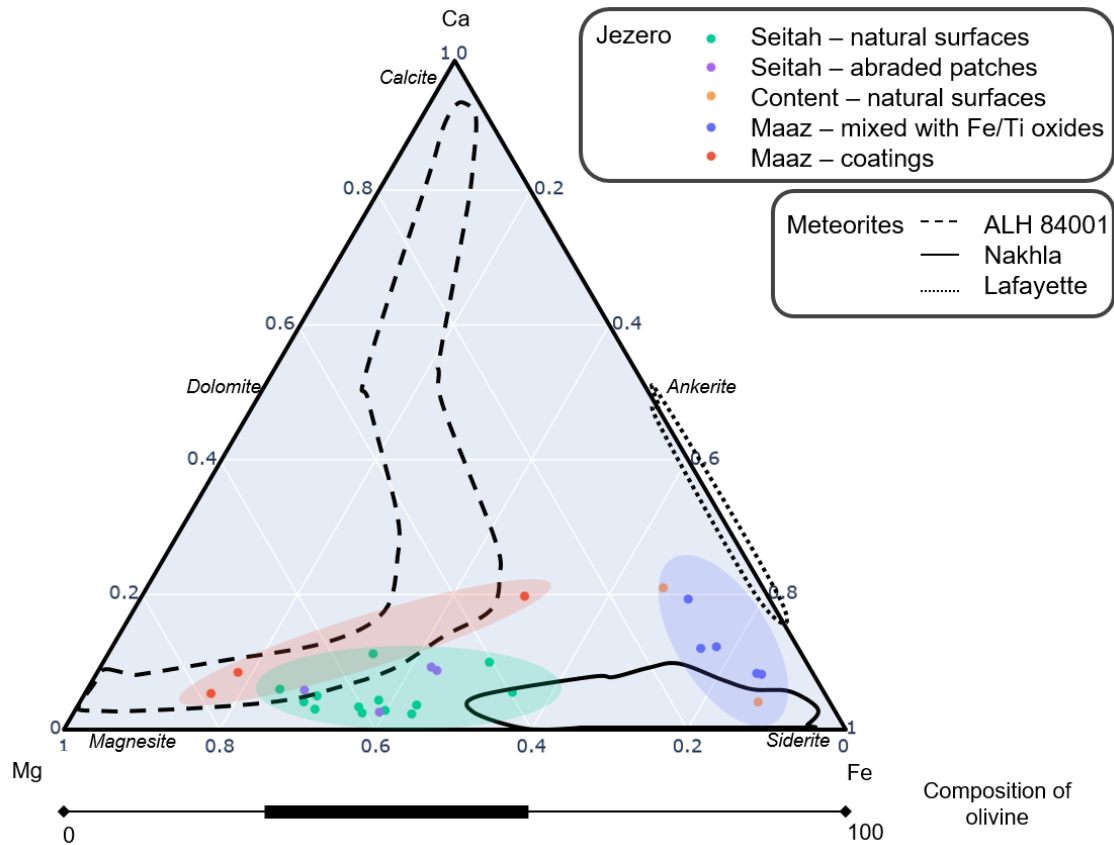
##### Comparaison des compositions chimiques des carbonates détectés

On compare les compositions des carbonates identifiés dans cette étude aux compositions de carbonates martiens reportées dans d'autres études et résumées en Table 4.4. On note que les carbonates martiens détectés depuis l'orbite, *in situ* ou dans les météorites martiennes présentent une variété de compositions entre les pôles de Ca, Fe et Mg. On compare les compositions des carbonates identifiés dans les météorites martiennes reportées dans BRIDGES et al. 2019 à celles obtenues dans cette étude (Figure 4.18).

Notons que la précision de la MOC est bien meilleure que leur justesse [R. ANDERSON et al. 2021]. De plus, les compositions présentées ici ne correspondent pas à des carbonates purs, mais aux mélanges analysés en LIBS – bien que l'analyse des données tir à tir ait montré que les proportions de Ca, Fe et Mg semblent stables dans la plupart des ces mélanges. Par conséquent, quand on compare les compositions MOC à des compositions tirées d'autres sources, il faut prendre davantage de précautions que quand on compare nos données entre elles. On invite donc le lecteur à considérer les compositions globales, représentées par les ellipses de couleur dans la Figure 4.18, et non les points individuels.

Contrairement à d'autres études, les carbonates analysés avec SuperCam sont relativement pauvres en calcium ; on y trouve des solutions solides de sidérite et magnésite, tendant dans certains cas vers la magnésite. Dans les données SuperCam, on observe trois catégories de carbonates :

- les sidérites observées dans Maaz et dans le membre Content (ellipse bleue) présentent une composition intermédiaire entre celles des carbonates détectés dans les météorites Nakhla et Lafayette (deux nakhlites). Par ailleurs, l'association spatiale de ces sidérites à des phases riches en titane rappelle des observations d'assemblages de sidérite et d'ilménite dans certaines nakhlites [BRIDGES et GRADY 1999, 2000].
- Les carbonates enrichis en Mg observés dans certains *coatings* de Maaz (ellipse rouge) semblent compatibles avec la partie pauvre en calcium des carbonates de ALH 84001.
- Les carbonates de Fe et Mg observés dans Seitah (ellipse verte) semblent de composition intermédiaire entre ceux de Nakhla et ALH 84001.



**Figure 4.18** – Composition des carbonates détectés par unité, et comparaison avec les compositions reportées pour les carbonates détectés dans les météorites martiennes [BRIDGES et al. 2019]. La barre sous le diagramme ternaire représente les compositions (Fe/Mg) des olivines détectées dans Seitah et caractérisées par BEYSSAC et al. soumis. Figure extraite de CLAVÉ et al. accepted.

La plupart des carbonates détectés avec SuperCam sont dans des roches, à l'exception de quelques détections dans des sols grossiers (grains millimétriques), supposés dériver de l'érosion des roches locales. Des études précédentes, à partir de données orbitales et *in situ*, ont reporté des faibles concentrations (1-5 wt.%) de carbonates dans des sols ou la poussière sur Mars, avec des compositions variables. Ces concentrations sont probablement trop faibles pour qu'on puisse reproduire ces détections avec SuperCam.

### Comparaison des abondances de carbonates reportées

Comme décrit précédemment, des efforts considérables ont été déployés jusqu'ici pour dresser l'inventaire du carbone présent à la surface de Mars. Les carbonates constituant un réservoir clé du carbone martien, de nombreuses études ont tenté d'en contraindre la taille (Table 4.4).

Les données SuperCam ne nous permettent, pour le moment, pas de quantifier précisément la concentration de carbonate, ni dans les points où on les détecte, ni plus généralement dans les formations explorées par le rover. On note toutefois qu'on a détecté des carbonates dans un petit nombre de points ( $\sim 30$  détections sur 2000 analyses LIBS). Dans ces points, à l'échelle de l'analyse LIBS (centaine de micromètres), on trouve probablement plus de 13 wt.% de C [BECK et al. 2017], mais on y observe également des raies d'émission liées au silicium, et la teneur minimale en  $SiO_2$  détectée dans ces points est de 10 wt.% indiquant qu'on n'a pas analysé de carbonate pur. À l'échelle des analyses LIBS, on a donc entre 15 et 80 wt.% de carbonates dans les points identifiés, listés dans la Table C.4. En VISIR, on peut tenter de modéliser des spectres résultant de mélanges non linéaires de phases minérales; en ajustant les contributions de différentes phases pour reproduire les données, on peut tirer des informations quantitatives [POULET et al. 2022]. Pour reproduire les spectres de SuperCam présentant les signatures de carbonates les plus intenses observées dans Seitah, le modèle utilise une combinaison de phases minérales primaires (olivine et augite), et secondaires (phyllosilicates et carbonates), incluant jusqu'à 10 - 20 vol% de carbonate de magnésium (à l'échelle du FOV VISIR, diamètre millimétrique). Les ratios des SNR des bandes d'absorptions à 2.3 et 2.5  $\mu m$  des carbonates détectés sur Mars (listés dans la Table C.5) sont comparables aux valeurs obtenues pour des spectres de laboratoire de mélanges de carbonates et de phyllosilicates comprenant 3 à 20 % de carbonates à l'échelle du FOV VISIR (i.e. abondance locale maximale) [ROYER et al. revised].

Les observations du rover, et les résultats de cette étude indiquent donc que le fond du cratère Jezero est constitué de roches ignées [ex. FARLEY et al. 2020] avec une faible proportion de carbonates, et pas de roches sédimentaires riches en carbonates comme dans le cratère Gusev [SQUYRES et al. 2004].

Notons tout de même que les critères utilisés dans cette étude pour identifier les carbonates, notamment dans les données LIBS, sont très conservatifs. Il est donc probable qu'on sous-estime le nombre de points contenant des carbonates. De plus, on ne s'attend pas à détecter de faibles concentrations comme reportées dans la poussière dans certaines études [ex. BANDFIELD 2003].

#### 4.2.4.7 Discussion & implications pour la formation des carbonates dans le cratère Jezero

Plusieurs processus de formations ont été proposés pour expliquer les carbonates martiens, y compris les carbonates identifiés dans Jezero depuis l'orbite [ex. D. ANDERSON et al. 2017; BRIDGES et al. 2019; MESLIN et al. 2013; SCHELLER et al. 2021; TARNAS et al. 2021]. Dans cette section, on discute de certains de ces processus, pour déterminer s'ils peuvent expliquer les phases carbonatées observées avec SuperCam.

La faible concentration de carbonates détectés dans le fond du cratère Jezero peut être expliquée de plusieurs façons, non exclusive : (i) si la source de  $CO_2$  était limitée, par exemple sous la surface, et/ou sans contact avec une atmosphère riche en  $CO_2$ , on aurait une formation préférentielle d'argiles par rapport aux carbonates [KELEMEN et al. 2011]; (ii) s'ils se sont formés récemment (par exemple, pendant l'Amazonien), la pression partielle de  $CO_2$  et/ou l'activité de l'eau étai(en)t faible(s), limitant la formation de carbonates; (iii) des carbonates initialement présents en faibles quantités ont pu voir leur concentration diminuer encore par dissolution secondaire et remplacement par des sulfates et/ou des argiles; (iv) la réactivité de surface de minéraux primaires comme l'olivine a pu être réduite par passivation, limitant la carbonatation [ex. SALDI et al. 2015].



Location	Technique/ instrument	Carbonate (composition + amount)	Reference
Nil Fossae	Orbital - CRISM on MRO	Mg-rich Equal ratio of Fe and Mg < 20% at the dam scale > 9% at the 2-3 km scale	EHLMANN et al. 2008a BROWN et al. 2010 C. S. EDWARDS et EHLMANN 2015 SAIVATORE et al. 2018 HORGAN et al. 2020 ; TARNAS et al. 2021 ZASTROW et GLOTCH 2021
Marginal carbonates, Jezero Crater	Orbital - CRISM on MRO	Hydrated Mg-carbonate	HORGAN et al. 2020
Syrtis Major, Margaritifer Planum, Lunae Planum, Elysium Planum	Orbital - PSF on Mars Express	Mg-rich, possible small variations of composition between regions	PALOMBA et al. 2009
Several craters	Orbital	Ca/Fe carbonates	F. G. CARROZZO et al. 2013 CARTER et al. 2015 ; W'RAY et al. 2016
Comanche outcrop, Columbia Hills, Gusev Crater	In situ - Spirit (MER)	Mg :Fe of 75 :25% 16-34% of the outcrop	MORRIS et al. 2010
Martian dust	Orbital - TES on Mars Global Surveyor	<5% in Martian dust (<10- $\mu$ m grain size)	BANDFIELD 2003
Martian equatorial soils	In situ - mini-TES on MER	Mg-carbonates	CHRISTENSEN et al. 2004
Martian Polar soil	In situ - TEGA on Phoenix Polar lander	Calcite, ankerite, dolomite and/or Ca-rich solid solution chemistry with Fe and/or Mg	SUTTER et al. 2012
< 150 $\mu$ m size fraction of soil in Gale crater	In situ - SAM on Curiosity	1-2% Mg-Fe rich	ARCHER et al. 2014
Eolian sediments in Gale Crater	In situ - SAM-EGA on Curiosity	0.7 $\pm$ 0.1 wt.% Fe-Mg carbonates	SUTTER et al. 2017
Glen Torrdon, Gale Crater	In situ - ChemMin on Curiosity	2.2 wt.% siderite in 1 drill sample Carbonates in 5/7 drill samples	TURNER et al. 2022
Meteorite ALH 84001	Laboratory	Magnesite, Fe-Mg-rich & calcite endmembers <1%, heterogeneous distribution	HALEVY et al. 2011 ; SHAHEEN et al. 2015 BRIDGES et al. 2001 ; TREIMAN 2021
Nakhilites except Lafayette	Laboratory	Low-Ca, Fe-enriched compared to ALH 84001	BRIDGES et al. 2019
Lafayette	Laboratory	Siderite to calcite	BRIDGES et al. 2019

**Table 4.4** – Compositions et concentrations de carbonates reportées dans la littérature, à partir d'études orbitales, *in situ*, ou de météorites martiennes au laboratoire.

Puisqu'il est établi que le cratère Jezero a, dans le passé, été rempli d'eau et constitué un lac, les premiers scénarios envisagés pour expliquer la présence de carbonates dans le fond du cratère s'appuient sur ce lac. Dans un premier scénario, l'eau du lac se charge progressivement en sels provenant des roches basaltiques du bassin versant par évaporation. La précipitation à basse température dans un tel lac alcalin peut entraîner la formation de larges dépôts de carbonates [ex. RUFF et al. 2014; ZEYEN et al. 2021]. Ce processus pourrait expliquer les carbonates marginaux observés à la base du flanc du cratère Jezero [HORGAN et al. 2020]. Concernant les carbonates observés dans le front du cratère et étudiés ici, cependant, c'est moins convaincant. En effet, les carbonates de calcium précipitent plus rapidement que les carbonates de fer à basse température [JIANG et TOSCA 2020], et l'insertion de magnésium dans la sidérite est limité à basse température [SENGUPTA et al. 2020]. Ainsi, sur Terre, les dépôts lacustres les plus magnésiens connus, composés par exemple d'hydromagnésite comme pour le lac Salda [KAZANCI et al. 2004; RUSSELL et al. 1999] ou le lac Alchichica [ZEYEN et al. 2019], contiennent toujours des carbonates de calcium. Par conséquent, la composition des carbonates trouvés dans le cratère Jezero, essentiellement des carbonates de fer et magnésium, avec une faible teneur en calcium, n'est pas cohérente avec la précipitation dans un lac. Enfin, on observe principalement des carbonates de fer dans les roches pauvres en magnésium de Maaz, et des carbonates de Fe et Mg dans Seitah : la composition (en particulier, le Mg #) de la plupart des phases carbonatées identifiées est comparable à celle des roches dans lesquelles on les trouve. Cela indique que ces carbonates ont été formés à partir de solutions différentes, ce qui est difficilement conciliable avec la précipitation dans un lac, mais indique plutôt une altération locale de minéraux primaires, avec des faibles quantités d'eau. Cette hypothèse est compatible avec la faible concentration de carbonate observée et le faible niveau d'altération des olivines [BEYSSAC et al. soumis], qui sont difficiles à expliquer en cas de formation des carbonates au fond d'un lac, à moins que la durée de vie du lac n'ait été extrêmement courte, comme suggéré dans le cas de la météorite martienne ALH 84001 [WARREN 1998].

Cela nous mène aux deux scénarios préférés pour expliquer la formation de la majorité des carbonates martiens étudiés et reposant sur la carbonatation de phases minérales primaires par des fluides à basse température (proposé pour ALH 84001; HALEVY et al. 2011) ou bien des fluides hydrothermaux [NILES et al. 2013]. La circulation de fluides hydrothermaux peut généralement être induite par des impacts ou une activité volcanique [BRIDGES et SCHWENZER 2012; CHANGELA et BRIDGES 2011; CRUMPLER et al. 2020; DALY et al. 2019; TREIMAN 2021; WRAY et al. 2016]. Dans le cratère Jezero, de tels fluides ont, par exemple, pu circuler peu après la mise en place initiale de Seitah, et liés au même système magmatique, ou possiblement lors de la mise en place de Maaz.

Notons qu'un autre scénario peut être envisagé, impliquant une formation plus récente des carbonates par interaction de la surface avec l'atmosphère à basse température et faible activité aqueuse [GARENNE 2013; KELEMEN 2020; SHAHEEN et al. 2010; A. WANG et al. 2022]. Ces processus pourraient former des carbonates préférentiellement dans les premiers micromètres à dizaines de micromètres en surface. Notons que les détections de carbonates avec SuperCam n'ont pas permis d'identifier une concentration plus importante en surface dans Seitah : on trouve des carbonates i) aux profondeurs échantillonnées par les premiers comme les derniers tirs laser pour les observations LIBS (profondeurs de quelques micromètres à  $\sim 200 \mu\text{m}$  pour les roches les moins dures, CHIDE et al. 2021a); ii) dans les *patches* abrasés, correspondant à une profondeur de quelques millimètres sous la surface. D'un autre côté, dans Maaz on a identifié des carbonates seulement dans les surfaces naturelles et pas dans les *patches*, ce qui est compatible avec les processus considérés ici. Cependant, les actuelles conditions oxydantes de la surface martienne ne permettent probablement pas de former de la sidérite (carbonate de Fe(II)), comme on en détecte dans certaines cibles dans Maaz et le membre Content. Enfin, dans les *coatings* de carbonate de

fer et magnésium détectés dans Maaz, l'enrichissement en magnésium de ces carbonates relativement à la roche n'est pas compatible avec ces processus.

**Carbonates et olivine *versus* carbonates et phyllosilicates** – Les analyses orbitales avaient révélé la présence de carbonates dans Seitah, et avaient noté, à l'échelle régionale, une association des carbonates avec de l'olivine (la fameuse unité à olivine et carbonate décrite dans GOUDGE et al. 2015; HORGAN et al. 2020; MANDON et al. 2020). Considérant i) l'eau liquide qui a coulé dans la région dans le passé; ii) l'instabilité de l'olivine, prompte à s'altérer au contact de l'eau et iii) les célèbres réactions de carbonatation et de serpentinisation de l'olivine, cette association des signatures de carbonates et d'olivine dans les données orbitales n'a pas surpris grand monde, et il a souvent été supposé que les carbonates dans cette unité pourraient être issus de l'altération locale des olivines [ex. HORGAN et al. 2020]. Dans les données VISIR et Raman de SuperCam présentées précédemment, on note – comme depuis l'orbite – que les signatures caractéristiques de l'olivine sont visibles dans tous les spectres dans lesquels on identifie des carbonates, confirmant cette association spatiale de ces deux phases. On montre ainsi que cette association spatiale est également observée à une échelle millimétrique, et pas seulement à l'échelle de la dizaine à la centaine de mètres caractérisée depuis l'orbite. La LIBS nous permet de sonder encore une autre échelle : le champ de vue est de 0.3 - 0.5 mm, mais les données tirs à tirs sondent des variations chimiques sur quelques dizaines de micromètres. Il est intéressant de noter qu'à cette échelle, on n'observe plus d'association claire entre les carbonates et l'olivine. Au contraire, les mélanges observés impliquent des carbonates et des phases riches en Si (rapport Fe+Mg sur Si plus faible que pour l'olivine), ainsi qu'en Ca et Na (Figure 4.14) ne correspondant pas à l'olivine, mais plutôt à des phyllosilicates. Cette association des carbonates avec des phyllosilicates i) est cohérente avec les analyses des spectres VISIR de SuperCam (dans cette étude, mais aussi dans MANDON et al. accepted; ROYER et al. revised); et ii) a été notée dans d'autres études, à partir d'observations orbitales notamment [BROWN et al. 2021; BULTEL et al. 2019; F. CARROZZO et al. 2017; DOBREA 2017; TARNAS et al. 2021; WRAY et al. 2016].

Cette observation a plusieurs implications : d'abord, les cations présents dans les phyllosilicates et les carbonates caractérisés dans Seitah, en particulier l'aluminium et le calcium, ne proviennent pas de l'olivine. Les fluides à partir desquels ces phases ont précipité ont donc dû interagir avec d'autres phases minérales comme des plagioclases, des clinopyroxènes ou dans la mésostase. Par ailleurs, cette co-occurrence de carbonates et de phyllosilicates peut avoir plusieurs origines : i) Ces phases se sont formées simultanément par altération de l'olivine. ii) Les carbonates ont été formés par carbonatation des phyllosilicates plutôt que de l'olivine; ce processus est efficace sur Terre [BURNE et al. 2014] et a été proposé pour expliquer les résultats des analyses texturales menées sur la météorite La Fayette [TOMKINSON et al. 2013]. Dans ce modèle, la smectite pourrait être issue de l'altération préalable de minéraux primaires, ou être d'origine magmatique [VIENNET et al. 2020]. iii) Des changements de conditions ont pu entraîner le remplacement de carbonates par des phyllosilicates. Une partie du carbone libéré par la dissolution des carbonates pourrait alors avoir été transformé en méthane [PIERCY et al. 2022]. Des analyses de laboratoire à haute résolution spatiale menées sur les échantillons rapportés sur Terre par le projet MSR devraient permettre de déterminer si les carbonates ont remplacés les phyllosilicates, ou inversement.

**Carbonates et oxydes de fer et titane** – L'identification, dans Maaz et le membre Content, de sidérites dans des roches relativement enrichies en titane rappelle des observations de sidérite associée à des phases comme l'ilménite ( $FeTiO_3$ ) et/ou la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) dans certaines nakhlites [BRIDGES et GRADY 1999, 2000]. Les auteurs avaient d'abord suggéré que cette co-occurrence de phases pouvait

provenir de la formation de sidérite à haute température, dans du magma résiduel avec d'autres phases interstitielles [BRIDGES et GRADY 1999]. Ils ont cependant, dans un deuxième temps, retenu l'hypothèse d'une formation par cristallisation à basse température à partir de saumure; la co-occurrence d'ilménite et sidérite serait alors accidentelle, liée au fait que ces deux phases se forment préférentiellement dans des zones interstitielles [BRIDGES et GRADY 2000].

**Carbonates et sulfates** – Un certain nombre de nakhlites présentent des associations de carbonates avec des sulfates et de la halite [BRIDGES et al. 2019]. De telles associations sont également observées avec SuperCam. On détecte ainsi des carbonates dans le *patch* Quartier (cette étude), qui présente également des sulfates de magnésium [MESLIN et al. in prep.]. Par ailleurs, les *coatings* de carbonates observés par exemple sur la cible Alk\_es\_disi semblent associés à des *coatings* riches en sulfates, et présentent un même enrichissement en magnésium, par rapport à la roche. Ces observations sont compatibles avec des évaporites, c'est-à-dire des dépôts de minéraux formés par évaporation de fluides exogènes. Dans les nakhlites, BRIDGES et al. 2019 proposent que les carbonates aient pu être formés dans des conditions hydrothermales, les sulfates et les halites précipitant tardivement, par évaporation des fluides hydrothermaux.

Notons tout de même que la majorité de détections de sels dans les roches du fond du cratère n'est pas associée à des carbonates, ces sels résultant probablement d'épisodes d'altération différents [MESLIN et al. in prep.].

### 4.2.5 Discussion sur la méthode & perspectives

#### 4.2.5.1 Discussion

On a défini un ensemble de critères permettant d'identifier les carbonates à partir des données LIBS, VISIR et Raman acquises avec SuperCam. En VISIR, on s'appuie sur la profondeur et le SNR des bandes d'absorption à 2.3 et 2.5  $\mu\text{m}$ ; en Raman sur le SNR du mode  $\nu_1$  du groupe carbonate. En LIBS, on recherche un score de carbone supérieur à 1.28 et une teneur en silicium inférieure à 30 wt.%. On utilise également une série d'indicateurs qui permettent de renforcer les détections. En particulier, un total MOC relativement bas indique que le matériau contient des éléments non quantifiés par la MOC. Caractériser les signaux de S, Cl, P et H aide à contraindre la proportion de masse manquante qui peut être attribuée à l'ion carbonate. Pour des carbonates, on s'attend à ce que Ca+Fe+Mg soit élevé, et que les teneurs en Al, Na et K soient faibles. Enfin, l'observation des données LIBS tir à tir – spectres et MOC – aide souvent à caractériser les mélanges de phase.

Dans la suite, on discute des limites de ces différents critères, et des perspectives d'améliorations possibles.

#### Calibration de la méthode sur Mars

La première limite est liée aux SCCTs que l'on peut utiliser pour valider les stratégies d'analyse; à cause des incertitudes sur la nature et la concentration de carbonate dans les cibles LSIDE et LANKE, on n'a pu utiliser qu'une seule cible, la calcite, dont la composition est très différente des carbonates qu'on a identifiés dans le cratère Jezero (section 4.2.3). Considérant l'importance des effets de matrice en LIBS, et les propriétés d'absorption du fer qui peuvent entraîner une diminution des signatures observées en VISIR et Raman pour les échantillons riches en fer, travailler avec une calcite pure n'est pas une approche suffisamment robuste.

Des études complémentaires au laboratoire seraient donc bénéfiques pour caractériser plus précisément encore les cibles LSIDE et LANKE, et déterminer la concentration de carbonate restant dans ces cibles après le *sintering*; on pourrait ainsi les utiliser pour évaluer de manière plus approfondie l'efficacité de notre méthode à partir de données martiennes.

### Limite de la caractérisation du signal de carbone dans les spectres LIBS des cibles martiennes

Notre stratégie de caractérisation du carbone et la définition du score de carbone à partir des émissions de C et O dans les spectres LIBS reposent sur des études précédentes, en particulier BECK et al. 2017. Dans cette étude, l'analyse d'une variété de cibles a permis d'estimer une limite de détection du carbone dans les cibles à environ 13 wt.% de C. Il est donc clair que cette stratégie ne permet de détecter que les points contenant une concentration significative de carbonates. De plus, on ne peut – pour le moment – pas caractériser la quantité absolue de carbonates dans une cible; on ne peut donc pas quantifier le ratio des cations *versus* l'ion carbonate. Il nous est donc impossible de différencier des solutions solides de magnésite et sidérite de phases comme la pyroaurite, de formule  $Mg_6Fe_2^{3+}(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ; ces phases se forment dans des conditions chimiques significativement différentes, et peuvent généralement être distinguées à l'aide de leurs ratios molaires  $(Fe + Mg)/CO_3$  [ZEYEN et al. 2019]. De la même manière, il nous est difficile de déterminer si les carbonates détectés sont, ou non, mélangés à des oxydes/hydroxydes contenant les mêmes cations.

Des analyses complémentaires au laboratoire incluant des analyses de mélanges de carbonates avec différentes phases minérales, en proportions variées et à plusieurs distances d'analyses, seront clés pour améliorer la caractérisation du signal de C dans les spectres LIBS de SuperCam.

### Limites des critères basés sur les MOCs

On note trois principales limites à l'identification et la caractérisation des carbonates à partir des données MOC.

Premièrement, on introduit un biais en faveur des hautes concentrations de carbonates et/ou des mélanges de carbonates avec des phases à faible teneur en silicium : en fixant une limite supérieure à 30 wt.% de  $SiO_2$ , on restreint forcément les carbonates détectables. En particulier, des carbonates mélangés à des silicates à plus haut degré de polymérisation – et donc plus haute teneur en silicium – que l'olivine pourraient donner des concentrations de  $SiO_2$  supérieures à 30 wt.%, et les données moyennes ne nous permettraient alors pas d'identifier les carbonates dans ces mélanges. Dans ce cas, la limite de détection des carbonates dépend donc de la composition de la phase en mélange. Cependant, le critère basé sur le score de carbone n'est pas suffisant pour identifier les carbonates, car il fournit par définition 10 % de faux positifs : il nous est donc impossible de nous passer d'un critère de sélection supplémentaire pour confirmer la présence de carbonate en un point donné. On observe ainsi des points présentant de hauts scores de carbone associés à une grande diversité de compositions chimiques; il nous faut supposer que la plupart correspond à des faux positifs plutôt qu'à des mélanges avec des minéralogies très variées. Notons tout de même que l'observation des données tir à tir nous permet dans certains cas d'élargir la gamme des concentrations ainsi que la diversité des phases en mélanges pour lesquelles il est possible d'identifier des carbonates, comme illustré en Figure 4.15.

La deuxième limite de notre stratégie est liée à l'incertitude des modèles de quantification utilisés ici (discutée en section 3.1.4). En particulier, on a observé que les points présentant des teneurs en silicium, fer et/ou magnésium élevées présentent généralement des totaux très élevés (110-120 wt.% pour des analyses d'olivines pures; discuté par BEYSSAC et al. soumis). Par conséquent, l'utilisation du total MOC pour repérer la présence d'éléments non quantifiés – comme le carbone – n'est pas complètement

applicable pour les données SuperCam, car on risquerait alors d'exclure les carbonates mélangés à des olivines ou des pyroxènes de fer et/ou magnésium, ce qui serait très limitant.

Enfin, l'identification de carbonates dans un nombre significatif de points riches en titane pose question pour plusieurs raisons. On sait que les modèles de quantification de SuperCam ne sont pas entraînés pour la caractérisation de cibles riches en titane ; les incertitudes sur les données MOC sont donc très importantes. On sait en particulier que le  $TiO_2$  peut être très fortement sous-estimé – possiblement d'un facteur 10 ou plus – et l' $Al_2O_3$  surestimé – possiblement d'un facteur 3. De plus, la forte densité de raies d'émission du titane dans les spectres LIBS entraîne de nombreuses superpositions de raies, qui peuvent interférer avec la caractérisation d'autres éléments, notamment pour extraire le signal de carbone ou d'oxygène. On n'a pas observé de corrélation significative entre le score de carbone et le signal de titane, ce qui aurait indiqué clairement une interférence. En particulier, on obtient une grande gamme de valeurs de scores de carbone pour des points riches en titane (-1.9 dans Haa\_ii\_aah #1, sol 109 et 1.83 dans Chambares #8, sol 185); pour cette raison, on n'a pas exclu *a priori* les points riches en titane de l'analyse. On ne peut toutefois pas exclure totalement la possibilité d'un biais qui expliquerait la sur-représentation des points riches en titane dans nos détections de carbonates. Des analyses spécifiques en laboratoire sur des mélanges de carbonates et d'oxydes de fer et de titane permettraient d'évaluer la fiabilité de ces détections.

### Limites de détection en VISIR et Raman

Les spectroscopies VISIR et Raman fournissent deux alternatives à la LIBS pour la détection de carbonates, en sondant directement les modes de vibration du groupe  $CO_3$ . Ces deux techniques sont généralement considérées comme particulièrement adaptées à l'analyse des carbonates, mais les limites de détections de ces phases restent difficiles à évaluer – surtout dans le cas d'analyses *in situ* d'échantillons non préparés.

En VISIR, la profondeur des bandes d'absorption dépend de façon non-linéaire de la taille des grains, ainsi que des phases minérales présentes. Les conditions d'illumination de la cible, ainsi que la rugosité de surface peuvent également affecter la profondeur des bandes. Il est donc difficile de caractériser la limite de détection des carbonates. Notons toutefois que les bandes d'absorption des carbonates observées à 2.3 et 2.5  $\mu m$  correspondent à des harmoniques et combinaisons des modes fondamentaux, et sont donc relativement faibles. Par exemple, les carbonates dans la météorite ALH 84001 (1 wt.%) ont été détections dans l'IR moyen, à l'aide des modes fondamentaux; les bandes à 2.3 et 2.5  $\mu m$  n'étaient pas visibles [ex. BISHOP et al. 1998a,b]. De plus, plusieurs études ont noté que la présence d'argiles, comme des smectites, mélangés à des carbonates – comme observé à Jezero – complique la détection de carbonates à cause de la superposition des bandes d'absorption de ces deux phases vers 2.3  $\mu m$  [BISHOP et al. 2013; HORGAN et al. 2020; WRAY et al. 2016]. Enfin, les mélanges incluant des phases opaques (comme des grains riches en fer) peuvent réduire le contraste dans les spectres, en particulier quand les grains sont de petite taille. Dans le cas des relativement faibles modes observables avec SuperCam, cela peut réduire significativement la limite de détection.

Pour le Raman, on n'a encore que peu de recul concernant les capacités réelles de SuperCam, et les limites de détections sont donc très mal contraintes pour le moment. On s'attend à ce que la taille des grains influence significativement les capacités de détection en Raman. On rappelle que, parmi les échantillons de calcaire et dolomie analysés en section 3.2, plusieurs ne présentent pas de signal Raman de carbonates en conditions SuperCam. Par conséquent, si les carbonates du fond du cratère sont à grains fins, cela pourrait expliquer la faiblesse, voire l'absence de signal de carbonate en Raman dans la grande majorité des données SuperCam, y compris dans des cibles où l'on détecte des carbonates en LIBS et/ou VISIR. De plus, les matériaux riches en fer peuvent absorber une partie significative de la lumière

excitatrice, et ainsi réduire le volume d'échantillon excité par le laser et donc le signal Raman, ce qui peut également compliquer les détections.

### Combinaison des techniques

Dans les analyses du *patch* Garde, on a identifié des carbonates à l'aide de chacune des techniques LIBS, VISIR et Raman. Cependant, pour d'autres cibles sur lesquelles ces différentes techniques ont été employées, on ne détecte des carbonates que dans un des jeux de données. Cela s'explique par une combinaison de facteurs. Tout d'abord, comme illustré en Figure 1.8, les zones analysées en LIBS, Raman et IRS ne sont pas les mêmes : par exemple, 0.35 mm de diamètre en LIBS et 4.6 mm en IRS pour une cible à 4 m. Il n'est donc pas évident que les techniques "voient" les mêmes phases, en particulier si la distribution des carbonates est hétérogène. De plus, les processus physiques mis en jeu dans les spectroscopies LIBS, de diffusion Raman et de réflectance sont très différents ; par conséquent, ces techniques ne sont pas affectées de la même manière par différents paramètres, comme la taille des grains, des mélanges de phases, la présence de poussière, la distance de la cible ou les conditions d'illumination, etc. Il n'y a donc aucune raison pour que les limites de détection pour ces différentes techniques sur une cible donnée soient similaires. Enfin, il faut considérer la fréquence de détection de ces phases *versus* l'échantillonnage des roches martiennes. En effet, d'après nos observations (Table 4.3), le taux de détection de carbonates dans les *patches* abrasés de Seitah est généralement <10 % avec chacune des trois techniques. Si l'on suppose un taux de détection comparable pour les surfaces naturelles, et considérant qu'on acquiert rarement plus de 9 ou 10 points sur une cible donnée, il est improbable de détecter des carbonates avec plusieurs de nos techniques sur une cible donnée : l'échantillonnage n'est simplement pas suffisant. À l'échelle d'un affleurement, ou sur un *patch* abrasé, en revanche, on effectue souvent plusieurs *rasters*, ce qui permet d'obtenir d'avantage de co-détection entre techniques : par exemple, on détecte des carbonates en LIBS dans Nans #9, et en IRS dans Gion #9, ces deux cibles ayant été analysées au sol 242.

#### 4.2.5.2 Suites de cette étude et perspectives

Cette étude nous a permis de mieux comprendre les défis spécifiques liés à l'identification et la caractérisation des carbonates à l'aide des données multi-techniques acquises avec SuperCam, et de développer une stratégie pour les contourner, les surmonter. Pour faciliter l'application de cette stratégie à l'ensemble des données SuperCam, par tous les membres de l'équipe, dès les premières analyses des données, on a proposé et implémenté une modification des *QuickLooks* et de *DisplaySpectra*, permettant aux sPDLs – et à l'ensemble de l'équipe – d'estimer l'enrichissement relatif en carbone dans les dernières données LIBS. On présente le détail de ces modifications en Annexe, partie C.2.4. J'ai également utilisé ces outils améliorés pour rechercher les carbonates dans le front du delta, à partir des données LIBS ; les résultats préliminaires de cette étude sont présentés en Annexe, partie C.2.5.

### Prochaines étapes

Différentes études et développements complémentaires permettraient de renforcer la caractérisation du carbone à partir des données LIBS acquises avec SuperCam, et de faciliter ces analyses pour les membres de l'équipe. On dresse une liste, non exhaustive d'axes de recherche possibles :

- étudier de possibles effets de matrice chimique, en particulier liés à la présence de fer et de titane, sur la caractérisation des carbonates en LIBS, Raman et VISIR ;
- fournir à l'équipe un outil pour afficher les intensités d'oxygène en fonction du signal de carbone pour différentes cibles, comme on utilise dans cette étude (Figure 4.7) ;

- modéliser l'évolution de la contribution atmosphérique avec la distance : les pentes obtenues pour la contribution atmosphérique à différentes distances sont illustrées en Figure C.4D. Avec le nombre croissant d'observations martiennes, et des analyses complémentaires au laboratoire, on devrait pouvoir contraindre suffisamment l'effet de la distance pour pouvoir le modéliser, et pouvoir ainsi déterminer si une cible contient du carbone sans avoir à la comparer directement aux autres cibles analysées à la même distance. Cela pourrait également aider à la correction de effets de distance de façon plus générale dans les spectres LIBS (à la place ou en complément de la normalisation).
- dans le graphique O vs C, les tendances atmosphériques et des cibles contenant du carbone ne sont pas parallèles (on le voit bien pour les SCCTs en Figure 4.10D). Calculer le score de carbone à l'aide d'une distance horizontale ( $\Delta C$ ) n'est donc pas optimal. Il serait intéressant de trouver une meilleure stratégie ici.
- étudier l'applicabilité du calcul de C score aux données tir à tir, en particulier les risques liés aux changements de conditions d'ablation d'un tir à l'autre.

Notons qu'après avoir étudié des stratégies d'analyse automatique des données – avec apprentissage supervisé ou non – et la fusion de données (Chapitre 3), on a dans cette étude utilisé la stratégie plus "classique" consistant à analyser chaque technique séparément, et à comparer les résultats une fois qu'on a tiré des conclusions de chaque jeu de données. Des essais supplémentaires pourraient être faits, par exemple à partir de fusion *mid-level* des MOC, scores ICA, score de carbone, paramètres spectraux IRS, etc., ou en utilisant les résultats des analyses "à la main" effectuées jusqu'ici pour identifier de façon automatique les points ressemblant aux carbonates identifiés préalablement.

Enfin, une comparaison plus fine des données SuperCam, PIXL et SHERLOC pourrait significativement améliorer la robustesse des identifications et caractérisations de carbonate dans les trois jeux de données. Analyser différents échantillons riches en carbonates – en particulier de fer et magnésium – au laboratoire avec les différentes techniques de ces trois instruments et comparer les limites de détection, sensibilités, effets de matrices, et performances en général serait extrêmement bénéfique.

## 4.3 Conclusions & Perspectives

Dans ce chapitre, on a étudié deux problématiques en lien avec l'interprétation des données martiennes et qui contribuent aux objectifs scientifiques de la mission Mars 2020.

Le fond continu observé dans certains spectres Raman de SuperCam dans la strate d'Hogwallow Flats, dans le front du delta, peut être le fruit de plusieurs processus physiques, et les implications scientifiques de ces différentes origines sont très variées. Si ce fond continu est lié à de la diffusion dans des matériaux à grains très fins, on pourrait s'appuyer sur ce signal pour identifier à distance les cibles présentant les grains les plus fins – qui présentent parfois un intérêt astrobiologique particulier –, voire même tenter de corrélérer l'intensité de ce continuum à la taille des grains, comme dans INDELICATO et al. 2022. S'il s'agit de luminescence minérale, on peut en tirer des informations sur l'environnement radiatif subi par l'échantillon, dans le cas de défauts liés à l'irradiation, ou sur la présence d'impuretés dans la matrice minérale. Enfin, on ne peut pas exclure qu'il puisse s'agir de fluorescence organique ; on pourrait alors utiliser SuperCam pour identifier à distance des cibles contenant des molécules organiques. La co-localisation de ce fond continu dans les données SuperCam avec un doublet de fluorescence dans les données SHERLOC a également donné lieu à des discussions intéressantes au sein de l'équipe Mars 2020, car ce doublet a initialement été interprété comme de la fluorescence organique, mais d'autres hypothèses sont maintenant considérées



pour l'expliquer, notamment la luminescence de  $Ce^{3+}$  dans des sulfates. L'effort de caractérisation de ce signal, et des cibles dans lesquelles on le détecte, est donc à poursuivre, à l'aide des données martiennes et d'études de laboratoire pour tenter de contraindre la nature de ce signal.

La caractérisation des carbonates dans le cratère Jezero est un des objectifs scientifiques annoncés de la mission Mars 2020 [FARLEY et al. 2020]. Grâce à la combinaison des techniques spectroscopiques de SuperCam, on a pu développer une stratégie d'analyse robuste malgré des faibles signaux, car on s'appuie sur un faisceau d'indices concordants pour identifier et caractériser les carbonates dans les données SuperCam.

Pour les signaux de carbone et d'oxygène dans les spectres LIBS, comme pour le fond continu en Raman, on travaille avec des signatures auxquelles différents processus physiques peuvent contribuer. On s'appuie donc sur des études expérimentales menées au laboratoire, et notre expérience des données spectrales pour tenter de développer des stratégies d'analyses permettant de séparer et d'identifier le poids des différentes contributions. Pour les carbonates, la stratégie développée a permis d'extraire des premiers résultats et interprétations. Les efforts de caractérisation de ces signaux au laboratoire sont cependant à poursuivre pour renforcer les analyses de carbonates, et permettre de conclure quant à la nature du fond continu dans les données Raman.

Ces deux études ont donné lieu à des comparaisons et combinaisons d'analyses multi-techniques – en particulier entre les techniques de SuperCam pour les carbonates, et avec SHERLOC pour l'étude Raman –, et elles ont toutes deux été menées à l'aide d'un travail collaboratif extrêmement riche avec plusieurs collègues, dans les équipes SuperCam et SHERLOC. Les possibilités offertes par une collaboration plus étroite entre les différents instruments de la mission sont infinies et, maintenant que les différentes équipes ont eu le temps de se familiariser avec les données, les opérations et d'avancer dans la caractérisation de leurs instruments, je pense qu'il est important de développer ces axes de recherche.

---

## Conclusion & Perspectives

---

Le travail présenté ici s'inscrit dans le cadre de la mission Mars 2020, de la NASA. Au cours de deux premières campagnes scientifiques dans le cratère Jezero, l'équipe Mars 2020 a mis en œuvre les différentes fonctionnalités et instruments scientifiques embarqués à bord du *rover* Perseverance pour l'exploration de différentes unités géologiques, ainsi que l'identification, la caractérisation et la collecte d'échantillons d'intérêts scientifiques pour un futur retour sur Terre dans le cadre du projet *Mars Sample Return*. L'instrument SuperCam a contribué à ces efforts grâce à la synergie de différentes techniques d'analyse, en particulier la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS), les spectroscopies Raman et de luminescence résolues en temps (TRR/LS) et la spectroscopie de réflectance visible et infra-rouge (VISIR), mais aussi l'imagerie haute-résolution (RMI) et l'utilisation d'un microphone. Les performances des techniques LIBS et VISIR permettent de les utiliser de façon nominale sur la plupart des cibles analysées, et de caractériser ainsi la composition chimique de cibles dans un rayon de plusieurs mètres autour du *rover* en LIBS, et leur minéralogie jusqu'à plusieurs kilomètres de distance en VISIR. Les TRR/LS présentent des capacités de détection inférieures, mais certains spectres Raman permettent de caractériser la minéralogie de certaines cibles avec une précision remarquable. Dans le cadre de mes travaux de thèse, j'ai participé à la planification des activités SuperCam sur Mars, ainsi qu'à l'analyse des données multi-techniques en résultant. J'ai pour cela pris part aux opérations de la mission Mars 2020, en tenant notamment les rôles de sPDL et CI-rep pour SuperCam, et en participant aux discussions scientifiques et groupes de travail divers dédiés à la mise en commun et à l'interprétation des résultats obtenus par les différents instruments au cours de la mission.

À l'aide du banc de test conçu, assemblé et validé au CELIA dans le cadre de ces travaux de thèse, j'ai étudié la diversité des signaux accessibles en lien avec les spectroscopies LIBS et Raman résolues en temps.

Après ablation par laser, on a pu observer les signatures spectrales issues des émissions du plasma, ainsi que des émissions de luminescence qui peuvent être excitées par le plasma dans l'échantillon. L'utilisation de LIBS résolue en temps n'est donc pas adaptée à l'analyse "de routine" de multiples cibles inconnues sur Mars, car il est alors préférable d'utiliser des paramètres stables, pour pouvoir comparer les acquisitions entre elles, notamment pour en tirer des informations quantitatives. Mais la résolution temporelle nous a permis d'étudier la luminescence induite par le plasma (PIL) ainsi que les composantes du spectre LIBS à l'origine de son excitation. Concernant la PIL, on a développé de nouvelles configurations expérimentales de laboratoire permettant un filtrage PIL/LIBS spatialement et spectralement. Par ailleurs, on a montré, au laboratoire, la faisabilité de la PIL en conditions atmosphériques martiennes. Cependant, pour pouvoir l'utiliser efficacement sur Mars, il faudrait cibler des cas spécifiques tels que la détection de terres rares dans un minéral particulier, puis optimiser les paramètres d'acquisition de façon spécifique. Enfin, le signal PIL serait à comparer au signal de luminescence (TRLS) pour évaluer l'intérêt de son utilisation.

En Raman, on a étudié différents processus pouvant générer un fond continu dans les spectres,

et en particulier le signal lié à la diffusion dans des matériaux à grains fins dans des échantillons de roches. Malheureusement, dans les échantillons naturels que nous avons sélectionnés pour constituer la base de données, on a observé que plusieurs processus contribuent au fond continu, et en particulier, la fluorescence organique qui nous a empêché d'estimer la contribution des diffusions inter-grains. On a mis ainsi en évidence la complexité du fond continu Raman, et la difficulté de son interprétation. Cette question sur le fond continu en Raman, représente un défi significatif en spectroscopie Raman, que l'on tentera d'investiguer dans les prochains mois.

J'ai dressé une synthèse des méthodes d'analyse des données spectroscopiques acquises avec SuperCam et des stratégies d'extraction de l'information contenue dans ces spectres, et discuté de plusieurs limites de ces outils et perspectives d'amélioration. On conclut en particulier que la base de données utilisée pour la calibration de la LIBS ne permet pas, à ce jour, de prendre efficacement en compte les variations d'émission du plasma d'ablation avec la distance à la cible; l'utilisation de normalisation n'est pas une solution satisfaisante. Il faudrait plutôt diversifier les distances d'observation pour les spectres de la base de données, et laisser les modèles multi-variés apprendre à prendre en compte cet effet pour la quantification.

En complément des efforts des différents groupes de travail, j'ai tenté d'appliquer des stratégies de fusion de données bas niveau à ces données, même s'il faut garder en tête que l'analyse combinée de plusieurs techniques est susceptible d'être biaisée par les différences de champ de vue et de sensibilités des différentes techniques.

Afin d'étudier les avantages d'une analyse multi-technique, j'ai constitué une base de données LIBS - Raman - VISIR en utilisant les bancs de test de l'équipe SuperCam à Toulouse, Paris et Grenoble, à partir d'une série de roches riches en carbonates.

J'ai implémenté mon propre *script Python* pour construire des arbres de décision et forêts aléatoires. L'analyse des modèles de classification entraînés à partir de données LIBS, Raman, VISIR, seules ou combinées, a permis de montrer l'importance des choix de pré-traitement des données et de mettre en évidence plusieurs biais, liés à l'algorithme lui-même ou à la base de données d'apprentissage, du fait de sa petite dimension, de la faible diversité et de la distribution inégale des échantillons entre les classes. On a tout de même observé des améliorations de performances de classification pour certains modèles s'appuyant sur de la fusion de données bas niveau, en particulier en combinant des données LIBS et VISIR. Au-delà des performances de tri observées dans un cas d'étude, la fusion des données révèle clairement les variables qui sont corrélées entre différentes techniques. En ce sens, cette approche peut être conservée en laboratoire pour valider la complémentarité de futurs instruments multi-techniques.

Enfin, on applique les leçons tirées des études expérimentales et numériques décrites précédemment à deux problématiques liées aux données acquises avec SuperCam sur Mars.

On s'intéresse d'abord au fond continu dans les spectres Raman acquis sur Mars. La présence d'un tel continuum dans certains spectres acquis sur des cibles spécifiques entre les sols 460 et 520 est particulièrement intéressante, sachant que ce signal peut être dû à i) la diffusion dans des cibles à grains très fins; ii) une signature de luminescence minérale ou liée à l'irradiation, possiblement dans des sulfates; iii) la fluorescence de molécules organiques. Des études complémentaires au laboratoire, et l'acquisition de données supplémentaires sur Mars permettront peut-être trancher entre ces différentes hypothèses.

Enfin, on a développé une stratégie d'analyse multi-technique pour identifier et caractériser les carbonates dans les données LIBS, Raman et VISIR acquises par SuperCam. Pour cette application, comme proposé lors du *design* de l'instrument, la combinaison des techniques permet de renforcer les conclusions. À partir de cette stratégie d'analyse, les outils d'observation des données mis à disposition de l'équipe – *DisplaySpectra* et les *QuickLooks* – ont été mis à jour pour faciliter l'identification des carbonates par

---

chacun. D'un point de vue géologique, on a détecté plusieurs types de carbonates dans les roches du cratère Jezero. Certaines de ces détections sont cohérentes avec les interprétations basées sur les données orbitales ; SuperCam permet alors de confirmer ces détections et de préciser la composition des carbonates en question, et les associations de phases minérales impliquées. On a également détecté des carbonates dans une unité dans laquelle ils n'avaient pas été détectés depuis l'orbite, permettant de contraindre davantage l'histoire de l'altération aqueuse dans le cratère Jezero. Ce résultat pose aussi la question de la représentativité de chaque mesure et du choix de l'échelle à privilégier pour des interprétations géologiques.

### Perspectives

J'ai mentionné un certain nombre de perspectives au fur et à mesure du mémoire. Je reprends ici les grands axes qui me semblent particulièrement saillants, suite à ce travail de thèse.

Pour poursuivre les efforts liés à la combinaison de données multi-techniques, je pense qu'un des axes à explorer repose sur la fusion de données à l'échelle de la cible plutôt que du point. Pour développer de telles stratégies, il peut être utile de s'appuyer dans un premier temps sur des données de laboratoire, et possiblement des modèles supervisés. Pour cela, la base de données la plus prometteuse semble la base PTAL, qu'il serait bénéfique de compléter avec des données Raman à distance, semblables à celles de SuperCam. Comme noté à plusieurs reprises, cependant, l'application aux données martiennes de modèles supervisés, entraînés sur des bases de données de laboratoire limitées, est loin d'être évidente et introduit possiblement des biais importants dans l'observation et l'interprétation des données. En parallèle des efforts menés au laboratoire, il serait donc intéressant de continuer les essais pour combiner les données martiennes de façon non-supervisée, ou guidée par l'analyste.

Pour renforcer la caractérisation des carbonates avec SuperCam, plusieurs pistes sont à explorer.

D'abord, il serait intéressant de mener une étude physique, dédiée aux émissions de carbone dans le plasma d'ablation dans différentes conditions. À l'aide d'imagerie de plasmas, on pourrait comparer la distribution spatiale et les émissions des CI et CII pour une contribution atmosphérique vs l'analyse d'un échantillon contenant du carbone. Cela devrait aider à déterminer les raies du carbone les mieux corrélées à la teneur en carbone de la cible. De plus, en effectuant ces analyses pour différentes irradiances laser, on pourrait mieux contraindre les effets de distance observés dans les données SuperCam, pour pouvoir mieux les prendre en compte.

De façon indépendante, il faudrait compléter la base de données LIBS utilisée pour la calibration avec des échantillons contenant différentes concentrations de carbonates, de différentes compositions, en mélange avec différentes phases minérales, observés à de multiples distances d'analyse. À partir de ce jeu de données, différentes stratégies pourraient être entreprises pour tenter de caractériser précisément le carbone contenu dans une cible, voire le quantifier.

Enfin, des échantillons naturels de roches riches en carbonates devraient être caractérisés précisément, puis analysés en LIBS, Raman et VISIR avec un instrument de laboratoire, pour mieux comprendre les capacités des différentes techniques de SuperCam pour la caractérisation des carbonates dans des échantillons naturels. Notons que ce dernier axe pourrait être étendu aux instruments PIXL et SHERLOC, pour une calibration croisée de ces instruments.



---

## COMPLÉMENTS AU CHAPITRE 2

---

### Contenu

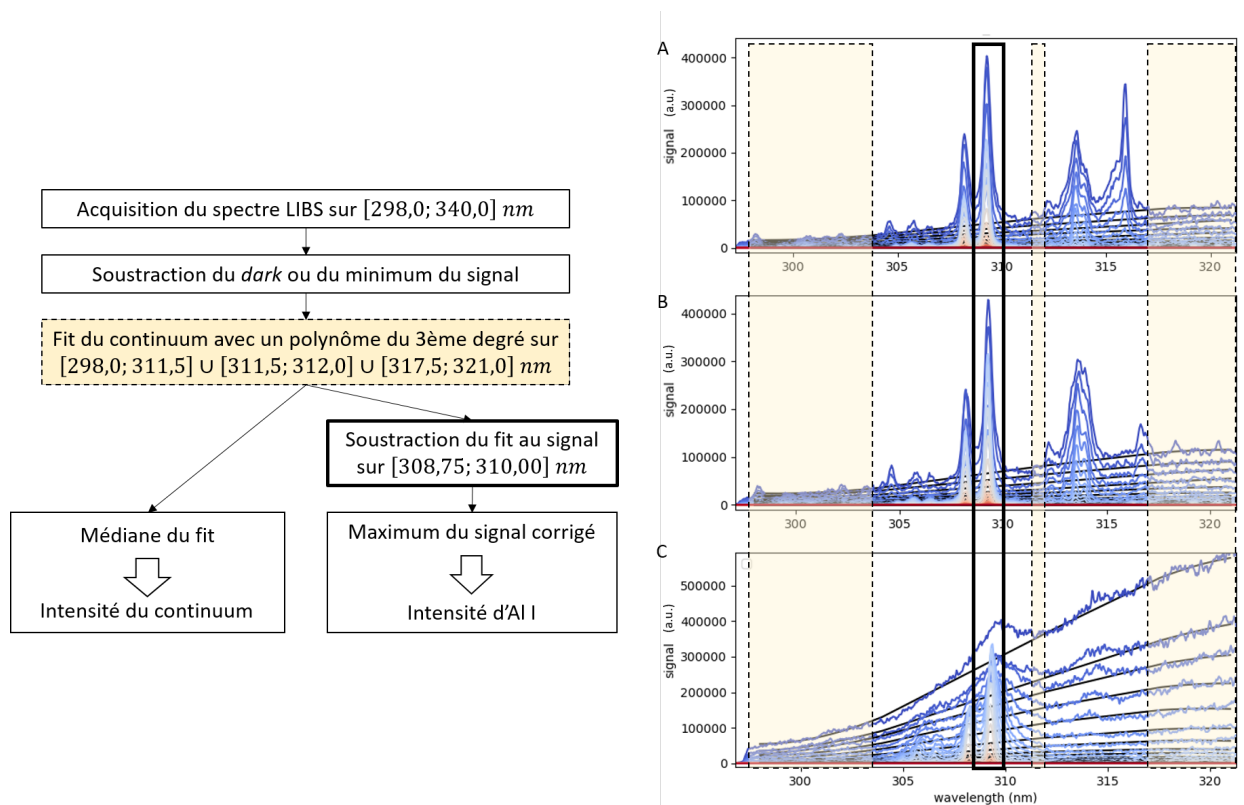
---

A.1	Extraction des intensités des émissions du continuum, atomiques, moléculaires et PIL .	225
A.2	PIL au laboratoire . . . . .	227
A.2.1	Décroissance de la signature d' $Eu^{2+}$ . . . . .	227
A.2.2	Maximum d'émission de la signature . . . . .	228
A.2.3	Conclusion sur l'étude de la fluorite en <i>side et remote PIL</i> . . . . .	231
A.2.4	Analyses complémentaires . . . . .	231
A.3	Caractérisation du fond continu dans les spectres Raman . . . . .	233
A.3.1	Contribution de la poussière martienne . . . . .	233
A.3.2	Extraction des contours des grains dans des images haute résolution pour caractériser la texture . . . . .	234

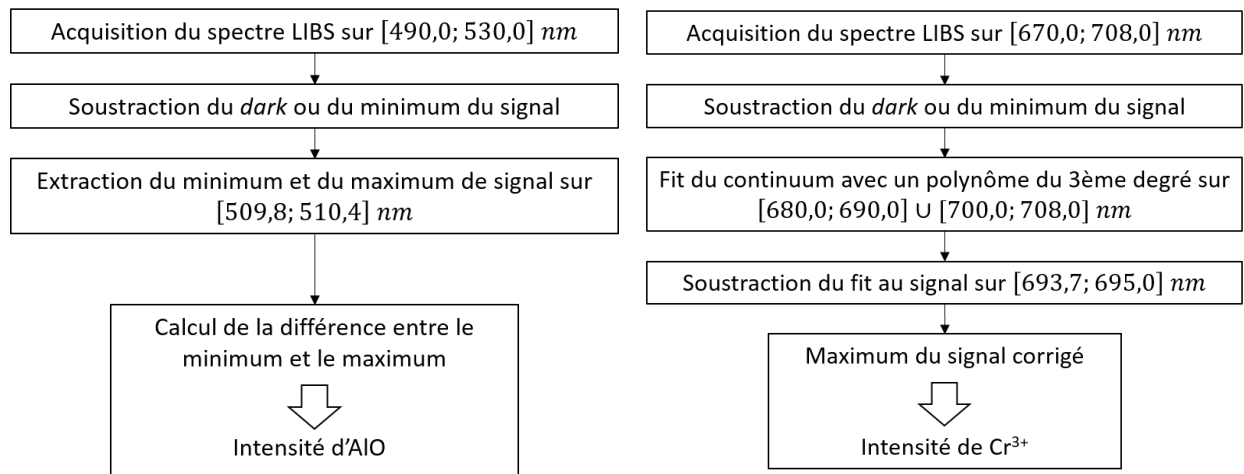
---

### A.1 Extraction des intensités des émissions du continuum, atomiques, moléculaires et PIL

La Figure A.1 illustrent les procédures utilisées pour extraire les intensités des signaux de continuum et Al I, AlO et  $Cr^{3+}$  utilisées dans la partie 2.2.3.



(a) Extraction des intensités du continuum et Al I. À droite (extraite des compléments de CLAVÉ et al. 2022), un exemple de spectres acquis dans 7 mbar de  $CO_2$  (A), 7 mbar d'air (B) et 1 bar d'air (C). Les spectres correspondent à des séries temporelles et le code couleur est basé sur la valeur du délai utilisé pour l'acquisition des spectres. La courbe noire est le résultat du *fit* du continuum sur les zones indiquées en jaune.



(b) Procédure d'extraction des intensités d'AIO et  $Cr^{3+}$

**Figure A.1** – Extraction des intensités des émissions LIBS et PIL. (a) Émissions du continuum et Al I. (b) Émissions d'AIO et  $Cr^{3+}$

## A.2 Perspectives offertes par les analyses PIL pour l'étude d'un cristal de fluorite

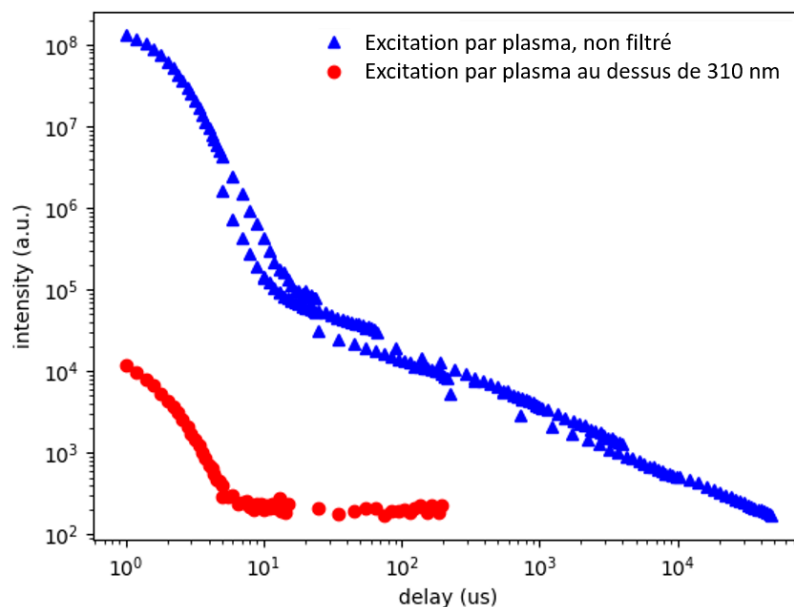
On a présenté en partie 2.2.2 deux configurations expérimentales pour l'utilisation de la spectroscopie de luminescence induite par plasma au laboratoire. On présente ici une étude de cas : l'utilisation de ces configurations pour la caractérisation d'un cristal de fluorite.

Comme mentionné précédemment, notre cristal de fluorite a été spécifiquement enrichi en  $Eu^{2+}$ . La signature de cet ion dans le cristal de fluorite est bien connue et caractérisée par une large bande d'émission maximale à 420 nm, et une courte durée de vie, de 940 ns [CALDERON et al. 1990]. Correspondant à des énergies supérieures à celle de photons à 532 nm, cette signature ne peut pas être excitée avec un système de spectroscopie de luminescence semblable à SuperCam, et au banc du CELIA. Nous avons cependant montré que cette signature peut être excitée par des plasmas d'ablation laser, générés directement sur le cristal de fluorite (Figure 2.6), ou sur un échantillon d'ablation différent (Figure 2.18).

Cependant, l'observation des signatures PIL associées à l'ion  $Eu^{2+}$  dans notre cristal de fluorite a donné lieu à quelques surprises, que nous avons pu étudier grâce aux configurations *side* et *remote PIL*.

### A.2.1 Décroissance de la signature d' $Eu^{2+}$

Dans un premier temps, nous avons été surpris d'observer la bande d'émission de l'ion  $Eu^{2+}$  plusieurs centaines de microsecondes, voire plusieurs millisecondes, après le tir laser, puisque cela n'est pas du tout cohérent avec la décroissance connue de cet ion dans une matrice de fluorite (940 ns dans *ibid.*). Nous nous sommes donc intéressés à la durée de vie de cette émission dans différentes configurations. En PIL "classique", on observe la signature d' $Eu^{2+}$ , excitée par la totalité des émissions du plasma. La courbe de décroissance de ce signal, en bleu dans la Figure A.2, montre alors deux régimes successifs ; le premier jusqu'à environ  $1 \mu s$  est en accord avec le régime attendu. Cependant, il est suivi par un deuxième régime caractérisé par une décroissance bien plus lente, de l'ordre de la milliseconde.



**Figure A.2** – Décroissance du signal d' $Eu^{2+}$  dans le cristal de fluorite. La courbe bleue correspond à une configuration PIL "classique". La courbe rouge a été acquise en configuration *remote PIL* ; une des lentilles transportant les émissions du plasma jusqu'au cristal filtre tous les photons en dessous de 310 nm.

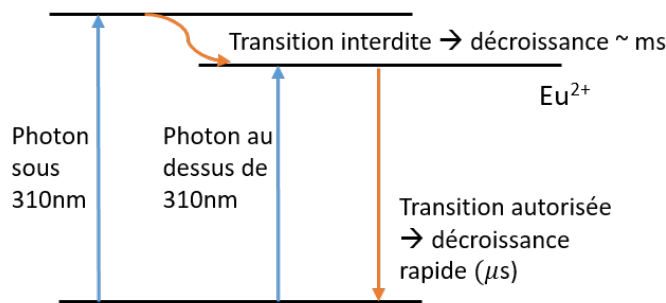
Des observations complémentaires en *remote PIL* – illustrées en rouge dans la Figure A.2 – ont montré que, en filtrant les photons en dessous de 310 nm, pour n'exciter l' $Eu^{2+}$  qu'avec des photons de longueur



d'onde supérieure à 310 nm, on n'obtient alors plus que la décroissance attendue du signal d' $Eu^{2+}$ , c'est-à-dire une durée de vie de l'ordre de la microseconde.

Notons que les deux courbes de décroissance du signal d' $Eu^{2+}$  montrées en Figure A.2 résultent de l'acquisition de plusieurs séries temporelles successives, avec des temps d'intégration et des pas (d'incrémentations du délai) variables. Ces différences, ainsi que des variations de conditions d'ablation suivant l'état de surface au point d'ablation utilisé expliquent les petites variations observées entre les différentes séries temporelles. De plus, notons que les intensités relatives des deux courbes ne sont pas significatives, considérant le nombre de paramètres différents entre les deux acquisitions, en particulier l'intensité et la gamme spectrale de l'excitation, la configuration d'observation et le gain utilisé pour l'acquisition.

Les spectres de luminescence ayant par ailleurs révélé la présence d'autres ions, y compris un certain nombre de terres rares trivalentes, sous forme de traces dans notre cristal de fluorite, on suppose que ce régime de décroissance milliseconde est probablement dû à l'absorption et au transfert d'énergie d'un autre centre luminescent à l'ion  $Eu^{2+}$ , comme illustré en Figure A.3. Si le centre luminescent en question est excité en dessous de 310 nm et décroît en  $\sim 1\mu s$ , cela expliquerait le deuxième régime.



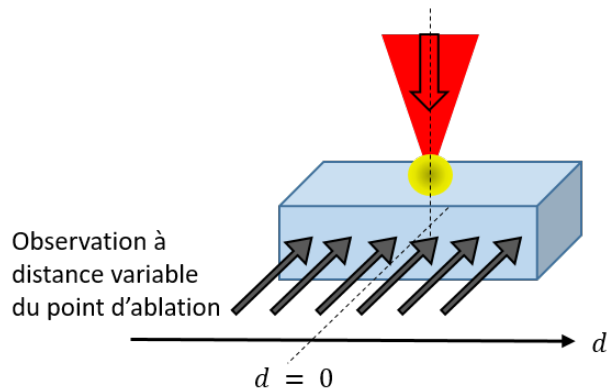
**Figure A.3** – Possible explication des deux régimes de décroissance du signal d' $Eu^{2+}$  dans notre cristal de fluorite.

**Nota bene :** La seule façon d'observer cette décroissance inhabituelle du signal d' $Eu^{2+}$ , et d'identifier la transition entre les régimes micro- et millisecondes, était de disposer à la fois de résolution temporelle, et de la possibilité de sélectionner la gamme spectrale d'excitation mise en jeu. La PIL, en particulier à l'aide de la configuration *remote*, était donc parfaitement adaptée à ce genre d'études.

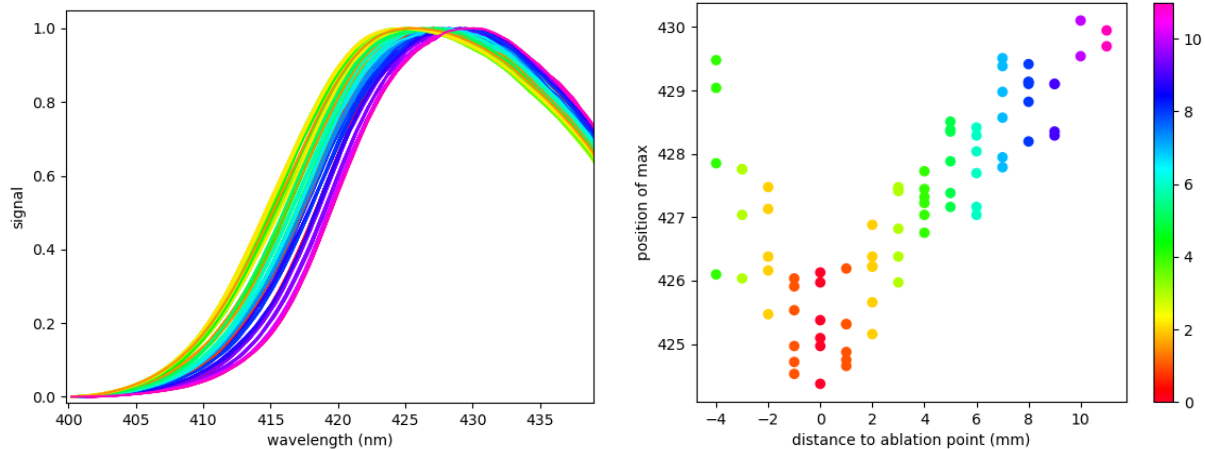
## A.2.2 Maximum d'émission de la signature

Par ailleurs, nous avons observé des différences dans la bande d'émission de l' $Eu^{2+}$  suivant les configurations d'excitation et d'observation employées. Pour mettre en évidence et caractériser cette évolution, on a observé la position du maximum d'émission de la signature d' $Eu^{2+}$  obtenue en variant la distance entre le point d'ablation et le point d'observation, comme illustré en Figure A.4 .

Les résultats correspondant sont montrés en Figure A.5. On observe que, lorsque l'axe d'observation s'éloigne du point d'ablation, le maximum de la bande d'émission de l' $Eu^{2+}$  apparaît décalé vers des longueurs d'onde plus élevées : on observe des maxima situés de  $\sim 424$  nm – pour une observation au plus proche du point d'ablation – à 430 nm – pour une observation à environ un centimètre du point d'ablation.



**Figure A.4** – Observation du signal PIL de l'ion  $Eu^{2+}$  dans le cristal de fluorite à différentes distances du point d'ablation. Les flèches grises représentent les axes d'observation, à distance variable du point d'ablation.

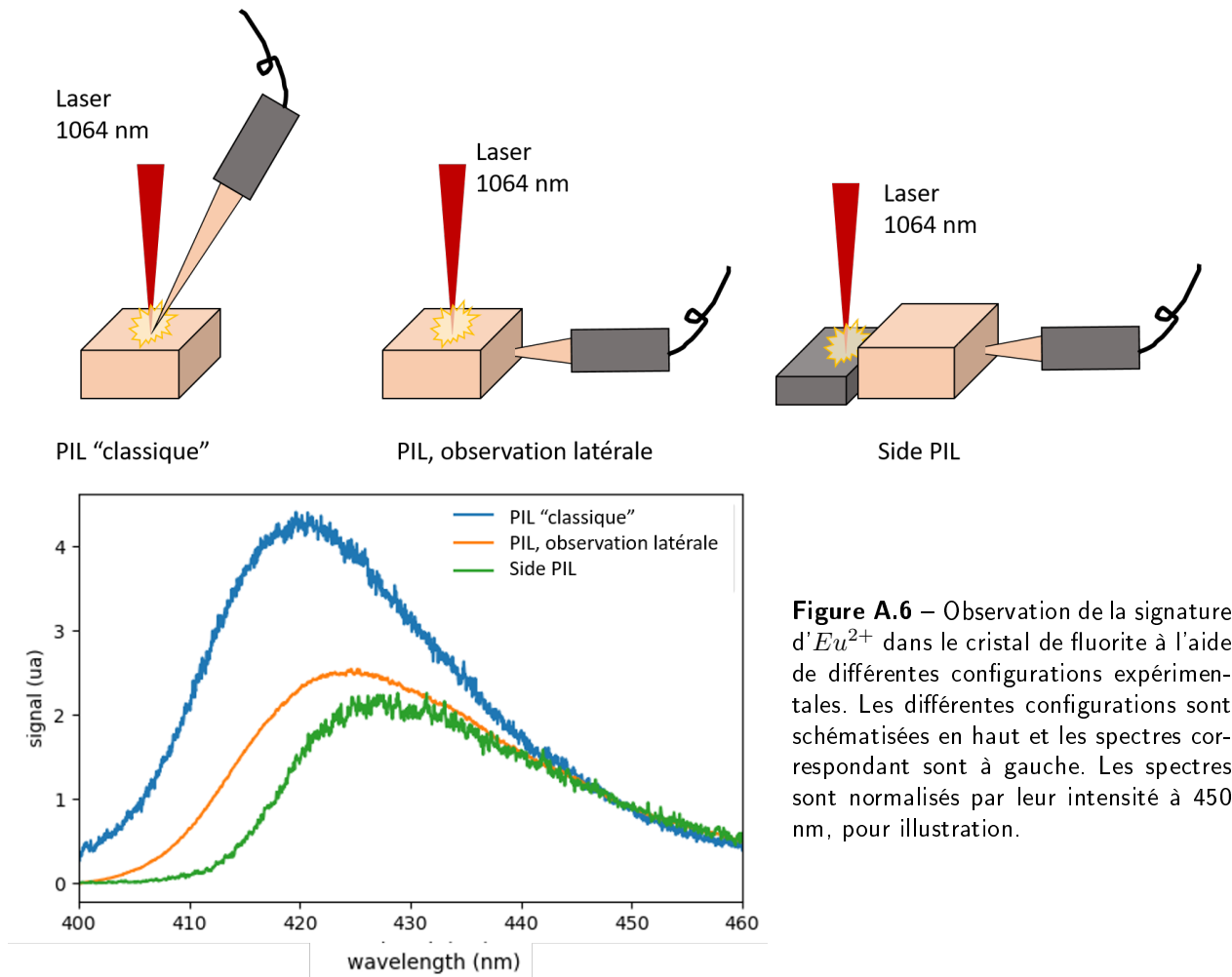


**Figure A.5** – Signal PIL de l'ion  $Eu^{2+}$  dans un cristal de fluorite, soumis à l'ablation laser. Les observations sont effectuées à distance variable du point d'ablation, comme illustré en Figure A.4. Le code couleur est basé sur la distance entre le point d'ablation et l'axe d'observation. À gauche, les spectres normalisés par la maximum d'émission, obtenus pour différentes distances. À droite, la longueur d'onde du maximum d'émission pour chaque position.

J'ai répété cette expérience plus d'une dizaine de fois, avec différentes sources d'excitation – des plasmas d'ablation différents, des lampes variées, ... – et observé des évolutions comparables. Notons qu'une partie de ces effets pourraient être liés à des hétérogénéités dans le cristal. Cependant, j'ai pris soin de faire varier le point d'excitation et les directions d'observations, et, bien qu'une certaine variabilité puisse être imputée à l'hétérogénéité du cristal, celle-ci ne peut à elle seule expliquer les variations observées dans le spectre de luminescence.

De même, suivant les géométries d'excitation et d'observation, j'ai observé des variations de la position du maximum d'émission de la bande d' $Eu^{2+}$ . Ces configurations et les spectres correspondant sont présentés en Figure A.6. En PIL "classique", le plasma est généré sur la face supérieure du cristal, et l'observation se fait par cette même face. Cette configuration donne la bande la plus "bleue" ( $\lambda_{max} \sim 420\text{nm}$ , ce qui est plus bas que toutes les observations reportées jusqu'ici). Ensuite, en PIL avec observation latérale, le plasma est toujours généré sur la face supérieure du cristal, mais c'est fois, on observe la luminescence par une des faces latérales. On observe que l'émission résultante est légèrement plus "rouge" ( $\lambda_{max} \sim 424\text{nm}$ ).

Enfin, en *side PIL*, l'observation se fait par la face opposée à celle adjacente au plasma. L'émission PIL correspondante est la plus "rouge" des trois ( $\lambda_{max} \sim 427\text{nm}$ ).



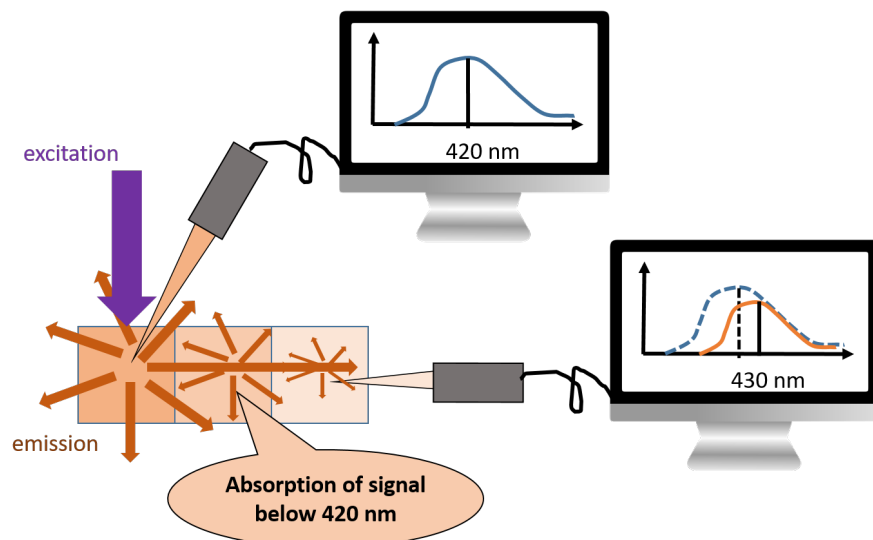
**Figure A.6** – Observation de la signature d' $\text{Eu}^{2+}$  dans le cristal de fluorite à l'aide de différentes configurations expérimentales. Les différentes configurations sont schématisées en haut et les spectres correspondant sont à gauche. Les spectres sont normalisés par leur intensité à 450 nm, pour illustration.

Toutes ces observations peuvent donc être résumées ainsi : plus l'observation est éloignée de l'excitation – plus le volume de cristal traversé est important – et plus la longueur d'onde du maximum d'émission est haute.

Dans la littérature, on note des variations dans la longueur d'onde du maximum d'émission de la signature d' $\text{Eu}^{2+}$  reportée dans différents articles, de 420 nm à 427 nm [ex. BODYL 2009; CALDERON et al. 1990; GAFT et al. 2015; RODNYI et al. 2007; SINGH et al. 2015]. De telles variations pourraient s'expliquer par de légères variations de compositions entre les échantillons, mais on ne s'attend pas à observer de décalage pour l'émission de l' $\text{Eu}^{2+}$  dans un échantillon donné. En effet, les longueurs d'ondes d'émission correspondent aux différences entre les niveaux d'énergies impliqués, et ne peuvent donc pas être translatés aisément (tout du moins à température ambiante).

L'explication la plus simple est donc que les photons les plus bleus de la bande d'émission de l' $\text{Eu}^{2+}$  ne se propagent pas efficacement dans le cristal de fluorite. Ils sont en fait réabsorbés après avoir été émis. Si l'on observe directement le point d'excitation, on pourra les détecter; cependant, si l'on observe

à travers un certain volume de cristal, ils ne sont pas transmis. La bande observée est donc tronquée de sa portion "bleue", et le maximum n'apparaît pas à la même longueur d'onde. Cet effet est schématisé dans la Figure A.7; il s'agit de l'effet de filtrage interne [CERESA et al. 2021; KIMBALL et al. 2020].



**Figure A.7** – Illustration de la ré-absorption d'une partie des photons émis par l' $Eu^{2+}$  lorsque l'émission se propage dans le cristal.

### A.2.3 Conclusion sur l'étude de la fluorite en *side* et *remote PIL*

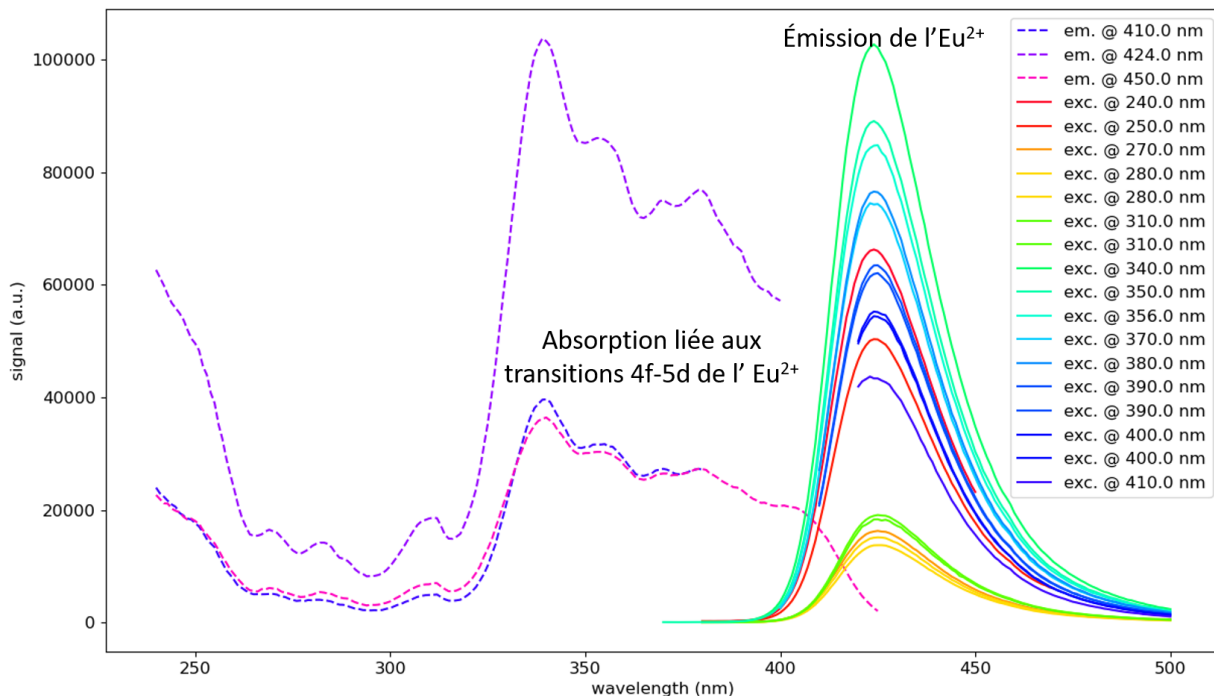
Dans cet échantillon de fluorite, les configurations *side* et *remote PIL* nous ont donc permis de mettre en évidence l'existence d'un régime de décroissance inhabituel, de l'ordre de la milliseconde, s'ajoutant au régime de décroissance micro-seconde attendu pour l'ion  $Eu^{2+}$  dans une matrice de fluorite. Ce régime milliseconde n'est observé que lorsque l'excitation inclut des photons de longueur d'onde inférieure à 310 nm. Cela laisse supposer l'existence d'un second niveau d'énergie "haut", alimenté par des photons UV et alimentant lui même la transition énergétique donnant lieu à l'émission autour de 420 nm de l'ion  $Eu^{2+}$  dans la fluorite (Figure A.3).

De plus, ces configurations nous ont permis d'observer une probable auto-absorption par le cristal des photons de luminescence, correspondant à l'émission de l'ion  $Eu^{2+}$  dans la fluorite en dessous de 420 nm (Figure A.7). Cette absorption peut être due à la présence d'autres ions – notamment des terres rares trivalentes – sous forme d'impuretés dans la matrice de fluorite.

### A.2.4 Analyses complémentaires

Le banc de test de l'ICMCB repose sur une lampe au xénon, émettant de 230 à 900 nm, et deux monochromateurs : le premier monochromateur est utilisé pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation ; le deuxième pour parcourir le spectre d'émission. Pour acquérir un spectre d'excitation, on fixe donc une longueur d'onde d'émission, et grâce au premier monochromateur, on parcourt la gamme de longueurs d'onde d'excitation. Pour un spectre d'émission, c'est la longueur d'onde d'excitation qui est fixée, et le deuxième monochromateur qui travaille. La Figure A.8 montre 17 spectres d'émission, acquis pour 13 longueurs d'onde d'excitation entre 240 et 410 nm. On observe que les bandes d'émission sont similaires pour ces différentes excitatrices, et que le maximum est situé autour de 424 nm.

Les variations de la bande d'émission reportées en partie A.2.2 ne sont donc probablement pas liées à des variations d'excitations dans les différentes configurations employées.



**Figure A.8** – Spectres d'excitation (en pointillés) et émission (en traits pleins) de l'ion  $Eu^{2+}$  dans la fluorite. Acquis à l'ICMCB avec Thierry Cardinal

Notons également que, dans l'instrument utilisé, le cristal reçoit la lumière excitatrice par une face, et est observé par une autre face, à  $90^\circ$  de la première. Il s'agit donc d'une configuration d'excitation-observation comparable à la PIL avec observation latérale, schématisée dans la Figure A.6. Il est donc satisfaisant de noter que la position du maximum d'émission observée à l'ICMCB, vers 424 nm, correspond à la position observée en PIL avec observation latérale, dans cette même figure.

La Figure A.8 montre également trois spectres d'excitation, correspondant au milieu de la pente croissante (410 nm), au maximum (424 nm) et au milieu de la pente décroissante (450 nm) de la bande d'émission du  $Eu^{2+}$ . Ces trois spectres ont des formes similaires. Sans surprise, le spectre correspondant au maximum d'émission est le plus intense. On observe une bande principale, constituée de plusieurs modes, entre 320 et 415 nm; cette bande correspond aux transitions 4f-5d attendues pour l'ion  $Eu^{2+}$ . Ces transitions sont autorisées et possèdent donc une décroissance rapide, de l'ordre de la microseconde. De plus, on observe la fin d'une autre bande d'absorption, en dessous de 250 nm. Cette bande là n'est pas observée dans tous les cristaux de fluorite riches en  $Eu^{2+}$  et est probablement due à l'absorption d'autres ions présents dans notre cristal. Il s'agit probablement également de l'origine du régime de décroissance milliseconde observé précédemment. On s'attend alors à ce que la transition entre les régimes micro- et millisecondes se situe entre 270 et 320 nm, ce qui est cohérent avec les observations effectuées en *remote PIL*.

## Conclusion

Les observations à l'ICMCB ont confirmé ce qu'on avait déduit des observations PIL; les données obtenues en *side* et *remote PIL* fournissaient déjà l'essentiel des informations nécessaires pour conclure. Cela montre donc que l'on peut mener une étude de luminescence à l'aide d'un banc de test LIBS résolu

en temps légèrement adapté.

## A.3 Caractérisation du fond continu dans les spectres Raman

On présente dans la partie 2.3 les défis liées aux analyses Raman à distance, à la surface de Mars. En particulier, on discute de plusieurs processus qui peuvent induire un fond continu dans les spectres Raman. On fournit ici quelques éléments complémentaires.

### A.3.1 Contribution de la poussière martienne

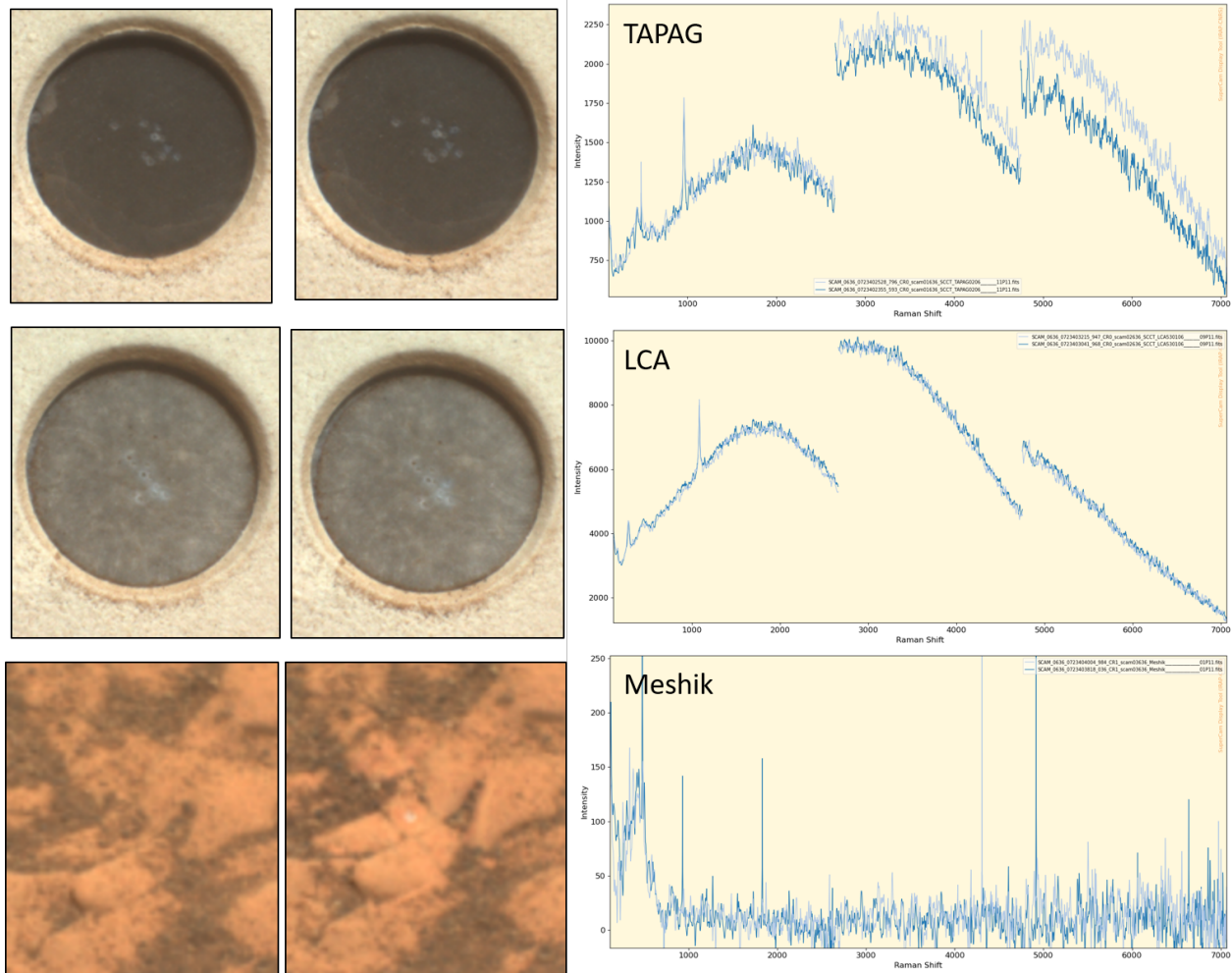
Dans la partie 2.3.1.2, on présente une activité de caractérisation de la contribution de la poussière aux spectres Raman, effectuée sur Mars au sol 636. L'analyse approfondie de ces données est en cours au moment de la rédaction de ce mémoire ; on présente simplement quelques observations préliminaires. Pour comparer les données avec et sans poussière, i.e. avant et après LIBS, on a effectué la série d'acquisitions suivante RMI - Raman - LIBS - Raman - RMI, sur trois cibles différentes : les SCCTs d'apatite (TAPAG) et de calcite (LCA), ainsi qu'une cible martienne appelée Meshik. Pour l'analyse LIBS, on utilise les nombres standards de tirs laser, c'est-à-dire 10 tirs sur les SCCTs et 30 tirs sur la cible martienne ; les spectres Raman correspondent à la moyenne de 20 *coadds* de 10 tirs laser.

Notons que la dernière analyse de ces SCCTs en LIBS remonte au sol 593 ; on observe donc la poussière déposée sur ces cibles au cours d'une quarantaine de sols. Par ailleurs, la cible Meshik est analysée à une distance de 3.45 m.

On utilise d'abord les RMIs et les données LIBS pour caractériser la poussière présente sur les cibles dans le premier spectre Raman. En comparant les RMIs acquises avant et après LIBS sur chacune de ces cibles (Figure A.3.2), on peut voir i) le cratère d'ablation formé par l'analyse LIBS – particulièrement visible pour Meshik ; ii) des déplacements de poussière – subtils pour les SCCTs, visibles notamment sur les bords inférieurs des cibles, et beaucoup plus significatifs pour Meshik. L'observation des spectres LIBS tir à tir (pas inclus ici) montre clairement la contribution de la poussière dans le premier spectre acquis sur chacune des SCCTs. Sur Meshik, l'évolution est moins claire car la composition de la roche semble relativement similaire à celle de la poussière ; cependant, la RMI ne laisse aucun doute sur la présence de poussière sur cette cible avant l'analyse LIBS.

Concernant les spectres Raman, cependant, on n'observe pas de changement systématique entre les spectres acquis avant et après LIBS pour ces trois cibles (Figure A.9). Les spectres de la TAPAG présentent clairement le mode  $\nu_1$  de l'apatite vers  $960\text{ cm}^{-1}$ , et possiblement le mode  $\nu_2$  vers  $435\text{ cm}^{-1}$ . Dans les spectres de LCA, on observe le mode  $\nu_1$  de la calcite vers  $1085\text{ cm}^{-1}$ . Dans ces deux cibles, on note également la présence d'un fond continu significatif. L'intensité des signatures Raman ne change pas significativement entre les spectres avant et après LIBS ; pour la cible LCA, l'intensité du fond continu ne change pas non plus. Pour la TAPAG, on note cependant une légère variation d'intensité du fond continu, cependant, c'est le spectre acquis avant la LIBS – avec la poussière – qui a l'intensité la plus faible. Les spectres de Meshik ne présentent que la signature de la fibre optique ; on n'observe pas de différence significative entre les spectres acquis avant et après LIBS.

Après une observation préliminaire, on note donc que cette activité n'a pas permis de reproduire les résultats obtenus au laboratoire, où la contribution de la poussière se manifeste par une diminution du signal Raman et une augmentation du fond continu. Dans le cas des SCCTs, cela peut peut-être s'expliquer par la faible épaisseur de la couche de poussière – pas visible sur les RMIs pré-LIBS ; en effet, FAU 2019 indique que les spectres Raman sont significativement impactés à partir d'une épaisseur de poussière de  $\sim 40\mu\text{m}$ . Une caractérisation plus précise de ces données est en cours.



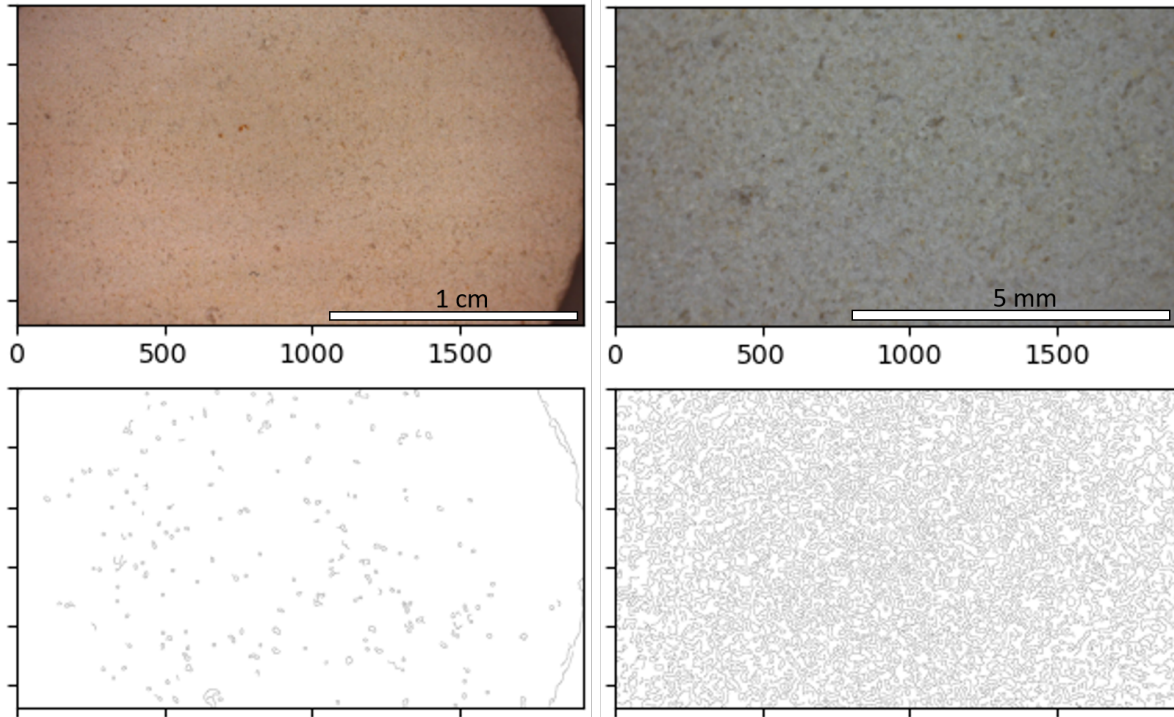
**Figure A.9** – Test de caractérisation de la contribution de la poussière aux spectres Raman, effectué sur Mars au sol 636. RMIs et spectres Raman acquis avant (spectres bleus foncés) et après LIBS (spectres bleus clairs) sur les cibles d’apatite (TAPAG), de calcite (LCA) et une cible martienne (Meshik).

### A.3.2 Extraction des contours des grains dans des images haute résolution pour caractériser la texture

On propose, dans la partie 2.3.2, une méthode pour estimer la taille des grains dans des roches naturelles, à partir d’images haute résolution et d’une procédure d’extraction de contours. Je présente ici quelques observations complémentaires permettant d’évaluer l’efficacité de cette méthode, autant qu’il est possible de le faire sans la tester sur une série d’échantillons dont la taille des grains aurait été caractérisée par ailleurs.

#### Illustration des contours obtenus pour différentes textures

La Figure A.10 montre les images MR et HR, et contours extraits de ces images, pour un échantillon à grains très fins. On observe que la plupart des grains ne sont pas résolus dans l’image MR.



**Figure A.10** – Extraction des contours de grains pour un échantillon à grains très fins (Ale C39a) ; à gauche, à partir de l'image MR (résolution moyenne) et à droite en HR.

### Répétabilité de l'extraction du nombre de pixels noirs

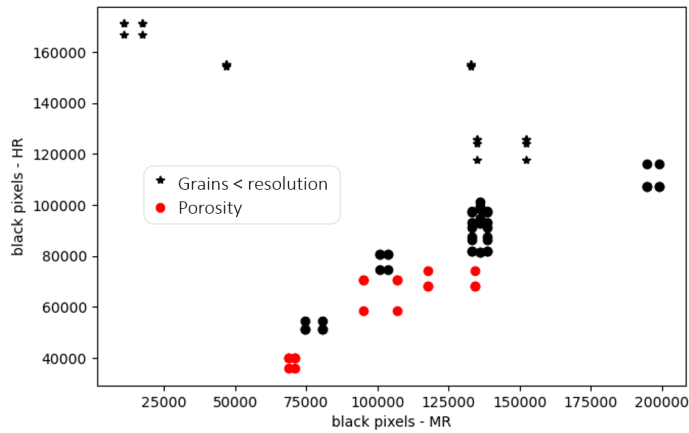
J'ai comparé les nombres de pixels noirs obtenus pour différentes cibles à partir des images HR et MR. Pour chaque échantillon, j'ai pris entre deux et sept images en position basse (HR) et deux images en position haute (MR). Le nombre de pixels noirs obtenus pour chaque image est indiqué en Figure A.11.

Dans la Figure A.11, j'ai indiqué par des étoiles les échantillons à grains les plus fins ; en particulier, les grains de ces roches ne sont pas résolus dans les images MR, comme on peut le voir en Figure A.10. Pour ces échantillons, on voit que, 1) dans les images HR, les valeurs de  $N_{pn}$  sont maximales pour ces échantillons, comme espéré ; 2) dans les images MR, en revanche, les valeurs de  $N_{pn}$  sont variables, allant jusqu'à des valeurs très basses quand l'échantillon semble lisse, pour la résolution considérée.

Pour les reste des échantillons, on voit que, globalement, le nombre de pixels noirs augmente de concert pour les images HR et MR, même si la corrélation n'est pas très bonne. On observe possiblement une tendance légèrement différente pour les échantillons présentant de la porosité – indiqués en rouge dans la Figure A.11 –, mais le nombre d'échantillons considéré est trop petit pour l'affirmer avec certitude. La gestion de la porosité avec cette méthode n'est pas simple. Dans un certain nombre d'échantillons, on s'attend à ce que la dimension des porosités soit similaire à la dimension des grains. Dans ce cas, il y a une chance que la méthode fonctionne toujours, tant qu'on s'intéresse à des niveaux de porosité raisonnables (plus de grains que de trous).

La variabilité observée pour chaque cible dans la Figure A.11 peut être due à de la variabilité de tailles de grains visibles sur les différentes photos correspondant à un échantillon donné.

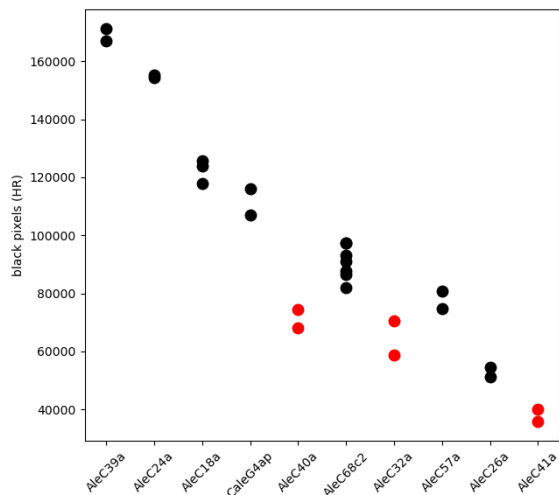
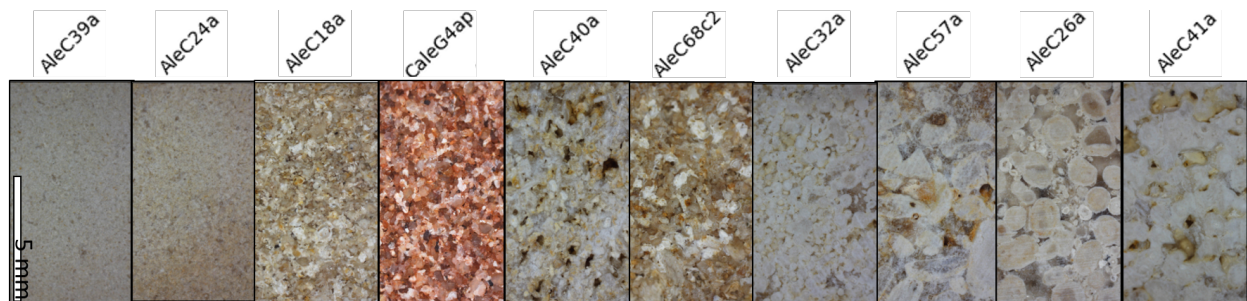




**Figure A.11** – Comparaison du nombre de pixels noirs,  $N_{pn}$ , obtenus dans les images haute et moyenne résolution, pour une série d'échantillons. Les points indiqués en rouge sont plus ou moins poreux, ce qui peut perturber la détection de grains. Les points indiqués par des étoiles ont les grains les plus fins – tellement fins qu'ils ne sont pas observés en résolution moyenne.

### Classement "à la main" des échantillons, en fonction de la taille des grains

Avec l'aide d'un stagiaire de troisième en visite au laboratoire, j'ai également trié manuellement une dizaine d'échantillons par taille de grains. J'ai essayé de travailler autant "à l'aveugle" que possible ; ce tri a été effectué avant les analyses numériques des images, et discuté avec Bruno, pour tenter de converger vers un ordre objectif. Nous avons eu des difficultés les échantillons présentant les plus grandes variabilités de tailles de grain. Faut-il les classer par rapport aux grains les plus petits ? les plus gros ? une moyenne ? Dans tous les cas, c'est difficile à estimer à l'oeil nu. La série à laquelle nous avons aboutie est présentée en Figure A.12.



**Figure A.12** – Classement des échantillons par taille de grains croissante "à la main". En haut, les images MR par ordre croissant de taille de grains ; à gauche, le nombre des pixels noirs dans les images HR correspondantes. Les échantillons sur l'axe des abscisses sont ordonnés selon le classement que nous avons déterminé, par ordre croissant de taille de grains ; l'axe des ordonnées indique le nombre de pixels noirs obtenus à partir des images HR des échantillons correspondant. Les échantillons poreux sont indiqués en rouge.

On observe que le nombre de pixels noirs extraits des images HR diminue globalement quand la taille estimée des grains augmente, sauf pour les échantillons poreux, qui suivent potentiellement une autre tendance. J'ai bien sûr conscience que cette vérification ne pèse pas très lourd, cependant elle montre qu'au premier ordre, le nombre de pixels noirs peut être utilisé pour caractériser la taille des grains pour cette série d'échantillons.

#### **Perspectives**

Notons des méthodes plus efficaces ont certainement été développées pour extraire la taille des grains d'images d'échantillons géologiques (par exemple BUSCOMBE et al. 2010 ; SAFARI et al. 2021). Je n'ai pas fait d'étude bibliographique approfondie sur le sujet par manque de temps, et parce que je cherchais simplement une estimation grossière de la taille des grains de mes échantillons, pour croiser cette information avec les spectres Raman.

J'ai cependant observé, au sein de l'équipe Mars2020, qu'une énergie considérable est déployée par certains collègues pour caractériser – manuellement – la distribution de la taille de grains visibles dans les images RMI ou issues d'autres caméras embarquées sur *Perseverance* [ex. BEYSSAC et al. soumis]. Il serait donc certainement intéressant d'explorer les possibilités offertes par différentes méthodes pour automatiser tout ou partie de ces analyses.

Avec la méthode que j'utilise ici, le résultat peut être biaisé par l'existence de porosités ou de grains composites. De plus, je n'extrais qu'une valeur moyenne sur l'image et pas d'information sur la distribution de la taille des grains. Je pense qu'une caractérisation de la distribution, au premier ordre, pourrait se faire en analysant des sous-images, plus petites, extraites de l'image globale, pour comparer le nombre de pixels noirs obtenus dans chaque sous-partie de l'image.

Pour une application aux images martiennes, il faudrait faire attention à l'effet de la poussière, ainsi qu'à la résolution variable pour des cibles observées à différentes distances.



---

## COMPLÉMENTS AU CHAPITRE 3

---

### Contenu

---

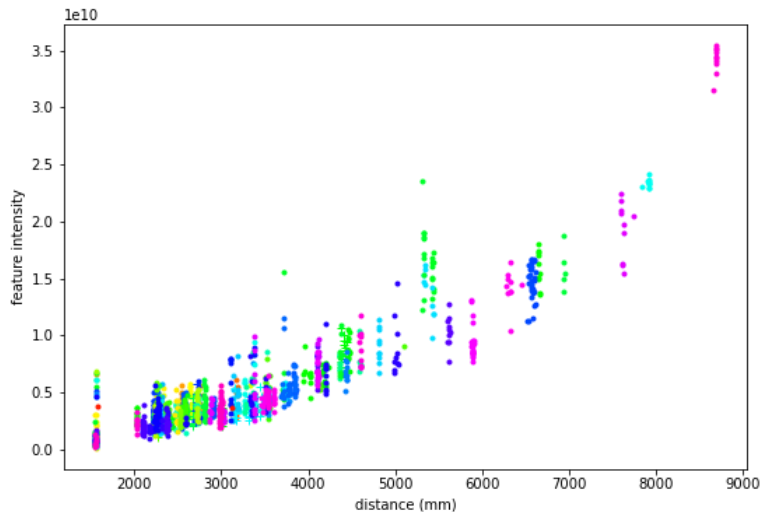
B.1	Données LIBS de SuperCam . . . . .	240
B.1.1	Émission des diodes de pompage laser dans les spectres LIBS . . . . .	240
B.1.2	Scores ICA et diagrammes en étoile . . . . .	241
B.1.3	MOC . . . . .	244
B.2	Complément d'informations sur les données Raman de SuperCam . . . . .	248
B.2.1	Détections de perchlorate et d'anhydrite . . . . .	248
B.2.2	Quelques modèles ICA supplémentaires, à partir des données Raman de SuperCam	251
B.3	Analyse de différents carbonates au laboratoire . . . . .	253
B.3.1	Pour en savoir plus sur les échantillons LGL . . . . .	253
B.3.2	Quelques échantillons supplémentaires : les carbonates de Cécile . . . . .	254
B.4	Compléments d'informations sur les arbres de décision et les forêts aléatoires . . . . .	257
B.4.1	Choix de la question à l'aide du gain d'information . . . . .	257
B.4.2	Synthèse de l'algorithme CART . . . . .	259
B.4.3	Figures de mérite et observation des forêts aléatoires – Compléments . . . . .	259
B.4.4	Biais de structuration de l'arbre quand une classe est sur-représentée . . . . .	261

---

## B.1 Données LIBS de SuperCam

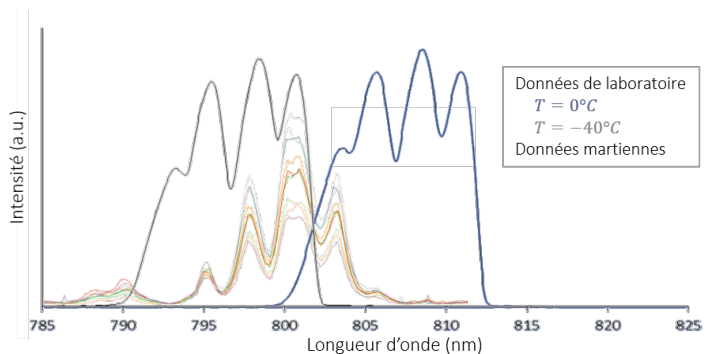
### B.1.1 Émission des diodes de pompage laser dans les spectres LIBS

Comme décrit dans la partie 3.1.2, j'ai observé dans certains spectres LIBS une signature vers 800 nm ne correspondant à aucune émission LIBS connue. Cette signature présente une intensité croissante avec la distance à la cible (Figure B.1), sauf pour les cibles mal focalisées : elle est plus intense quand le *focus* n'est pas optimal.



**Figure B.1** – Intensité de la signature à 800 nm en fonction de la distance de la cible ; la couleur des points est basée sur le numéro du sol de chaque acquisition.

Cette signature a été identifiée comme l'émission des diodes de pompage laser. La Figure B.2 montre la correspondance des spectres.



**Figure B.2** – Exemples de spectre d'émission des diodes laser, à -40 et 0 °C ; comparaison avec la signature à 800 nm observée dans la cible Riez, analysée au sol 309, à une distance de 9.5 m.

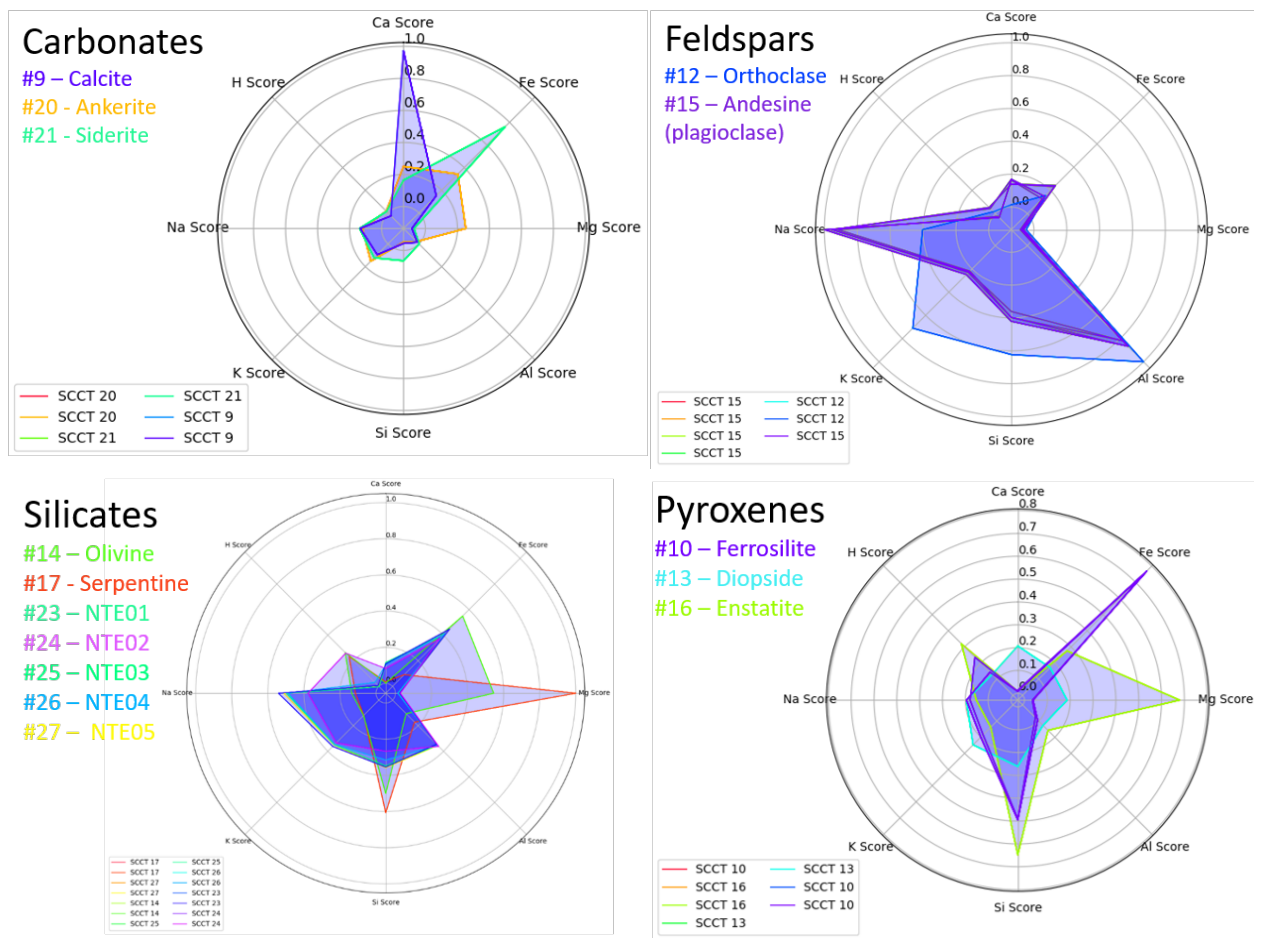
L'émission de ces diodes est focalisée par le télescope à une distance légèrement différente du laser lui-même. En temps normal, la faible profondeur de champs du télescope permet de filtrer ces émissions. Cependant, pour des observations à grande distance, la profondeur de champ est plus importante, et les émissions des diodes sont donc visibles. De même, dans certains cas, un *focus* sous-optimisé pour la LIBS peut amener ces émissions dans le champ de vue.

Pour des observations à relativement proche distance du rover, la présence de cette signature est donc un indicateur de *focus* sous-optimal, qui peut aider à identifier et filtrer les spectres de mauvaise qualité.

### B.1.2 Scores ICA et diagrammes en étoile

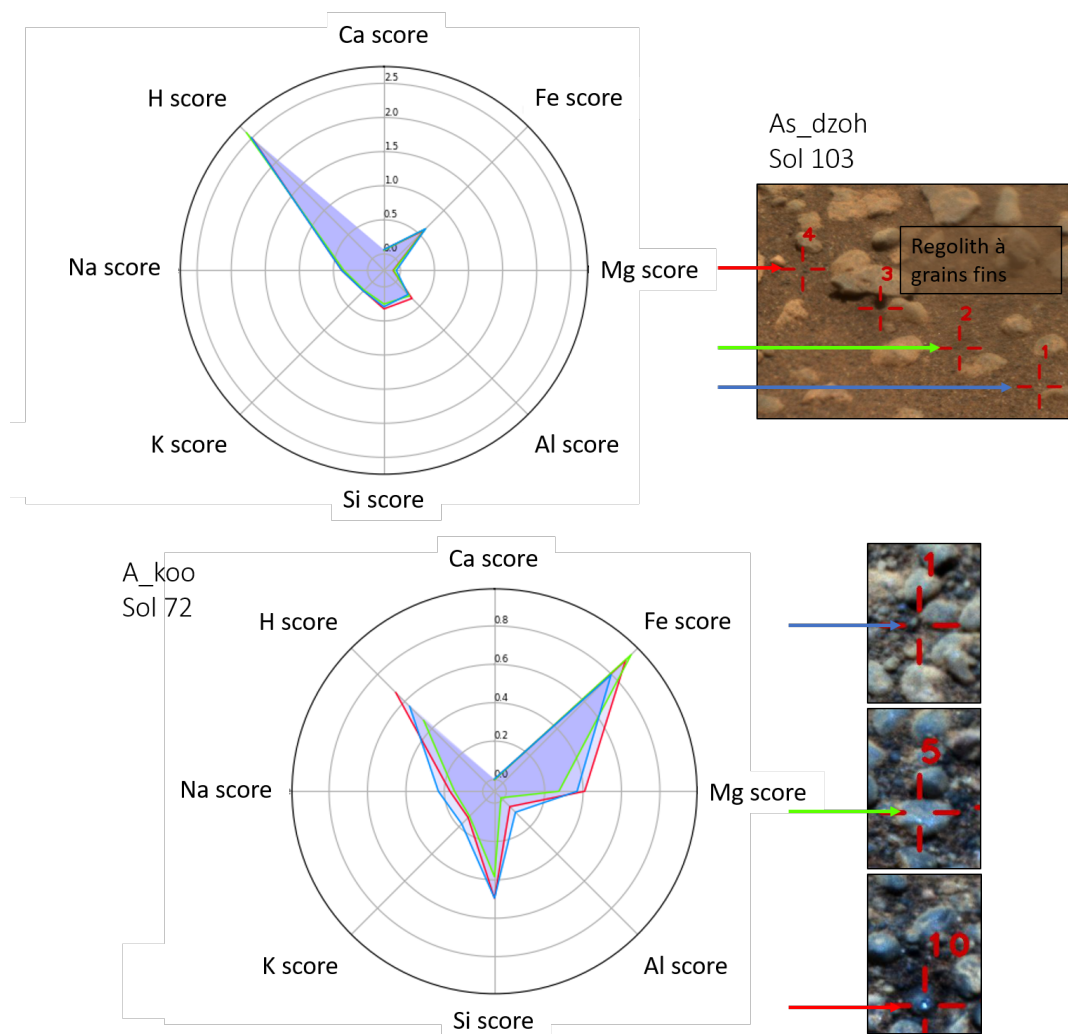
En parallèle des *bi-plots* de *DisplayICA* présentés dans la partie 3.1.3.1, j'ai utilisé des diagrammes en étoile pour l'observation de ces scores ICA. Cette modalité d'affichage permet de visualiser simultanément un plus grand nombre d'éléments, réduisant ainsi les risques de biais liés à l'observation d'un nombre trop réduit de dimensions ; on peut ainsi observer les caractéristiques chimiques des phases minérales d'intérêt. Pour faciliter la comparaison des cibles entre elles, j'ai normalisé chaque score à la valeur maximale obtenue pour les SCCTs.

L'observation des SCCTs permet d'apprendre à lire ces diagrammes, en se familiarisant avec les "formes" de différentes phases minérales de référence dans les diagrammes en étoile (Figure B.3). On note par exemple que les diagrammes des carbonates sont dominés par le Fe, Mg ou Ca – en haut à droite des diagrammes, suivant la composition du carbonate considéré. Les feldspaths, en revanche, sont dominés par les scores de Na, K, Si et Al, en bas à gauche du diagramme, avec des proportions variables de Na et K.



**Figure B.3** – Signature des SCCTs dans les diagrammes en étoile – affichage des scores ICA obtenus à partir des observations des SCCTs effectuées sur Mars jusqu'au sol 72, calculés à partir de *DisplayICA*.

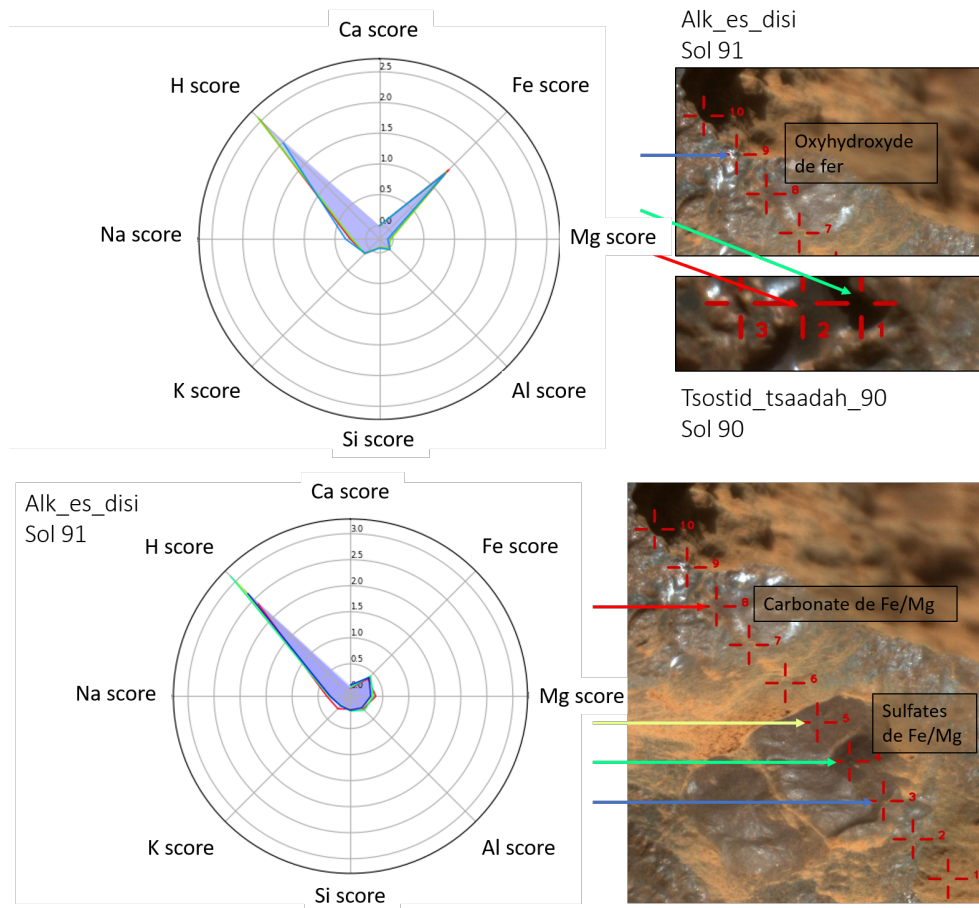
Mes analyses sur les 150 premiers sols m'ont permis d'observer une grande variabilité dans les valeurs du score d'hydrogène; il est cependant toujours particulièrement intense pour des analyses de sols fins (par exemple, *As\_dzoh* #1, 2 et 4 dans la Figure B.4), ce qui est cohérent avec les effets de matrice observés pour ce genre de matériau [RAPIN et al. 2017b]. Cette caractéristique permet donc d'identifier rapidement les points correspondant à des analyses de sols fins dans les données SuperCam. De plus, les cibles analysées sur cette période – dans la formation Maàz – sont toute remarquablement pauvres en Mg; les seules cibles présentant un score plus important de Mg sont des grains grossiers dans des sols. La "forme" obtenue pour ces grains grossiers est très proche de celle de la SCCT d'olivine (par exemple, *A\_koo* #1, 5 et 10 dans la Figure B.4), malgré un rapport Fe / Mg différent. On a par la suite confirmé la présence de grains d'olivine dans les sols grossiers observés dans le cratère; on suppose que ces grains proviennent des roches riches en olivine et pyroxène présentes dans Seitah (WIENS et al. 2022).



**Figure B.4** – Deux signatures caractéristiques des observations de régolithe, dans les diagrammes en étoile. Régolithe à grains fins dans *As dzoh* #1, 2 et 4; Olivine dans les grains grossiers dans *A koo* #1, 5 et 10.

Un petit nombre de points sort également du lot, à cause d'un très faible score de Si. Parmi ces points,

on trouve deux "formes" particulières, illustrées en Figure B.4. Un premier groupe est caractérisé par des scores de Fe et H très élevés, tous les autres scores étant très faibles (par exemple, Tsostid\_tsaadah #1 et 2 dans la Figure B.5). Ces points ont été identifiés – à partir des données LIBS et IRS – comme des oxyhydroxydes de fer (ferrihydrite) (MANDON et al. accepted; WIENS et al. 2022). Le deuxième groupe est également très hydraté, mais le score de Fe est plus dans la norme; le score de Mg est, en revanche, plus élevé que dans l'ensemble des roches analysées dans Maaz (par exemple, Alk\_es\_disi #3, 4, 5 et 8 dans la Figure B.5). On a plus tard identifié ces points comme étant des sulfates et des carbonates de Fe et Mg (CLAVÉ et al. accepted; MESLIN et al. in prep.).



**Figure B.5** – Signatures caractéristiques dans les diagrammes en étoile. Oxyhydroxyde de fer dans Tsostid\_tsaadah\_90 #1 et 2 et dans Alk es disi #9. Carbonate de Fe et Mg dans Alk\_es\_disi #8 et sulfates de Fe et Mg dans Alk\_es\_disi #3, 4 et 5.



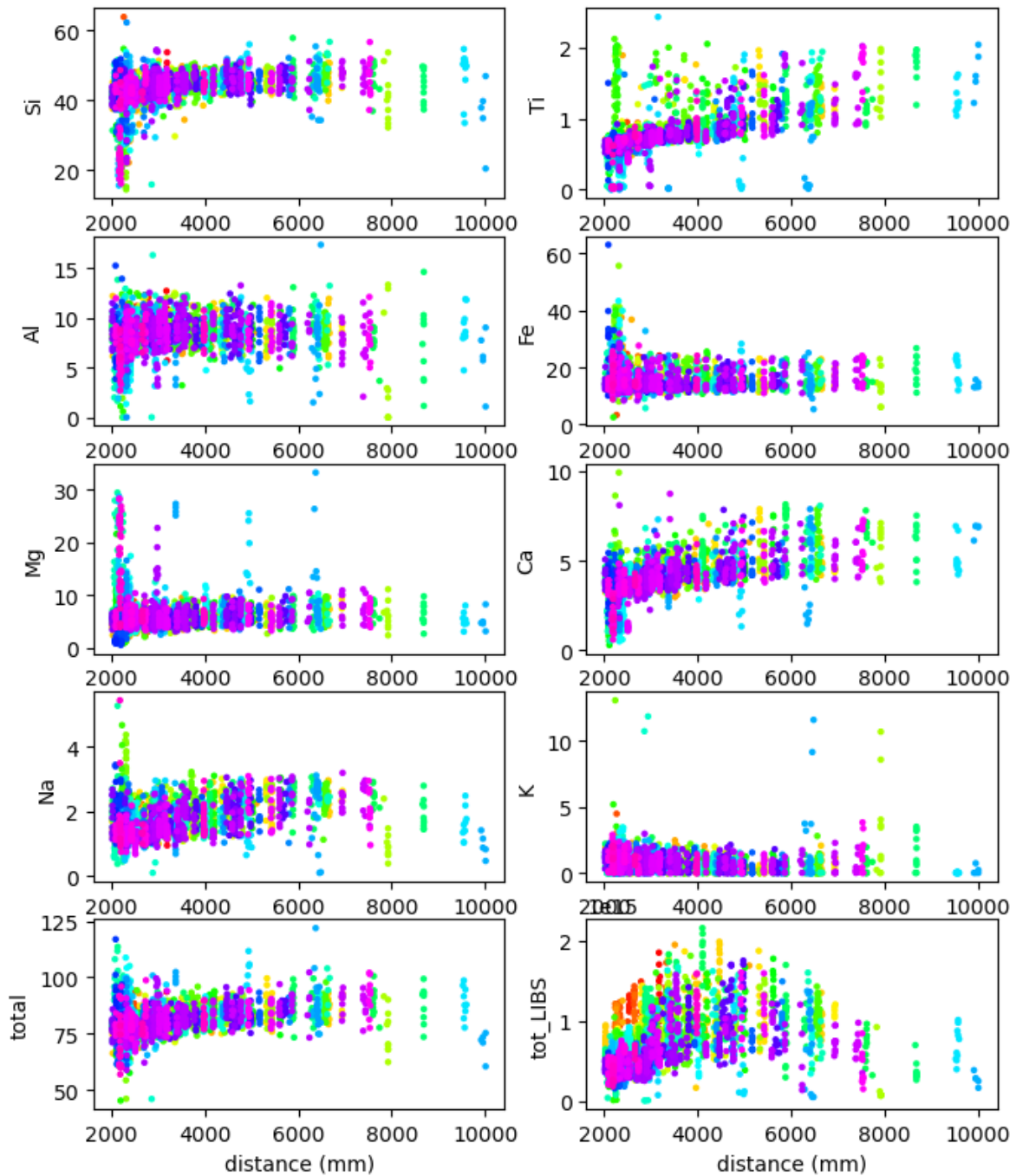
### B.1.3 MOC

On discute dans la partie 3.1.4.1 de l'influence de la base de données d'apprentissage sur les performances des modèles de quantification. On fournit ici quelques observations complémentaires.

#### B.1.3.1 Effets de la distance

On part de l'hypothèse que le premier tir laser effectué lors d'une analyse LIBS échantillonne le plus souvent la poussière présente sur la plupart des cibles martiennes [ex. LASUE et al. 2022]. Comme cette poussière est globalement homogène sur Mars, on peut l'utiliser comme standard pour observer les effets de la distance. La Figure B.6 présente les compositions obtenues pour le premier tir laser effectué sur chaque point d'analyse LIBS jusqu'au sol 505 ; aucun filtre n'a été appliqué aux données, pas même pour exclure les cibles les moins poussiéreuses. Notons cependant que les points présentant des compositions très différents à faibles distances ne correspondent pas à des *patches* abrasés, *tailings* ou trous, pour lesquels la poussièreuse a évidemment été dérangée. Il s'agit peut-être plutôt des faces verticales de roches, probablement dans Seitah, où certaines roches étaient très lisses, et peu poussiéreuses (par exemple Penne, sol 211). Certains des éléments observés ici ne semblent pas particulièrement influencés par la distance, en particulier l'aluminium, et possiblement le magnésium et le fer. D'autres éléments, en revanche, semblent possiblement corrélés avec la distance, notamment le Ti, le Ca et le Na, mais aussi possiblement le Si.

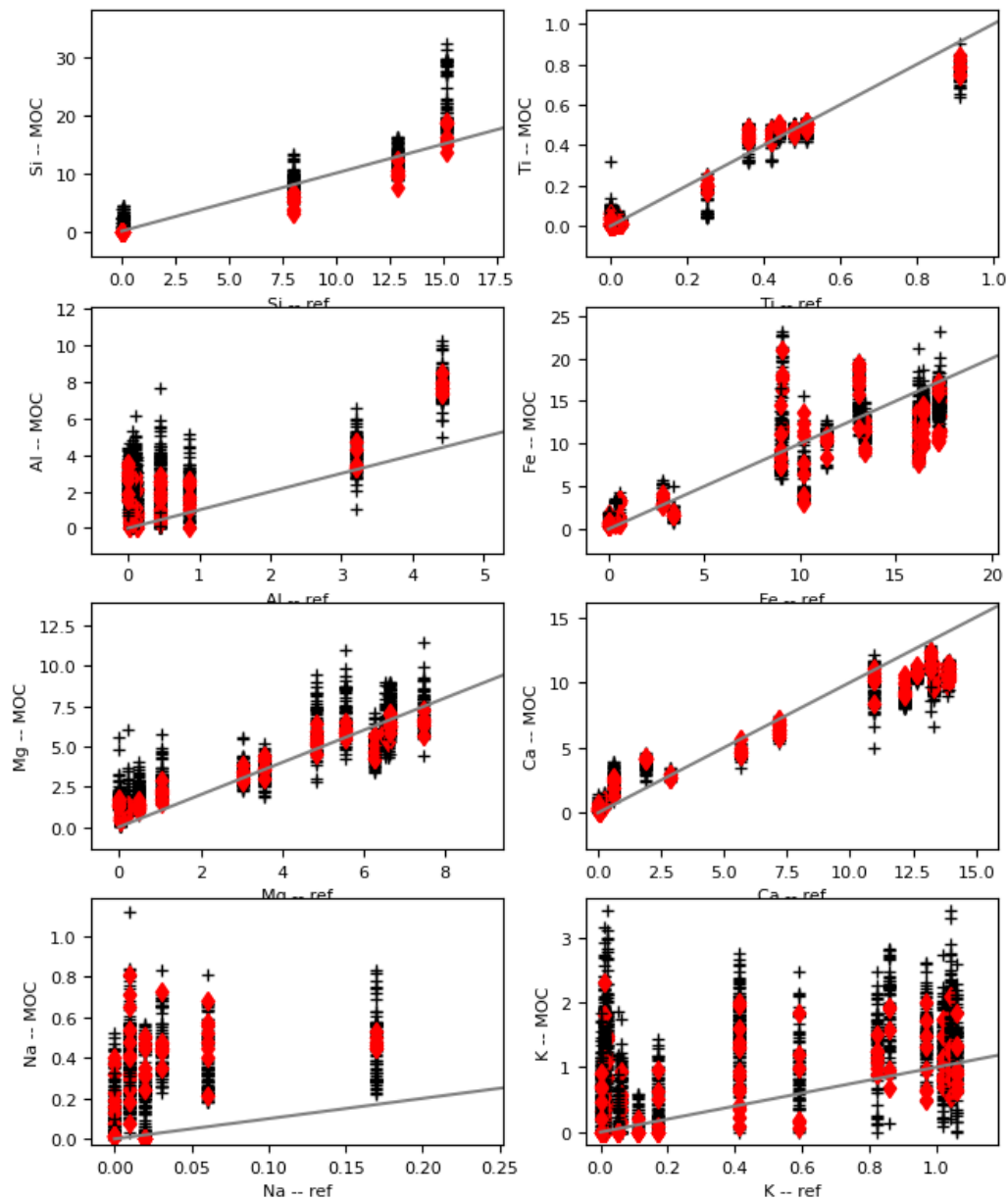
Notons finalement que ces observations reposent sur des compositions MOC calculées à partir de spectres correspondant à un seul tir laser chacun, ce qui augmente les incertitudes sur les prédictions. Je pense cependant qu'on travaille avec des statistiques suffisantes pour lisser la plupart des incertitudes en résultant.



**Figure B.6** – Composition de la poussière en fonction de la distance d'analyse (en wt.%) – MOC du premier shot par point d'analyse LIBS en fonction de la distance (données acquises jusqu'au sol 505). Le *total* correspond à la somme des concentrations des huit oxydes quantifiés; le *tot\_LIBS* correspond à l'aire sous le spectre LIBS.

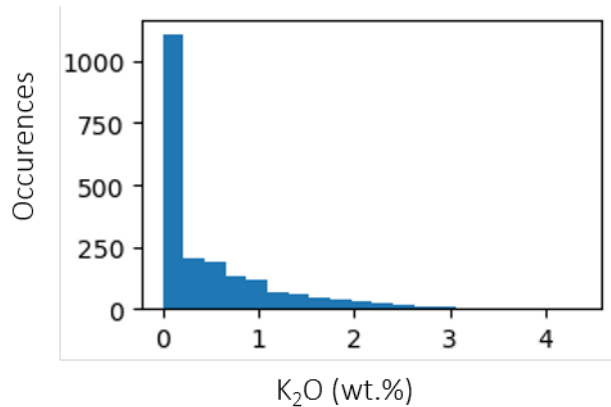
## B.1.3.2 Autres observations sur la MOC : compositions des SCCTs et MOC tir à tir

En Figure B.7, on présente des zooms des graphiques de la Figure 3.12 sur les basses valeurs de concentration.



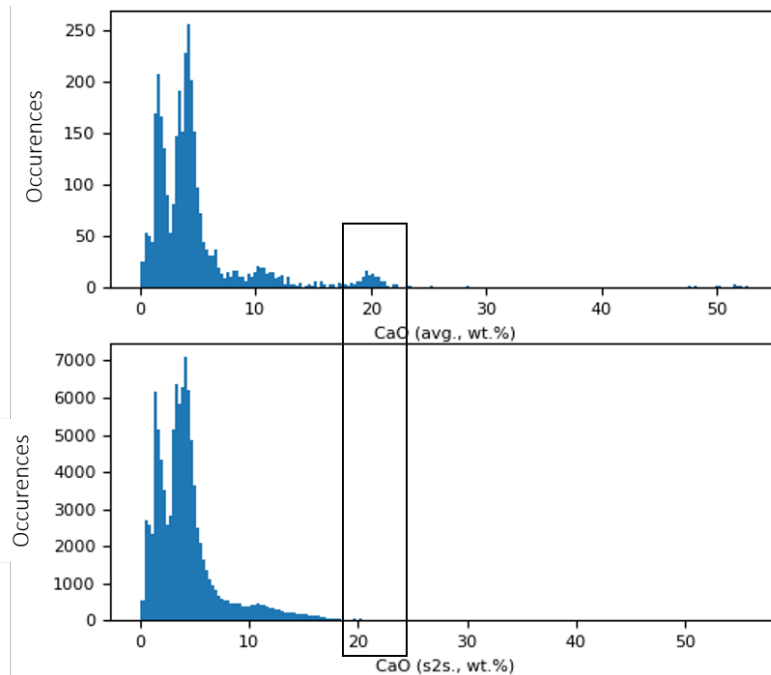
**Figure B.7** – Comparaison des compositions MOC obtenues à partir des observations des SCCTs sur Mars (jusqu'au sol 505) avec les compositions de référence. Zoom sur les basses valeurs de concentration. Les croix noires représentent les compositions MOC obtenues sur les *single shot* (à partir du 3ème tir par point d'analyse, pour éviter la contribution de la poussière) ; les losanges rouges, les compositions MOC obtenues à partir des spectres moyens. En gris, les droites d'équation  $y = x$ . Les compositions de référence sont tirées de COUSIN et al. 2022.

On observe que certains modèles ont des prédictions extrêmement bruitées pour les faibles concentrations. En particulier, les prédictions de  $K_2O$  pour les cibles comptant 1wt.% de  $K_2O$  ou moins couvrent l'ensemble de la gamme de concentration 0 - 3 wt.% de  $K_2O$ . De plus, il n'y a pas, parmi les SCCTs de cible avec une teneur en  $K_2O$  entre 3 et  $\sim 12$  wt.%; on ne sait donc pas quel est le comportement du modèle sur cette gamme de concentration. Or, jusqu'au sol 510, la quasi-totalité des prédictions de  $K_2O$  est dans l'intervalle 0 - 3 wt.% de  $K_2O$  (Figure B.8). Ces prédictions ne nous permettent donc pas de contraindre significativement la teneur en  $K_2O$  de ces cibles.



**Figure B.8** – Distribution des teneurs en  $K_2O$  obtenues sur Mars jusqu'au sol 510

En comparant les distributions des teneurs de CaO calculées à partir des spectres moyennés ou tir à tir (Figure B.9), on observe des distributions multi-modales. En particulier, les teneurs de CaO obtenues sur les spectres moyennés présentent un mode vers 20 wt.% qui n'est pas observé dans les données tir à tir; comme la plupart des teneurs en CaO prédites sont inférieures à 20 wt.%, cela ne peut être attribué au lissage des variations de composition chimique dans les spectres moyens par rapport aux spectres tir à tir.



**Figure B.9** – Distribution des teneurs en  $CaO$  obtenues sur Mars jusqu'au sol 593 à partir des spectres moyennés (en haut) ou tir à tir (en bas).

## B.2 Complément d'informations sur les données Raman de Super-Cam

### B.2.1 Détections de perchlorate et d'anhydrite

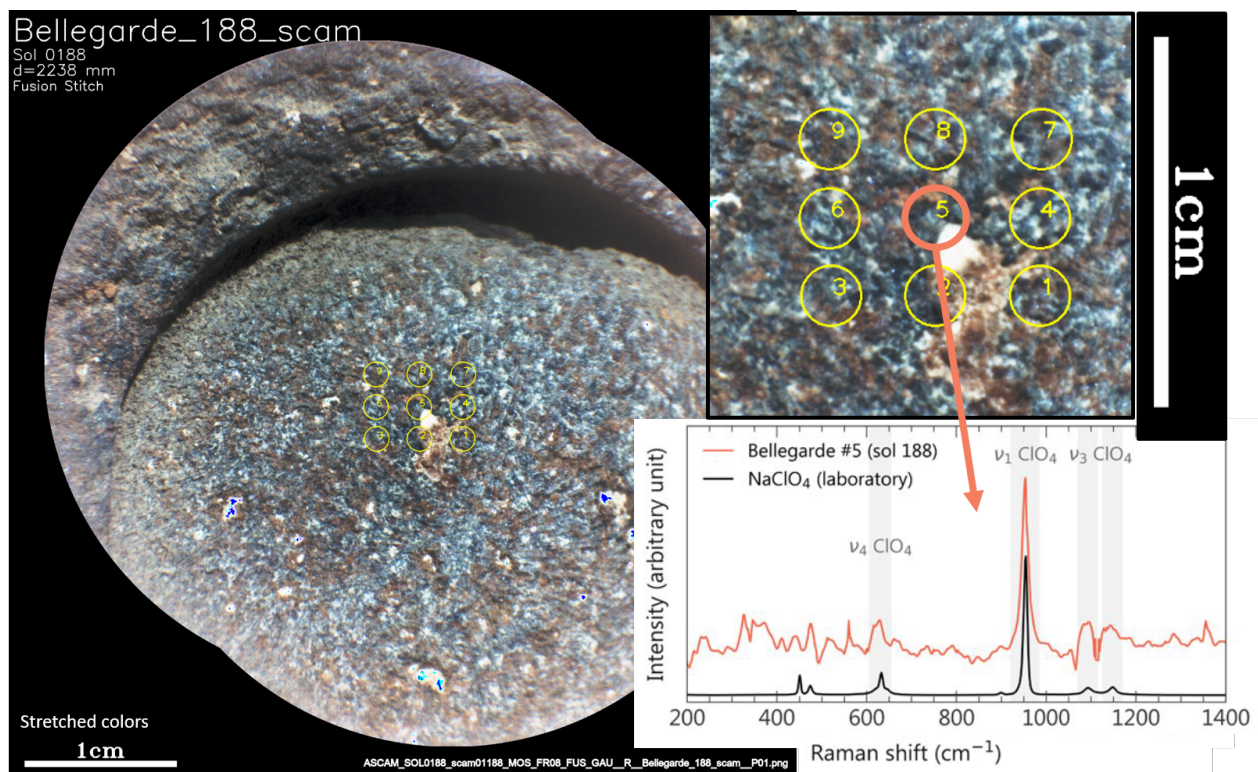
Le modèle ICA présenté en section 3.7 comporte des composantes associées aux détections de perchlorate et d'anhydrite. Ces signatures n'ont été observées que dans peu de cibles; on présente ici les cibles correspondantes.

#### B.2.1.1 Détections de perchlorate de sodium

Les détections de perchlorate sont étudiées en détail dans MESLIN et al. in prep.

##### Bellegarde\_188 #5

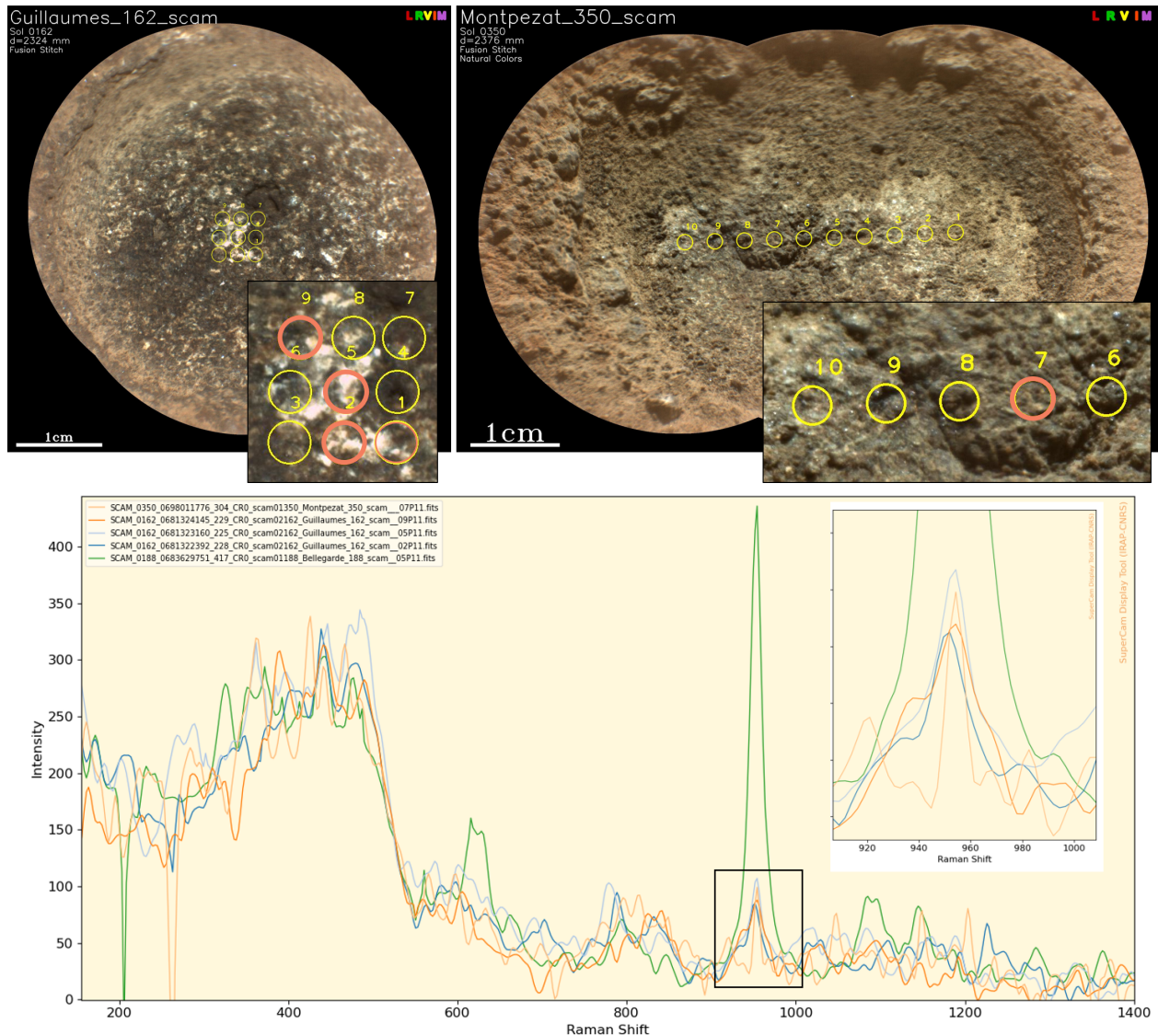
La cible Bellegarde est un *patch* abrasé dans une roche d'*Artuby Ridge* et analysé entre les sols 180 et 190. La Figure B.10 présente la mosaïque constituée à partir de deux RMI acquises au sol 188 pour caractériser les analyses LIBS, VISIR et Raman effectuées en neuf points. On observe que le champ de vue de l'analyse Raman effectuée au point #5 recouvre partiellement un grain, ou un dépôt, de matériel blanc, très différent du reste de la roche. Le spectre Raman observé en ce point est comparable à des spectres de laboratoire obtenus sur des perchlorates de sodium.



**Figure B.10** – Perchlorate de sodium dans Bellegarde #5 : champs de vue des neuf points d'analyse Raman indiqués en jaune (*color stretched* RMI). En bas à gauche, le spectre Raman acquis au point #5 comparé à un spectre de laboratoire de perchlorate de sodium.

### Limites de l'ICA pour la détection des perchlorates

Suite à la détection de perchlorate dans Bellegarde #5, les données précédentes ont été réanalysées pour chercher une telle signature dans d'autres cibles, et une contribution de perchlorate a ainsi été identifiée dans le *patch* Guillaumes (Figure B.11). Bien que significativement plus faible que dans Bellegarde, cette signature est spatialement corrélée à la présence de matériau blanc à la surface du *patch*, dans Guillaumes comme dans Bellegarde (Figure B.11).



**Figure B.11** – Autres détections de perchlorate dans les données Raman de SuperCam : dans les *patches* Guillaumes et Montpezat, analysés dans Maaz. Les points correspondant aux meilleurs signaux de perchlorate, dont on illustre les spectres, sont identifiés en orange dans les RMLs.

De même, ayant obtenu cette composante de perchlorate dans les modèles ICA, j'ai cherché à déterminer si elle permet d'identifier d'autres spectres présentant une signature de perchlorate; j'ai donc extrait les points présentant les scores les plus forts pour cette composante. On trouve en particulier

Montpezat\_350 #8 et Quartier\_294 #4. L'observation des spectres Raman correspondant, et en particulier des *coadds* obtenues pour ces deux points ne permet absolument pas de confirmer la présence de perchlorate dans Quartier\_294 #4; en revanche, dans Montpezat\_350 #8, il est possible qu'il y ait effectivement un mode attribuable à des perchlorates. Notons que la présence de matériau blanc dans le champ de vue Raman pour ce point n'est pas aussi évidente dans les RMI que pour les détectations de perchlorate dans Guillaumes et Bellegarde. On note par ailleurs que les scores obtenus pour Guillaumes sur la composante correspondant au perchlorate ne sont pas élevés, et n'aurait pas permis d'identifier cette signature.

Il est donc intéressant d'observer i) une cible avec une signature de perchlorate identifiée dans les spectres, mais un score ICA non significatif (Guillaumes); ii) une cible avec un score ICA significatif et une faible signature de perchlorate possiblement confirmée dans les spectres (Montpezat); et iii) une cible avec un score ICA significatif mais pas de signature confirmée dans les spectres. Considérant la faible intensité des signatures considérées ici et le niveau de bruit observé dans les *loadings* de cette composante de perchlorate, ce n'est pas nécessairement surprenant. Cela permet d'identifier à la fois l'intérêt et les limites de l'utilisation de l'ICA : elle permet de pointer du doigt certaines signatures, mais ne constitue pas un critère absolu de détection.

### B.2.1.2 Anhydrite de type II dans Reids\_Gap

Plusieurs points analysés sur la cible Reids\_Gap correspondent à une veine de matériel plus clair que la roche autour. Les spectres Raman acquis sur cette veine, en particulier Reids\_Gap #5, présentent de multiples modes de diffusion caractéristiques de l'anhydrite – un sulfate de calcium anhydre – de type II.

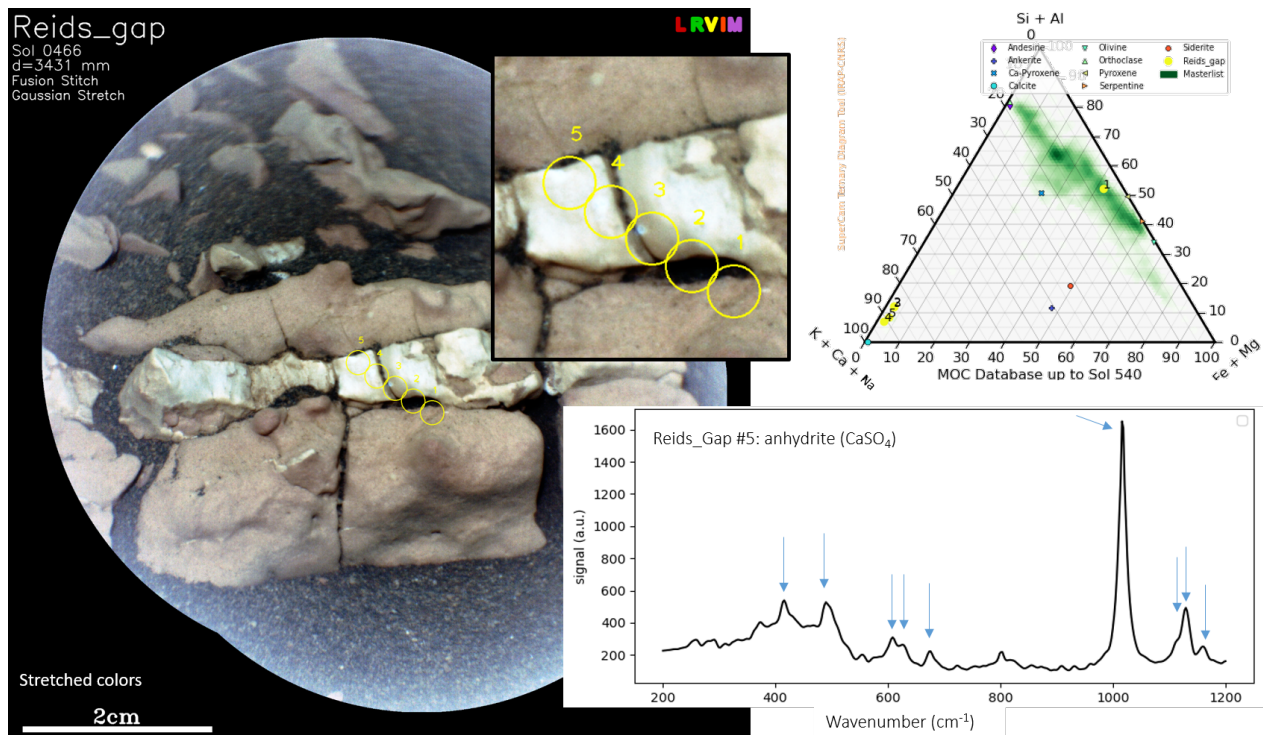


Figure B.12 – Veine d'anhydrite dans Reids Gap.

Les données LIBS acquises sur cette veine présentent une composition largement dominée par le calcium, avec un signal de soufre significatif, confirmant la détection de sulfate de calcium. La LIBS ne permet pas de caractériser la nature précise de ce sulfate comme le Raman, dans ce cas là.

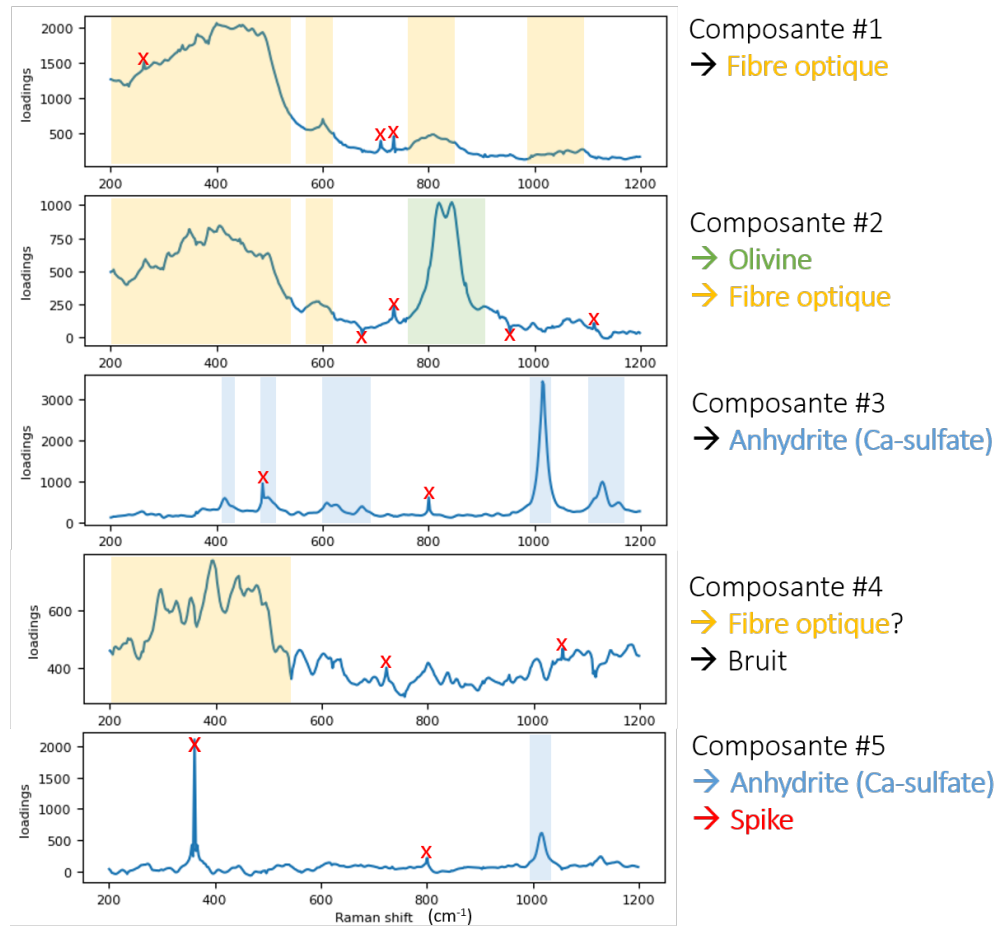
L'analyse de Reids\_Gap en Raman au sol 477 était la première détection d'anhydrite avec SuperCam. Au cours des semaines suivantes, en analysant plus de cibles dans la même zone, appelée Hogwallow Flats, on a analysé d'autres veines et observé des signatures d'anhydrite dans les spectres Raman correspondant, en particulier dans les cibles Dovel\_Mountain (sol 512) et Mill\_Prong (sol 517).

### B.2.2 Quelques modèles ICA supplémentaires, à partir des données Raman de SuperCam

Les modèles ICA présentés dans la partie 3.1.3.2 permettent de comparer différentes stratégies de traitement des données. Quelques exemples sont présentés ici. On présente en Figure 3.7 les *loadings* d'un modèle ICA avec cinq composantes, obtenu sur les données Raman de SuperCam après *despiking*, et sans correction de la signature de la fibre. Les Figures B.13 et B.14 sont les équivalents de la Figure 3.7, mais pour des données avant *despiking* et après correction de la signature de la fibre optique, respectivement.

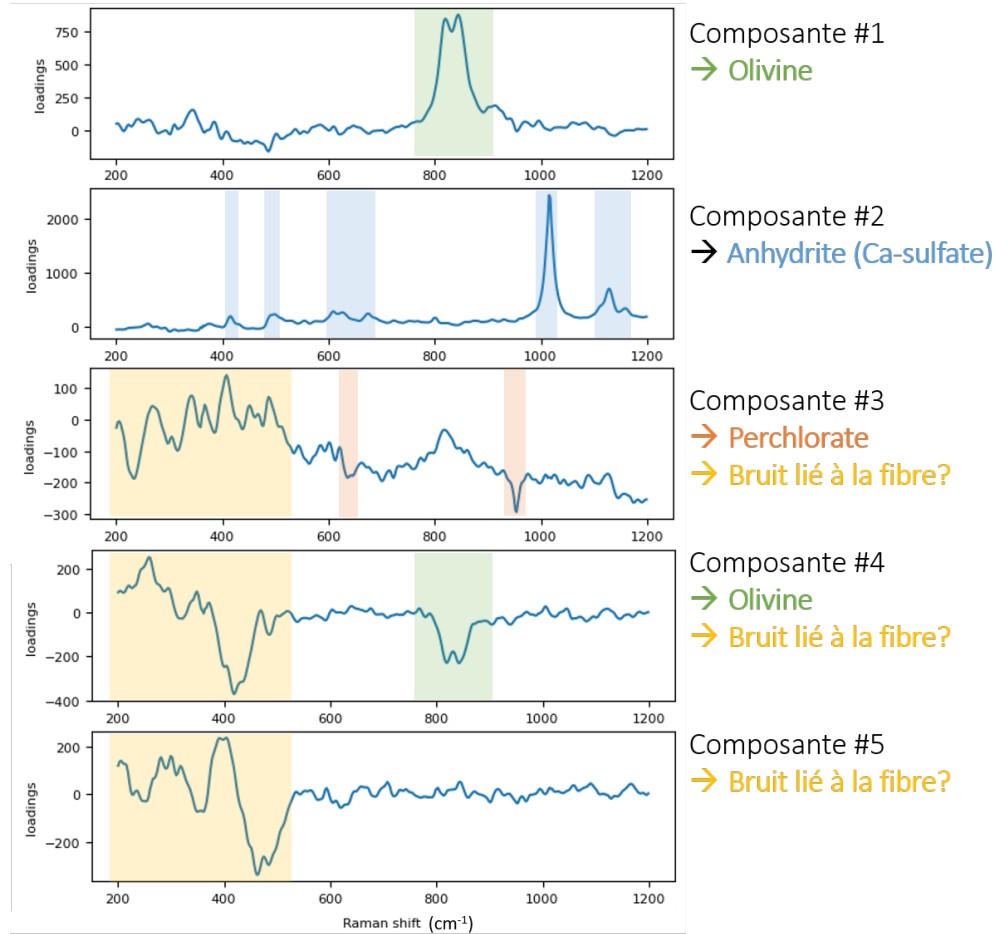
En Figure B.13, on observe de nombreux *spikes* dans les *loadings*, indiqués par les croix rouges. Quand ils sont particulièrement intenses, comme pour la composante #5, ils peuvent contribuer d'avantage que les modes Raman, et augmenter significativement la charge de travail nécessaire pour identifier les points pour lesquels des scores significatifs traduisent la présence effective d'un mode, comme discuté pour les perchlorates en section B.2.1. On observe également que le modèle présenté en Figure B.13 ne présente pas de composante de perchlorate, bien qu'on utilise autant de composantes que pour le modèle présenté en Figure 3.7, et obtenu à partir des données corrigées des *spikes*. On perd donc accès à de l'information d'intérêt.





**Figure B.13** – Loadings d'un modèle ICA à cinq composantes sur les données Raman de SuperCam avant *despiking*

Comme précédemment, la Figure B.14, comparée à la Figure 3.7 permet d'identifier l'effet de différentes stratégies de traitement des données, ici, un essai de soustraction de la contribution de la fibre optique. Dans le modèle présenté ici, on observe une composante d'olivine relativement bien corrigée de la contribution de la fibre; la composante d'anhydrite n'est pas affectée par la correction. Dans la composante suivante, on observe une contribution négative de perchlorate, associée à un signal bruité de la fibre. Les deux composantes suivantes présentent différents signaux dans la gamme 200 - 500  $\text{cm}^{-1}$ , dont il est difficile de déterminer s'il s'agit de bruit lié à la fibre ou de signatures d'intérêt.

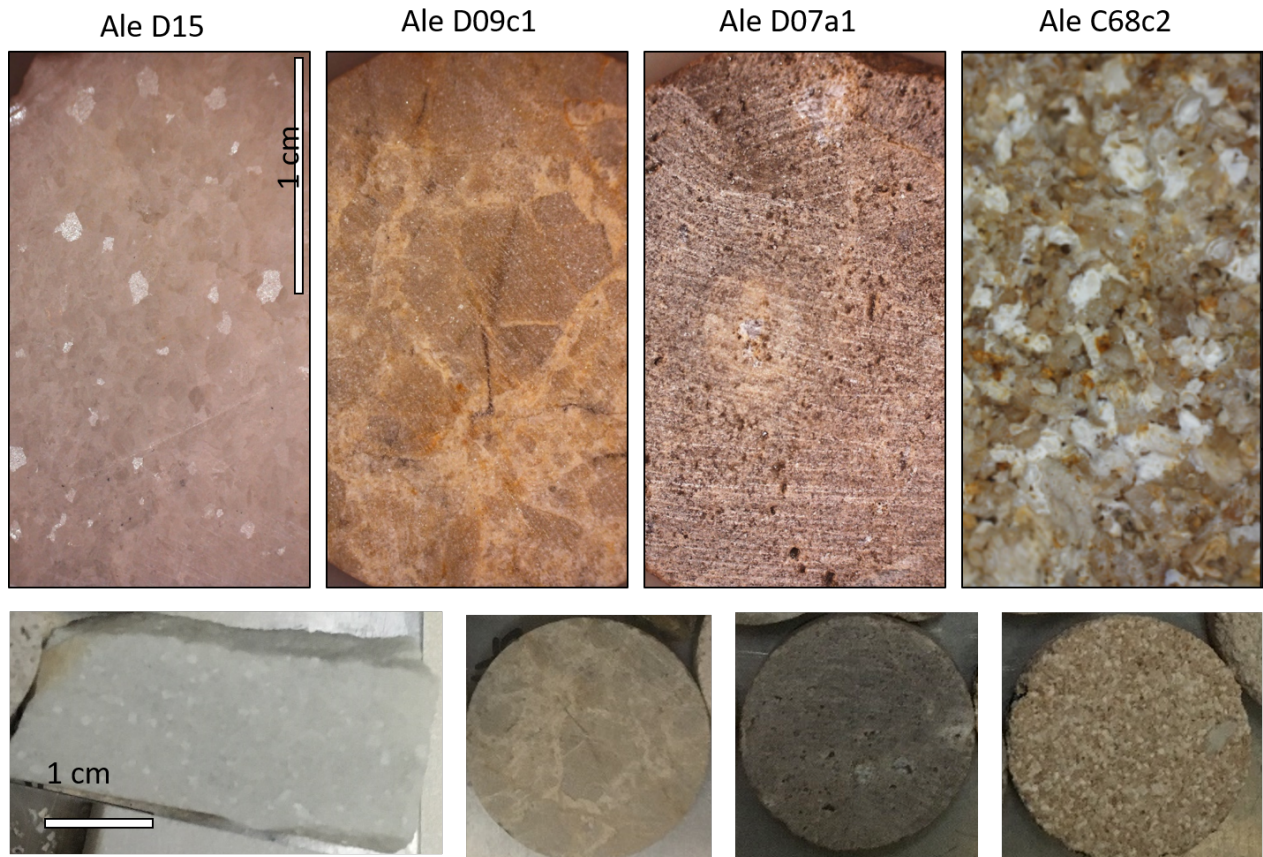


**Figure B.14** – Loadings d'un modèle ICA à cinq composantes sur les données Raman de SuperCam après correction de la signature de la fibre

## B.3 Base de données multi-technique de laboratoire – quelques informations supplémentaires

### B.3.1 Pour en savoir plus sur les échantillons LGL

On a utilisé certains échantillons LGL pour tenter d'étudier l'influence de la texture des roches, et en particulier de la taille des grains, sur l'allure des spectres Raman, et en particulier les intensités du signal Raman et du fond continu (partie 2.3). Pour cela, on a acquis des images haute résolution de nos échantillons, et ainsi pu caractériser les textures observées. La majorité des échantillons sont composés de grains plus ou moins arrondis, comme on le voit par exemple en Figure A.12. Certains échantillons, cependant, présentent des textures différentes; ces textures sont illustrées en Figure B.15.

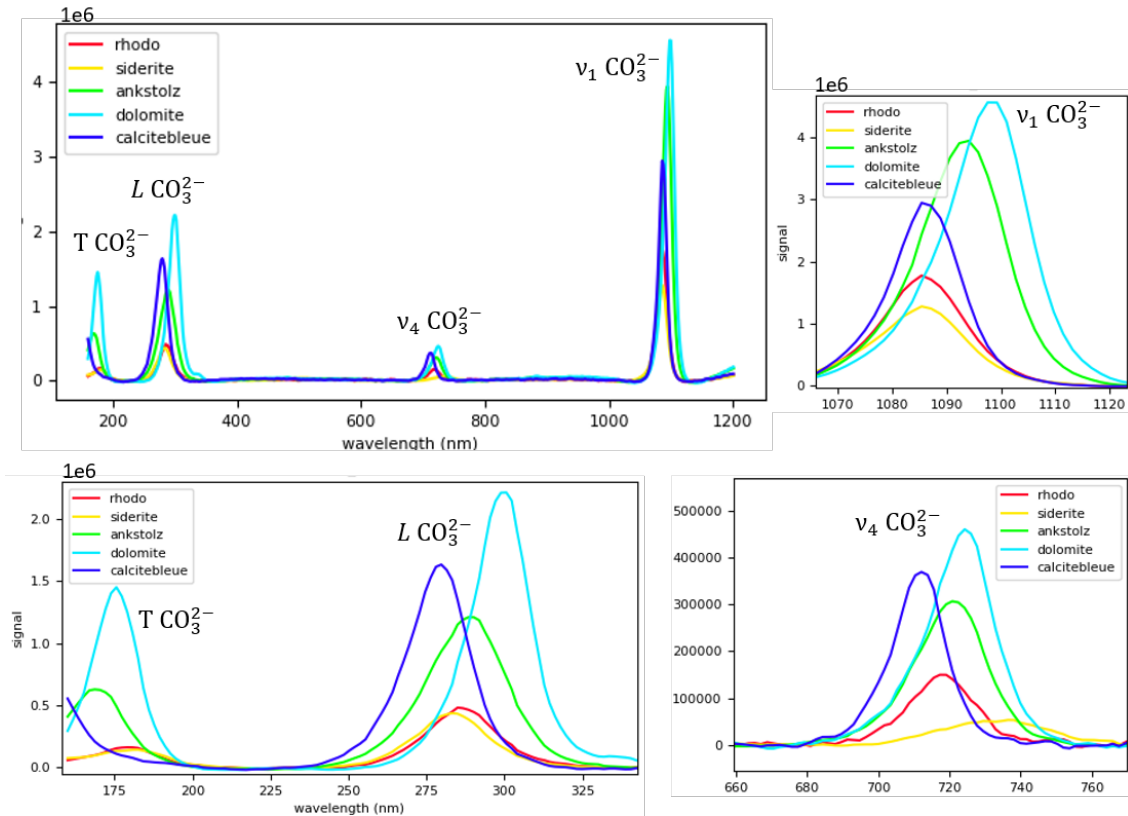


**Figure B.15** – Comparaison des textures de plusieurs échantillons LGL : Ale D15 présente d’assez gros cristaux de dolomite ; Ale D09c1 présente trois types de grains : les gros clastes anguleux, les petits cristaux du fond orangé soutenu des gros clastes, les cristaux du ciment orangé clair ; pour Ale D07a1, on ne peut pas, à cette échelle distinguer de grains (de plus, la porosité et les traies de scie altèrent la surface) ; Ale C68c2 présente un assemblage de grains de tailles, formes et couleurs variées.

### B.3.2 Quelques échantillons supplémentaires : les carbonates de Cécile

Puisque les carbonates présents dans les échantillons LGL sont globalement riches en calcium, on a souhaité compléter cette série d’échantillons avec des carbonates de compositions différentes. Pour cela, on utilise des cristaux de calcite, dolomite, mais aussi siderite, ankerite et rhodochrosite (enrichi en Mn) fournis par Cécile Fabre (GeoRessources, Nancy).

On a observé ces échantillons à l’aide de la voie Raman télescope de l’IMPMC, avec 2000 tirs laser. On présente des exemples de spectres en Figure B.16 obtenus sur les échantillons de rhodochrosite (carbonate de Mn), siderite (carbonate de Fe), ankerite (carbonate de Ca, Fe, Mg), magnésite (carbonate de Mg) et calcite (carbonate de Ca). On voit que, suivant la composition du carbonate, les modes Raman  $T$ ,  $L$ ,  $\nu_4$  et  $\nu_1$  ont des positions, intensités et largeurs variables. On voit que les spectres sont beaucoup moins bruités que les données acquises sur les échantillons LGL, et que le continuum est négligeable pour ces échantillons.



**Figure B.16** – Exemples de spectres Raman acquis à l'IMPIC avec 2000 tirs sur des échantillons de carbonate de différentes compositions.

L'acquisition des spectres LIBS à l'IRAP a été relativement compliquée pour certains de ces échantillons : certains sont très transparents, compliquant le processus d'*autofocus* ; d'autres sont petits et irréguliers, et on n'a alors pas pu acquérir des spectres pour cinq points différents.

Les spectres LIBS de ces échantillons, illustrés en Figure B.17, sont dominés par les raies d'émission du ou des cation(s) associé(s) à l'ion carbonate : le Mn dans la rhodochrosite, le Fe dans la sidérite, le Mg dans la magnésite et le Ca dans la calcite.

Enfin, les spectres VISIR de ces échantillons, acquis à l'IPAG, sont présentés en Figure B.18. Ces carbonates présentent également les bandes d'absorption caractéristiques des carbonates à 2.1, 2.3 et 2.5 microns, ainsi que celles à 1.8 et 2.0 microns dans certains cas (en particulier la rhodochrosite et la calcite). Les échantillons riches en fer présentent une large bande d'absorption centrée autour de 1 micron. La calcite bleue présente une bande d'absorption vers 650 nm. Enfin, on observe des bandes d'hydratation à 1.9 et d'hydroxylation à 1.4 de profondeurs et formes variables.

Les spectres acquis sur ces échantillons sont récapitulés dans la Table B.1.

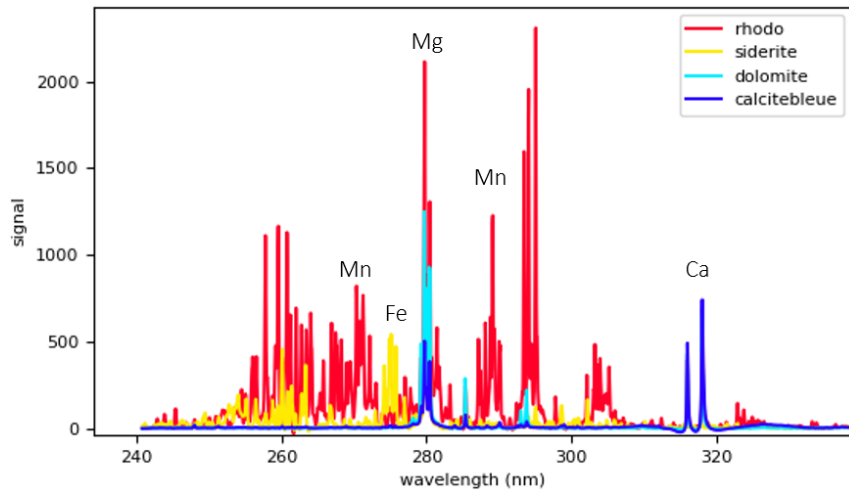


Figure B.17 – Exemples de spectres LIBS acquis à l'IRAP sur des échantillons de carbonates de différentes compositions.

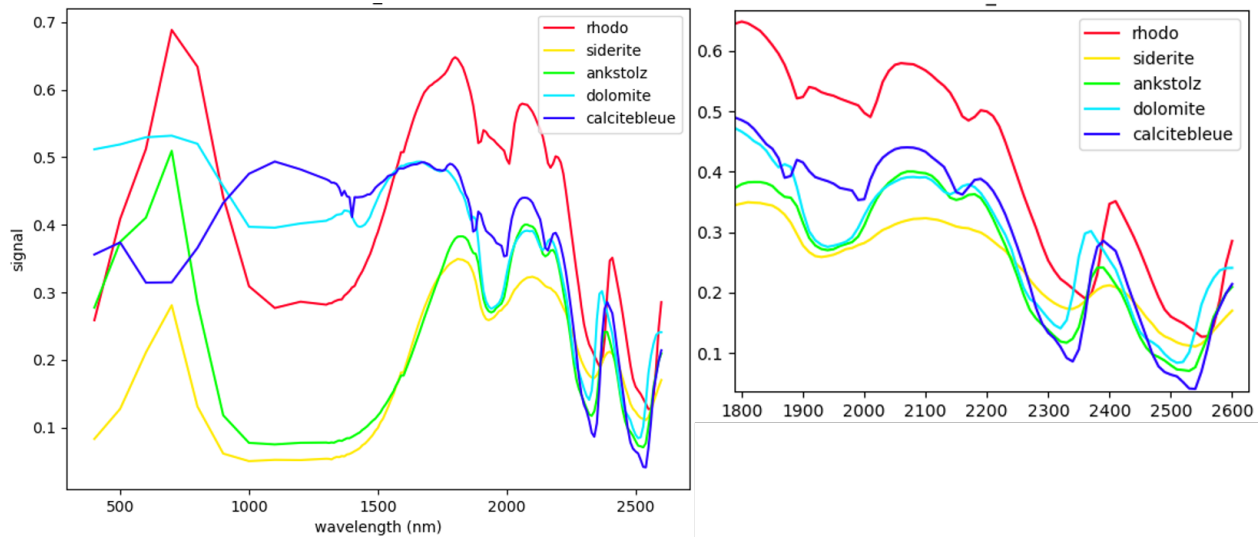


Figure B.18 – Exemples de spectres VISIR acquis à l'IPAG sur des échantillons de carbonates de différentes compositions ; à droite, un zoom sur la gamme spectrale 1.8 - 2.6 microns.

Code	Lithologie	Nom échantillon	Fourni par	LIBS	Raman2000	VISIR
CalciteJaune	calcite		Nancy	4	1	1
CobaltoCalcite	cobalto-calcite		Nancy	5	1	1
Dolomite	dolomite		Nancy	5	1	1
CalciteBleue	calcite		Nancy	5	1	1
Siderite	siderite		Nancy	5	1	1
AnkStolz	ankerite	Stolzembourg	Nancy	5	1	1
Rhodo	rhodochrosite		Nancy	5	1	1

Table B.1 – Synthèse des spectres acquis pour la base de données CRAPS ; dans les colonnes LIBS, Raman et VISIR, les chiffres indiquent le nombre de spectres acquis par échantillon ; dans la colonne micro Raman, il s'agit du nombre de rasters.

## B.4 Compléments d'informations sur les arbres de décision et les forêts aléatoires

En compléments de la description de l'algorithme CART et des forêts aléatoires en partie 3.3, on propose ici des illustrations détaillées de différents aspects du fonctionnement de ces algorithmes, et des figures de mérite qu'on utilise pour caractériser les modèles de classification obtenus.

### B.4.1 Choix de la question à l'aide du gain d'information

Le processus de choix de la question implémenté dans l'algorithme CART est présenté en section 3.3.1.2 ; on l'illustre ici avec un exemple : observons deux questions possibles (illustrées en Figures B.19 et B.20) dans un cas très simple. On travaille ici avec des spectres Raman de magnésites (3 spectres) et de calcites (7 spectres), tirés de la base de données en ligne RRUFF. On cherche à séparer les spectres de calcite de ceux de magnésite à partir du mode  $L$  des carbonates, observé dans la gamme 250 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Notons  $c$  et  $m$  les classes de calcite et de magnésite. Dans le jeu de données de départ :

$$n_t = 10 \qquad n_{c,t} = 7 \qquad n_{m,t} = 3$$

$$p(c|t) = \frac{7}{10} \qquad p(m|t) = \frac{3}{10}$$

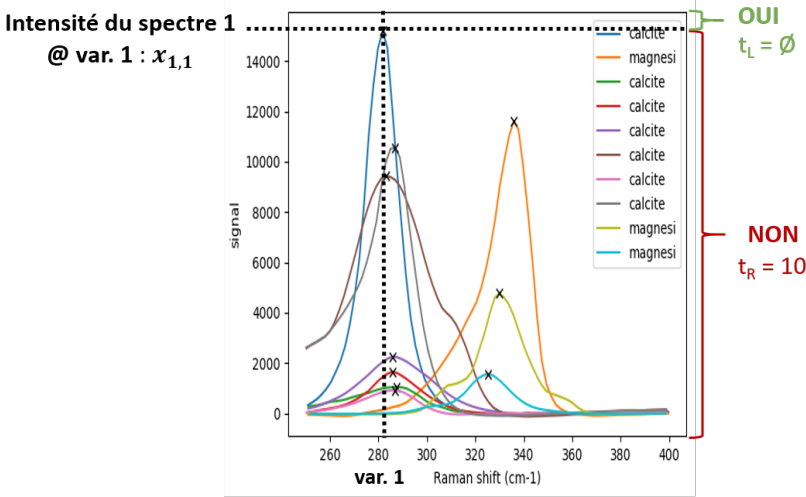
avec  $p(c|t)$  (respectivement  $p(m|t)$ ) la probabilité qu'un spectre du jeu de données soit une calcite (respectivement une magnésite).

L'indice Gini de ce jeu de données est donc, d'après l'équation 3.1,

$$i(t) = 1 - \left(\frac{7}{10}\right)^2 - \left(\frac{3}{10}\right)^2 = 0.42$$

On considère une première question basée sur la variable  $k = 1$  ; le seuil utilisé correspond à l'intensité du spectre 1 pour la variable 1.

Question 1: is the **intensité @ var. 1**  $> x_{1,1}$  ?



**Figure B.19** – Illustration du choix de la question pour un nœud de décision ; gain d'information nul : une des pires questions possibles.

On voit qu'aucun spectre n'a une intensité supérieure au seuil pour cette variable : le jeu *enfant gauche* ne contient donc aucun spectre. La totalité des spectres est donc dans le jeu *enfant droit*. On a donc

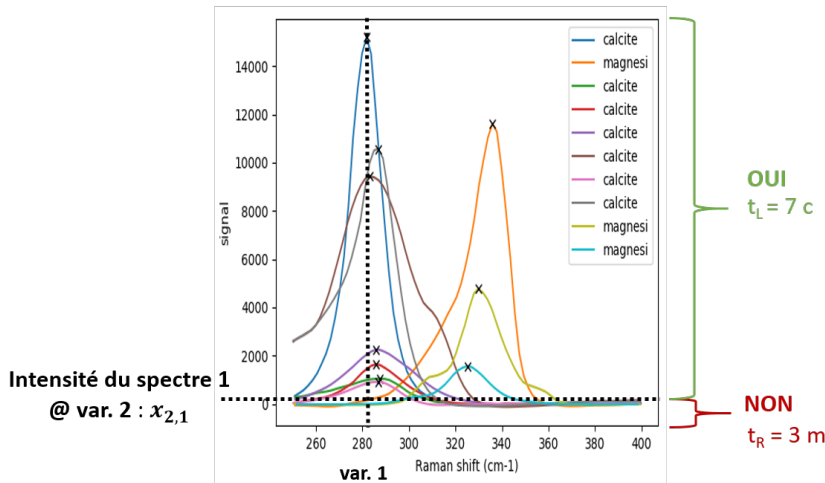
$$\begin{aligned} n_{t_L} &= 0 & n_{t_R} &= n_t = 10 \\ i(t_L) &= 1 & i(t_R) &= i(t) = 0.42 \end{aligned}$$

D'après l'équation 3.2, le gain d'information obtenu grâce à cette question est donc :

$$\Delta i = 0.42 - \frac{0}{10} \times 1 - \frac{10}{10} \times 0.42 = 0$$

On considère une deuxième question basée sur la variable  $k = 1$  ; le seuil utilisé correspond cette fois à l'intensité du spectre 2 pour cette variable.

Question 2: is the **intensity @ pix. 1**  $> x_{2,1}$  ?



**Figure B.20** – Illustration du choix de la question pour un nœud de décision ; les deux classes sont efficacement séparées, le gain d'information est maximal : une des meilleures questions possibles.

Dans ce cas, 7 spectres ont des intensités au dessus de ce seuil pour la variable considérée et ces 7 spectres sont des calcites. Parmi les spectres dont l'intensité est inférieure au seuil considéré, on trouve 3 spectres, tous des magnésites. On a donc

$$\begin{aligned} n_{t_L} &= 7 & n_{t_R} &= 3 \end{aligned}$$

On calcule l'indice Gini de chaque jeu *enfant* à partir de l'équation 3.1, et on obtient

$$\begin{aligned} i(t_L) &= 1 - \left(\frac{7}{7}\right)^2 = 0 & i(t_R) &= 1 - \left(\frac{3}{3}\right)^2 = 0 \end{aligned}$$

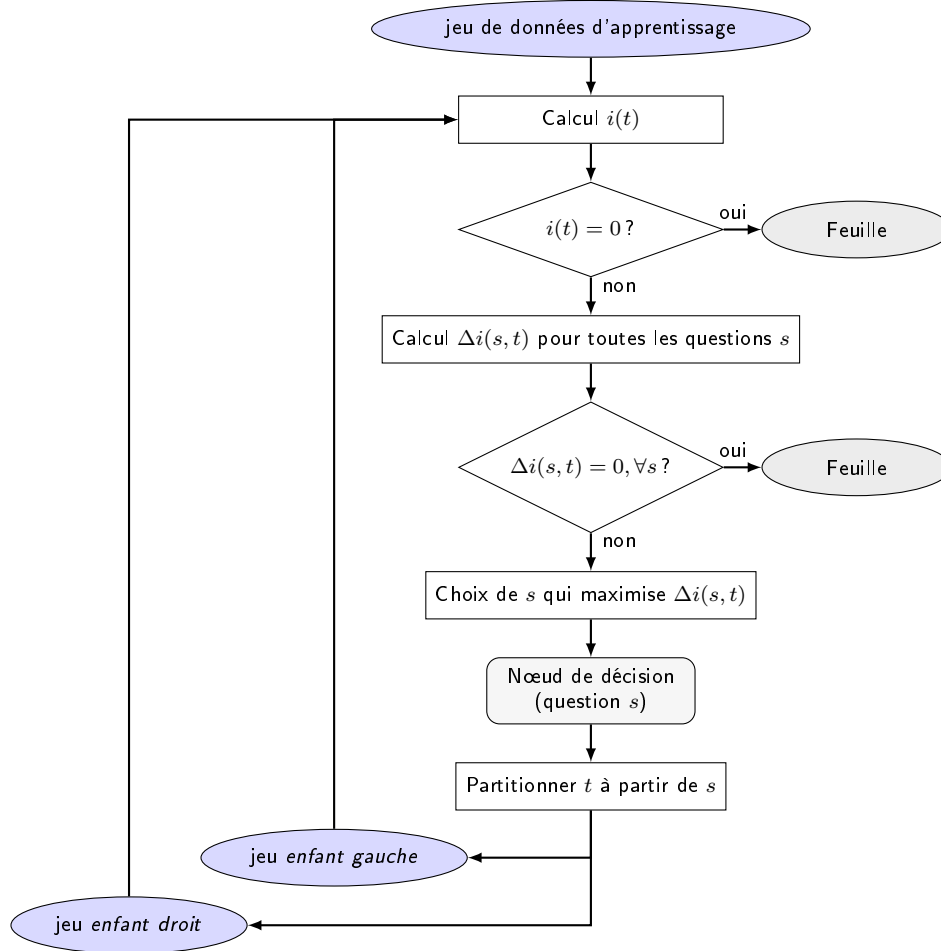
D'après l'équation 3.2, le gain d'information obtenu grâce à cette question est donc :

$$\Delta i = 0.42 - \frac{7}{10} \times 0 - \frac{3}{10} \times 0 = 0.42$$

Dans le premier cas discuté ici, le gain d'information est nul : la question considérée est donc parmi les pires possibles. Dans le deuxième cas, le *gain de pureté* est égal à l'*impureté* du jeu de donnée de départ : on ne peut pas faire mieux, cette question est optimale et les jeux de données *enfant* résultant sont  *purs*.

### B.4.2 Synthèse de l'algorithme CART

L'algorithme CART est décrit en détail dans la section 3.3.1. On résume cette algorithme dans un *flowchart*.



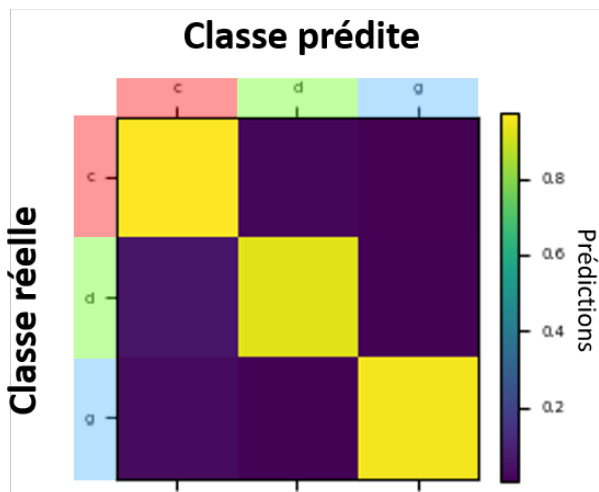
### B.4.3 Figures de mérite et observation des forêts aléatoires – Compléments

J'inclus ici quelques figures de mérite supplémentaires, en complément de celles présentées en section 3.3.3.1, pour caractériser une forêt aléatoire.

On peut représenter les performances de classification d'un modèle sous la forme de matrices de confusion, comme illustré en Figure B.21. Dans un cas idéal, la matrice de confusion est la matrice identité : des 1 sur la diagonale, et des 0 partout ailleurs. Notons que le taux de succès du modèle correspond à la moyenne pondérée des valeurs de la diagonale de la matrice de confusion.

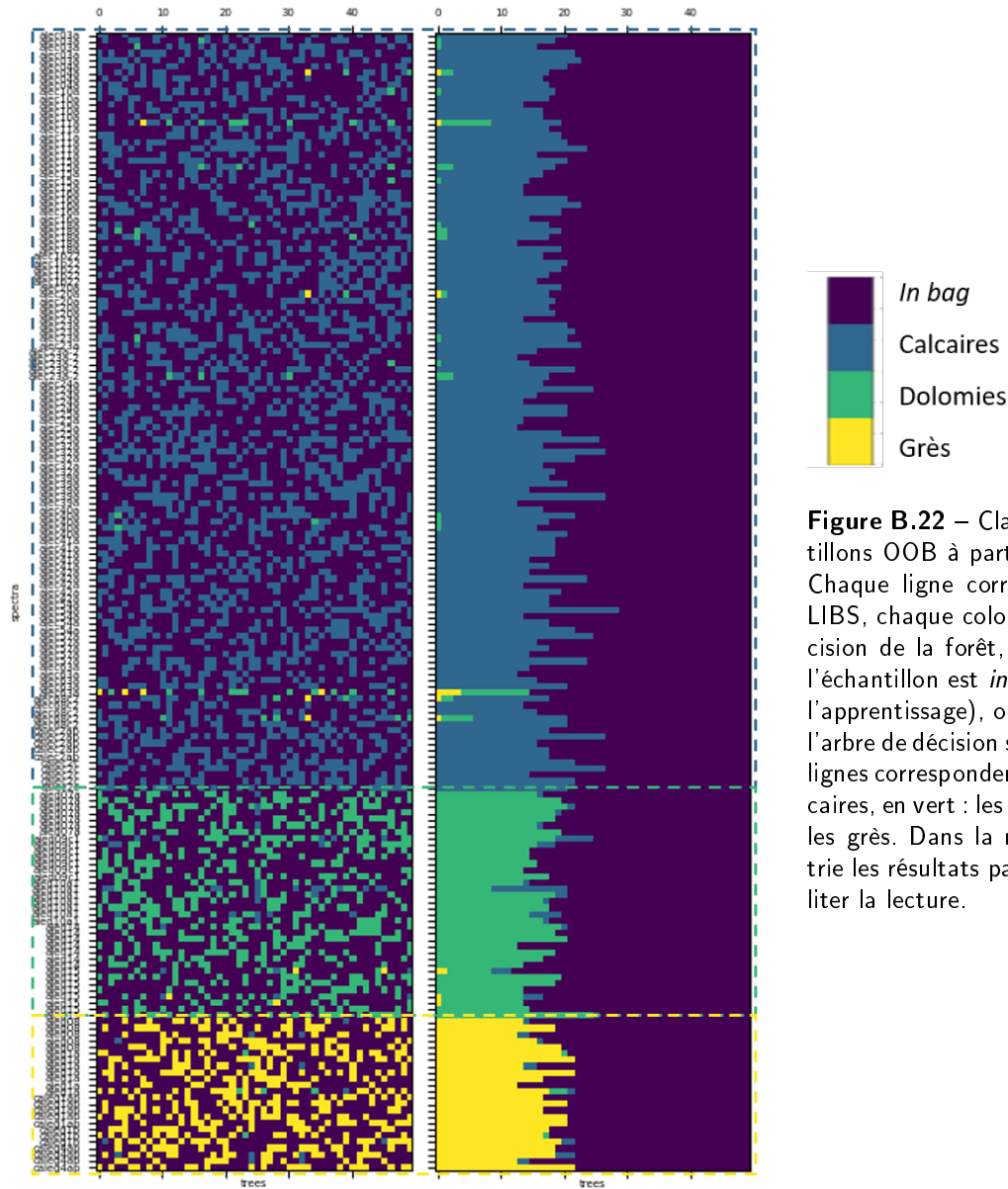
Pour caractériser le modèle encore plus précisément, on s'intéresse à la classe prédite pour chaque spectre, quand il est *out-of-bag* pour un arbre de décision donné, dans la forêt aléatoire : en Figure B.22, chaque ligne correspond à un spectre LIBS, chaque colonne à un arbre de décision de la forêt, la couleur indique si l'échantillon est *in bag* (i.e. utilisé pour l'apprentissage), ou la classe prédite par l'arbre de décision s'il est *out-of-bag*. On observe que les prédictions obtenues correspondent en grande majorité à





**Figure B.21** – Matrice de confusion correspondant aux performances de classification de la forêt aléatoire présentée en section 3.3.3.1.

la classe réelle de l'échantillon ; l'exception principale est l'échantillon Ale C63a, qui est souvent identifié comme une dolomie, quand il est OOB.



**Figure B.22** – Classification des échantillons OOB à partir des spectres LIBS. Chaque ligne correspond à un spectre LIBS, chaque colonne à un arbre de décision de la forêt, la couleur indique si l'échantillon est *in bag* (i.e. utilisé pour l'apprentissage), ou la classe prédite par l'arbre de décision s'il est *out-of-bag*. Les lignes correspondent aux spectres de calcaires, en vert : les dolomies et en jaune : les grès. Dans la matrice de droite, on trie les résultats par catégorie pour faciliter la lecture.

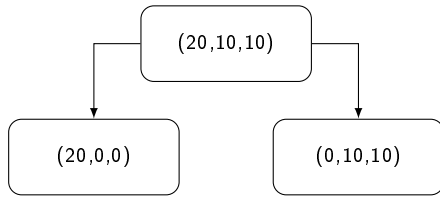
#### B.4.4 Biais de structuration de l'arbre quand une classe est sur-représentée

On illustre ici le biais de l'algorithme CART en faveur des classes les plus représentées dans le jeu de données, décrit dans la section 3.3.3.2.

Prenons un exemple simple : on dispose d'un jeu de données de 40 spectres, répartis en 3 classes de la façon suivante :  $(n_1, n_2, n_3) = (20, 10, 10)$ .

On compare trois répartitions possibles de ce jeu de données *parent*.

Dans un premier cas, l'ensemble des spectres de la classe 1 est envoyé dans le jeu *enfant gauche* ; tous les spectres des classes 2 et 3 vont dans le jeu *enfant droit*. On a donc la répartition suivante :

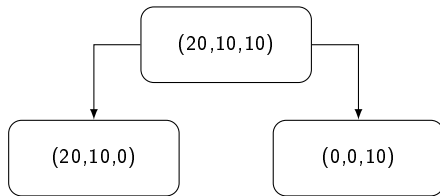


$$i(t_L) = 0$$

$$i(t_R) = 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}$$

$$\Delta i = 1 - \frac{1}{2} \times 0 - \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{3}{4}$$

Dans un deuxième cas, les spectres des classes 1 et 2 vont dans le jeu *enfant gauche*; les spectres de la classe 3 vont dans le jeu *enfant droit*.

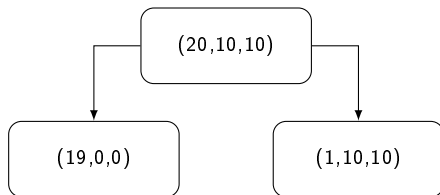


$$i(t_L) = 1 - \left(\frac{2}{3}\right)^2 - \left(\frac{1}{3}\right)^2 = \frac{4}{9}$$

$$i(t_R) = 0$$

$$\Delta i = 1 - \frac{3}{4} \times \frac{4}{9} - \frac{1}{4} \times 0 = \frac{2}{3}$$

Enfin, tous les spectres de la classe 1 vont dans le jeu *enfant gauche* sauf 1; tous les autres spectres vont dans le jeu *enfant droit*.



$$i(t_L) = 0$$

$$i(t_R) = 1 - \left(\frac{1}{21}\right)^2 - \left(\frac{10}{21}\right)^2 \times 2 = \frac{240}{441}$$

$$\Delta i = 1 - \frac{19}{40} \times 0 - \frac{21}{40} \times \frac{240}{441} = \frac{5}{7}$$

Un analyste humain aura tendance à privilégier un des deux premiers cas, pour traiter dès que possible une classe dans son ensemble, plutôt que de séparer les éléments d'une même classe quand ce n'est pas nécessaire.

L'algorithme, lui, privilégie la situation qui maximise le gain d'information. On voit que le gain d'information est maximal ( $\Delta i = 0.75$ ) quand tous les spectres de la classe 1 sont envoyés dans le même jeu de données *enfant*. Cependant, il est plus intéressant d'envoyer presque tous les spectres de la classe 1 dans un même jeu de données *enfant* (troisième cas,  $\Delta i \approx 0.71$ ), que d'isoler complètement la classe 3 (deuxième cas,  $\Delta i \approx 0.67$ ). L'algorithme favorise donc l'isolement préalable de la classe la plus représentée dans le jeu de données, même de manière imparfaite, car l'optimisation se fait sur un niveau de décision à la fois, et pas sur l'ensemble du modèle simultanément.

Pour obtenir des feuilles pures, l'algorithme devra prendre une décision supplémentaire dans le troisième cas. Notons que c'est exactement ce qui s'est produit dans l'arbre présenté en exemple dans la section 3.3.3.1.

---

# COMPLÉMENTS AU CHAPITRE 4

---

## Contenu

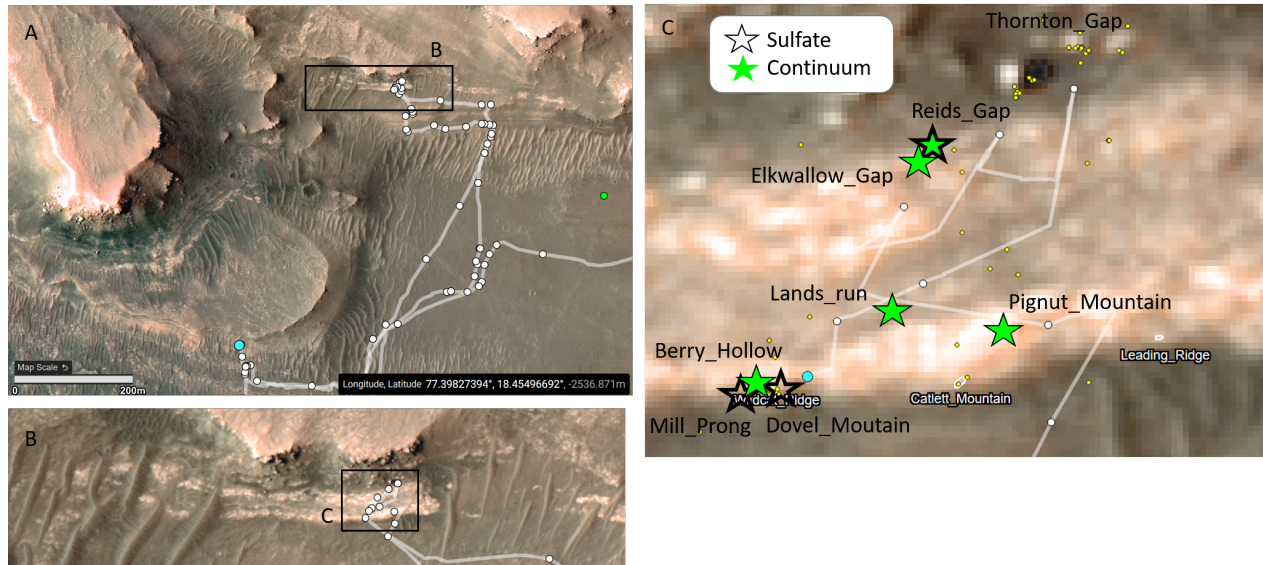
---

C.1	Fond continu dans les spectres Raman à Hogwallow Flats . . . . .	263
C.2	Détections de carbonates avec SuperCam . . . . .	268
C.2.1	Compléments sur la méthode . . . . .	268
C.2.2	Caractérisation de la SCCT de calcite – compléments . . . . .	270
C.2.3	Dans le fond du cratère . . . . .	271
C.2.4	Amélioration des outils pour faciliter la caractérisation des carbonates . . . . .	275
C.2.5	Carbonates dans le front du delta, étude préliminaire . . . . .	277

---

## C.1 Fond continu dans les spectres Raman à Hogwallow Flats

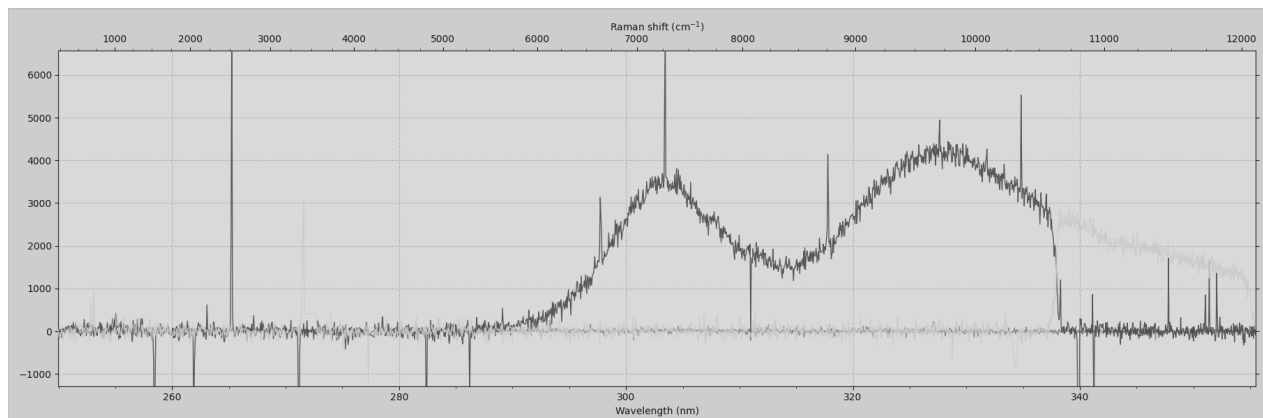
On présente en section 4.1 la détection d'un fond continu dans certains spectres Raman acquis dans l'unité appelée Hogwallow Flats, dite le *Bacon Strip* (Figure C.1). Les cibles présentant ce signal dans les données SuperCam sont également caractérisées par la présence d'un doublet de fluorescence dans les données SHERLOC. J'ai cherché, dans GAFT et al. 2015, les signatures ressemblant au doublet de fluorescence observé par SHERLOC, d'une part, et au continuum observé avec SuperCam, d'autre part.



**Figure C.1** – Vues orbitales d'Hogwallow Flats (images HiRISE) et position des cibles présentant un continuum dans les spectres Raman de SuperCam.

### C.1.0.1 Le doublet observé par SHERLOC

Le doublet de fluorescence observé par SHERLOC dans Bellegarde, Quartier, Pignut\_Mountain et Berry\_Hollow est illustré en Figure C.2.



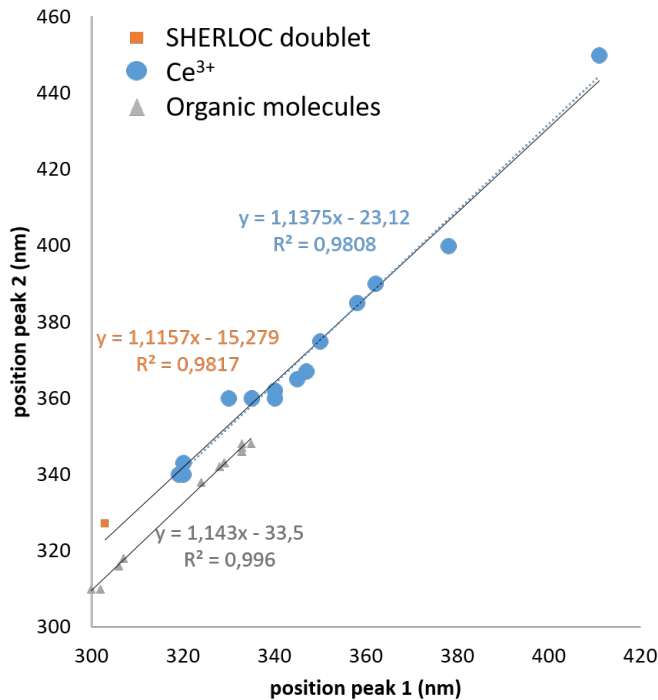
**Figure C.2** – Doublet de fluorescence observé par SHERLOC dans Bellegarde

Cherchant à identifier la source de ce doublet, on note que GAFT et al. 2015 indique que peu de minéraux présentent des émissions de luminescence dans la gamme spectrale 300 - 350 nm ; ces quelques émissions sont alors généralement liées aux ions  $Pb^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  ou  $Gd^{3+}$ , et, dans les spectres que j'ai observés, seule l'émission de l'ion  $Ce^{3+}$  apparaît souvent sous forme de doublet. Cependant, la position de ce doublet ne correspond en général pas exactement à la position des maxima d'émission observés avec SHERLOC. J'ai donc extrait les positions des pics du doublet de  $Ce^{3+}$  dans différentes phases minérales, pour déterminer la variabilité observable (Table C.2, illustré en Figure C.3).

Échantillon	Pic #1 (nm)	Pic #2 (nm)	Ref.
SHERLOC	303	327	
Fluorite	320	340	GAFT et al. 2015
Calcite	362	390	GAFT et al. 2015
Danubrite	347	367	GAFT et al. 2015
Anhydrite	319	340	GAFT et RAICHLIN 2020 ; GAFT et al. 2015
Apophyllite	345	365	GAFT et al. 2015
Charoite	335	360	GAFT et al. 2015
Esperite	378	400	GAFT et al. 2015
Sodalite / Tugtupite	340	360	GAFT et al. 2015
Leucophane	411	450	GAFT et al. 2015
Pyromorphite	350	375	GAFT et al. 2015
Barite	330	360	GAFT et al. 2015
Calcite	340	362	TOFFOLO et al. 2019
Benzothiopene (solid)	306	316	Bykov, 2022
Benzothiopene (solution)	302	310	Bykov, 2022
Benzothiopene (solution)	300	310	Bykov, 2022
Biphenyl	307	318	RAZZELL HOLLIS et al. 2022
Naphtalene	324	338	MAEDA et al. 2012

**Table C.1** – Positions des émissions observées dans les données SHERLOC, attribuées à l'ion  $Ce^{3+}$  dans différentes matrices minérales, et quelques exemples de doublets de fluorescence liés à des molécules organiques.

On note que la majorité des phases minérales présentant une émission de  $Ce^{3+}$  sont des phases riches en calcium. Par ailleurs, aucun spectre trouvé dans la littérature ne reproduit parfaitement le doublet observé avec SHERLOC. Les doublets de  $Ce^{3+}$  reportés par GAFT et al. 2015 sont situés à des longueurs d'onde plus importantes que celui de SHERLOC ; les signatures des molécules organiques présentent deux pics trop proches l'un de l'autre. On note une grande variabilité de la position des pics du  $Ce^{3+}$  en fonction de la phase minérale qui contient cet ion. Les positions des doublets de luminescence observées dans les minéraux contenant du  $Ce^{3+}$  semblent corrélées (Figure C.3) ; le doublet de SHERLOC tombe sur la même droite que ces signatures. Les signatures de molécules organiques relevées semblent également présenter une corrélation entre la position des deux pics, mais la liste de molécules organiques considérées ici est très restreinte ; ces observations sont donc à interpréter avec précautions.



**Figure C.3** – Positions des doublets de luminescence de SHERLOC et trouvés dans la littérature pour l'ion  $Ce^{3+}$  dans différentes phases minérales ou des molécules organiques. On inclut trois droites de tendance et leurs équations : correspondant aux signatures de  $Ce^{3+}$  relevées dans la littérature (en bleu), aux signatures de  $Ce^{3+}$  relevées dans la littérature + la signature observée par SHERLOC (en orange), et aux signatures de molécules organiques.

### C.1.0.2 Continuum SuperCam

Pour le continuum SuperCam, on recherche des émissions commençant vers 550-600 nm et couvrant toute la gamme spectral jusqu'à 850 nm. Malheureusement, la position du maximum n'est pas bien contrainte à cause de la correction imparfaite de l'IRF pour un gain supérieur à celui utilisé pour la LIBS. Je liste les meilleurs candidats en Table C.2. J'exclus les acquisitions effectuées avec des délais supérieurs à 100 ns et je ne considère que les émissions dont les maxima sont situés entre 600 et 780 nm et les durées de vie (quand elles sont disponibles), inférieures à 100 ns.

L'ion  $Mn^{2+}$  présente une large bande d'émission entre 550 et 700 nm dans de nombreuses phases minérales (ex. différents carbonates, sulfates, ...); cependant, la durée de vie de cette émission est typiquement de l'ordre de la milliseconde et la bande n'est pas tout à fait assez large pour correspondre au signal observé à Hogwallow Flats; ces signatures ne sont donc pas incluses dans la Table C.2. On observe que la majorité des bandes relevées est attribuée aux ions  $Fe^{3+}$  et  $Cr^{3+}$  cependant, ces émissions ont généralement une durée de vie relativement longue – centaines de microsecondes ou plus –, les différenciant du signal observé sur Mars.

Minéral	Centre luminescent	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{max}$	D	G	$\tau$	Ref.
Calcite	<i>rad. ind. center</i>	355 nm	600 nm	0	10 ns	8 ns	Fig. 4.20
Pectolite	$Fe^{3+}$	532 nm	722 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.41
Pyrochlore	?	532 nm	693 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.44
Pyrochlore	?	532 nm	668 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.44
Milarite	$Fe^{3+}$	532 nm	755 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.48
Diopside	$Fe^{3+}$	532 nm	758 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.52
Diopside	?	532 nm	670 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.52
Eudialite	?	532 nm	700 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.53

C.1. FOND CONTINU DANS LES SPECTRES RAMAN À HOGWALLOW FLATS

Minéral	Centre luminescent	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{max}$	D	G	$\tau$	Ref.
Anorthite	$Fe^{3+} / Cr^{3+}$	532 nm	700 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.58
Anorthite	$Fe^{3+} / Cr^{3+}$	532 nm	728 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.58
Anorthite	$Fe^{3+} / Cr^{3+}$	532 nm	752 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.58
Pyromorphite	?	532 nm	625 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.60
Pyromorphite	?	532 nm	675 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.60
Vanadinite	$(VO_4)^{3-}$	532 nm	655 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.61
Wulfenite	?	532 nm	669 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.62
Wulfenite	?	532 nm	718 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.62
Cerussite	?	532 nm	630 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.67
Malayaite	?	532 nm	648.6 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.68
Malayaite	?	532 nm	708.6 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.68
Malayaite	?	532 nm	683 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.68
Titanite	$Cr^{3+}$	532 nm	780 nm	10 ns	10 $\mu s$	–	Fig. 4.79
Benitoite	$Ti^{3+}$	355 nm	650 nm	10 ns	5 $\mu s$	–	Fig. 4.81
Benitoite	$Cr^{3+} / Mn^{4+}$	355 nm	720 nm	10 ns	500 $\mu s$	–	Fig. 4.81
Smithsonite	?	532 nm	680 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.87
Zircon	$Fe^{3+}$	532 nm	783 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.91
Wollastonite	$Fe^{3+}$	266 nm	700 nm	10 ns	9 ms	–	Fig. 4.95
Wollastonite	?	532 nm	620 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.96
Albite	$Fe^{3+}$	532 nm	741 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.101
Albite	$Fe^{3+}$	532 nm	734 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.101
Microcline	$Fe^{3+}$	532 nm	720 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.102
Microcline	$Fe^{3+}$	532 nm	710 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.102
Phenakite	?	532 nm	670 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.105
Kyanite	$Mn^{3+} / Mn^{4+}$	532 nm	758.6 nm	0	9 ms	–	Fig. 4.108
Andalusite	?	532 nm	628 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.112
Emerald	$Cr^{3+}$	514 nm	725 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.123
Beryl	?	532 nm	685 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.124
Beryl	?	532 nm	723 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.124
Beryl	?	532 nm	732 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.124
Beryl	?	532 nm	755 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.124
Grossular	$Cr^{3+}$	532 nm	755 nm	100 ns	50 $\mu s$	–	Fig. 4.131
Grossular	$Ni^{2+}$	500 nm	685 nm	100 ns	50 $\mu s$	–	Fig. 4.131
Uvarovite	?	532 nm	722 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.133
Uvarovite	?	532 nm	740 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.133
Tourmaline	$Cr^{3+}$	355 nm	722 nm	50 ns	100 $\mu s$	–	Fig. 4.134
Tourmaline	$Cr^{3+}$	355 nm	755 nm	50 ns	1 $\mu s$	–	Fig. 4.134
Elbaite	?	532 nm	738 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.135
Elbaite	?	532 nm	635 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.135
Elbaite	?	532 nm	703.7 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.135
Tourmaline	?	532 nm	765 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.136
Tourmaline	?	532 nm	735 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.136
Epidote	?	532 nm	628 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.139
Epidote	?	532 nm	703 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.139



Minéral	Centre luminescent	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{max}$	D	G	$\tau$	Ref.
Eosphorite	?	532 nm	715 nm	NA (CW)	NA (CW)	–	Fig. 4.141

**Table C.2** – Relevé de signatures de luminescence dans les spectres de GAFT et al. 2015 (jusqu'à la Figure 4.141) présentant une large bande d'émission couvrant la gamme spectrale 600 - 850 nm ; quand des données temporelles sont fournies, on exclut les émissions observées après 100 ns (délai  $D$ ) ou dont la durée de vie ( $\tau$ ) est supérieure à 100 ns.

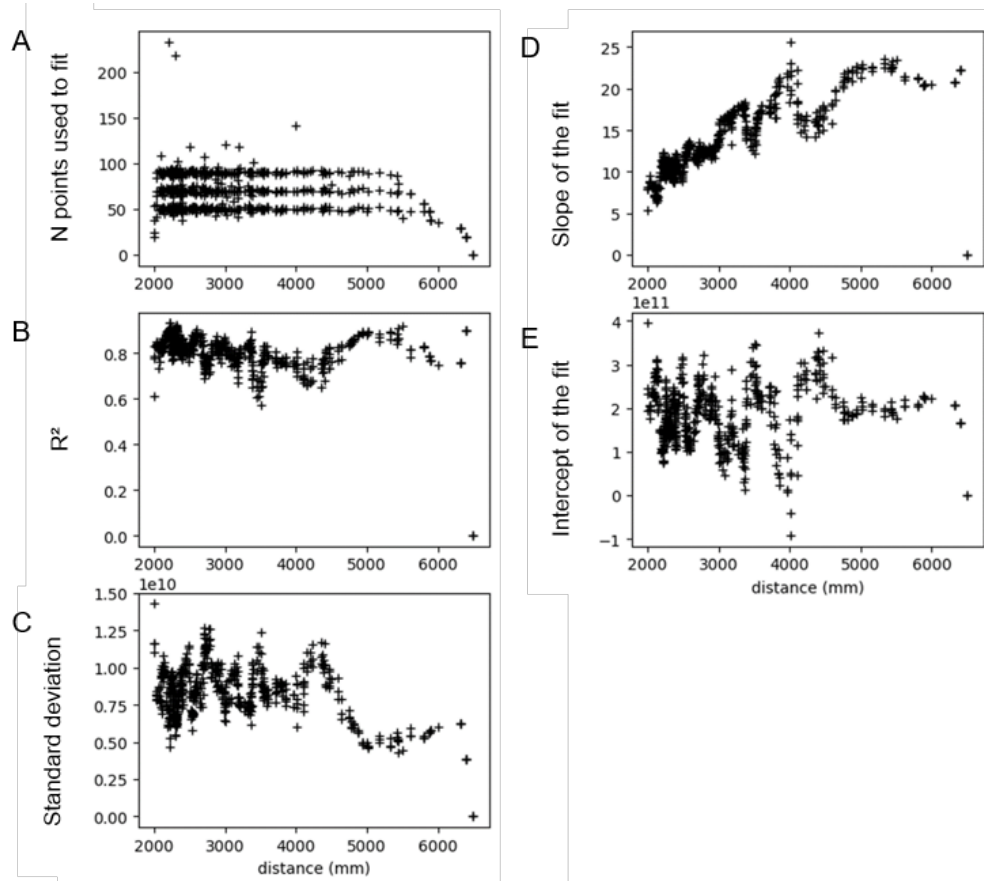
## C.2 Détections de carbonates avec SuperCam

On présente, en section 4.2, la méthode développée pour identifier et caractériser les carbonates à l'aide des techniques LIBS, Raman et VISIR mises en oeuvre avec SuperCam. On détaille également les carbonates détectés ainsi dans le fond du cratère et dans le front du delta (liste préliminaire). Dans cette annexe, on fournit quelques compléments d'informations et illustrations.

### C.2.1 Compléments sur la méthode

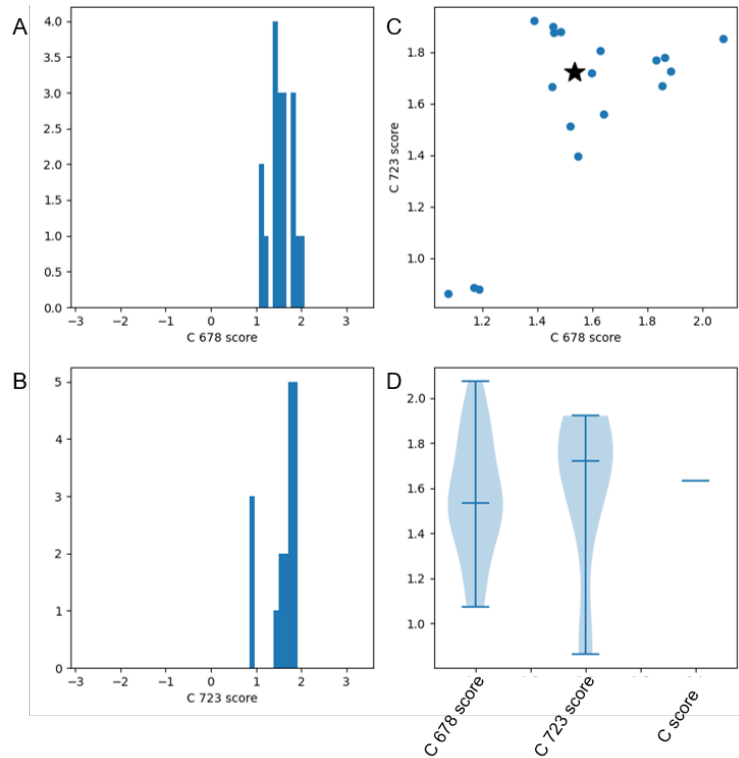
On présente en section 4.2.2.1 la stratégie mise au point pour calculer un score de C représentant la teneur en carbone de la cible, en corrigeant la contribution atmosphérique dans les spectres LIBS. Après avoir défini une série d'intervalles de distance, on ajuste une fonction affine aux intensités des signaux de carbone et d'oxygène : cela correspond à la tendance atmosphérique. On caractérise ensuite l'excès de carbone dans chaque spectre, par rapport à cette contribution atmosphérique.

La Figure C.4 détaille les caractéristiques des intervalles de distances utilisés, et tendances atmosphériques résultant : le nombre de points par intervalles (A), le coefficient de corrélation du *fit* (B) et l'écart-type des points autour du *fit* (C), et enfin, la pente et l'ordonnée à l'origine du *fit* (D-E).



**Figure C.4** – Intervalles de distances utilisés, et caractéristiques des *fits* correspondants ; (A) Nombre de points par intervalle ; (B) Coefficient de corrélation du *fit* ; (C) écart-type des points autour du *fit* ; (D-E) Pente et ordonnée à l'origine du *fit*. Figure extraite des *Supporting Informations* de CLAVÉ et al. accepted.

Considérant cette variation significative de la contribution atmosphérique avec la distance, il y a un risque que le score de C calculé pour un point donné soit influencé par sa position dans le segment de distances dans lequel il est considéré. La Figure C.5 illustre la variabilité du score de C calculé pour un point donné, à l'aide des signatures C 678 et C 723 nm, pour différents segments de distances, contenant 50 ou 90 points chacun. On observe une variabilité significative parmi les valeurs de scores de carbone calculées dans les différents intervalles, cependant, la combinaison des multiples intervalles semble donner une valeur cohérente. En particulier, dans ce cas-ci, la majorité des valeurs calculées indiquent un excès de carbone.



**Figure C.5** – Variation du score de C en fonction du segment de distance dans lequel on l'inclut. Figure extraite des *Supporting Informations* de CLAVÉ et al. accepted.

## C.2.2 Caractérisation de la SCCT de calcite – compléments

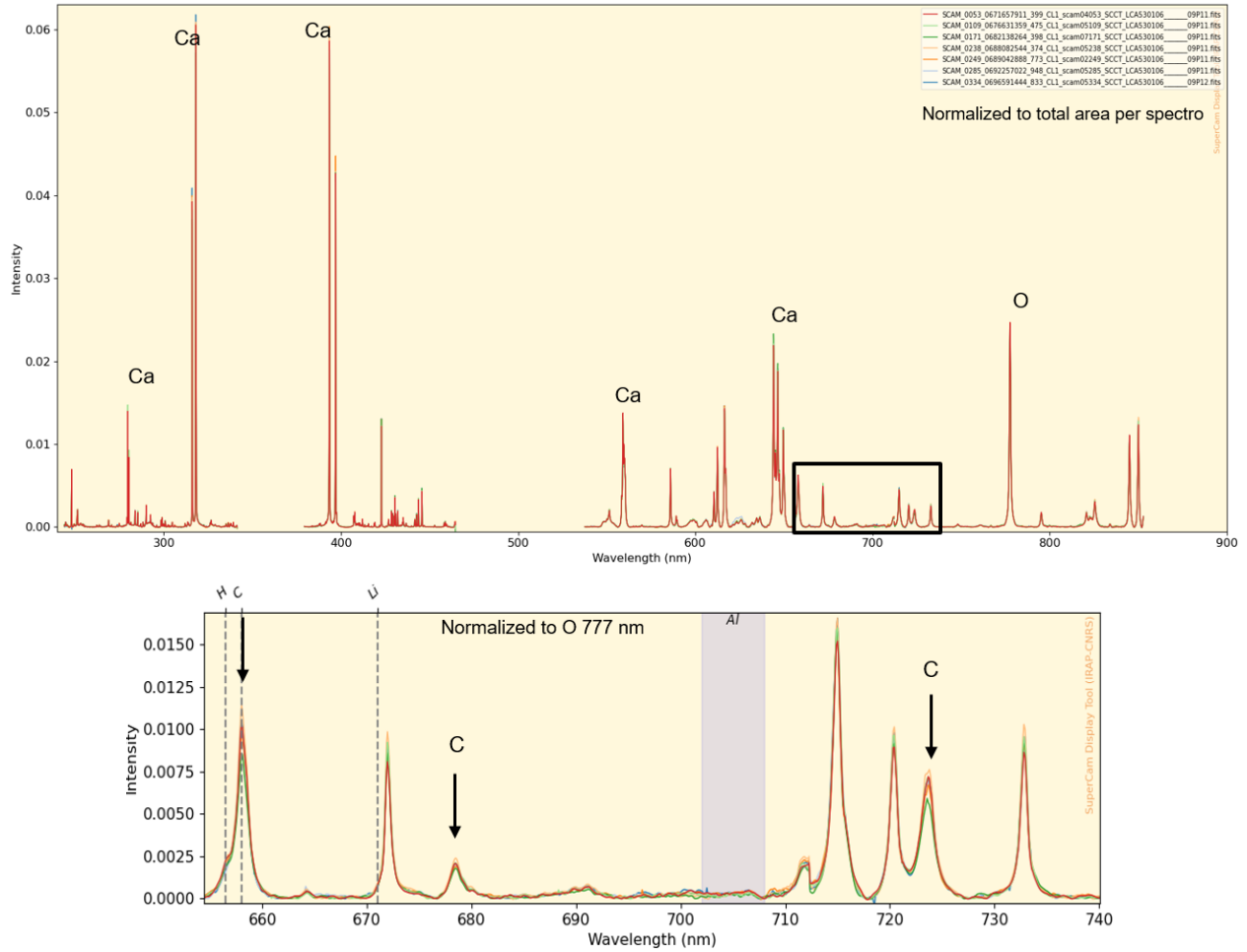
En section 4.2.3.2, on utilise les cibles de calibration riches en carbonates, et en particulier la cible de calcite, pour valider la méthode décrite en section 4.2.2.

Les compositions MOC dérivées de ces spectres sont comparées à la composition de référence de la SCCT de calcite mesurée au laboratoire avant l'assemblage (Table C.3).

	SiO <sub>2</sub> (wt.%)	TiO <sub>2</sub> (wt.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	FeO (wt.%)	MgO (wt.%)	CaO (wt.%)	Na <sub>2</sub> O (wt.%)	K <sub>2</sub> O (wt.%)	Totals (wt.%)	C score –
Ref. compo.	0.03	0	0.01	0.01	0.21	55.38	0.02	0	55.66	-
min	0	0.01	1.79	0.36	0.8	50.37	0	0	55.22	1.87
MOC median	0	0.01	3.08	0.49	0.99	51.62	0	0.57	56.99	3.23
max	0	0.02	3.69	1.79	1.39	52.27	0.02	0.88	58.85	5.56

**Table C.3** – Comparaison des compositions MOC calculées à partir des différentes observations de la SCCT de calcite jusqu'au sol 420 avec la composition mesurée au laboratoire [COUSIN et al. 2022]. La dernière colonne présente la gamme des valeurs de score de carbone calculées à partir des différentes observations de la SCCT de calcite sur Mars.

On présente en Figure C.6 les spectres LIBS acquis sur cette cible au cours de la mission.



**Figure C.6** – Spectres LIBS acquis sur la SCCTs de calcite au cours des 400 premiers sols de la mission. Figure extraite des *Supporting Informations* de CLAVÉ et al. accepted.

### C.2.3 Dans le fond du cratère

On liste ici les détections de carbonates dans le fond du cratère présentées dans CLAVÉ et al. accepted. Les détections basées sur les données LIBS sont présentées dans la Table C.4.

	Sol	Cible	Point	Unité	Surface
	203	Rourebel	5	Seitah	
	209	Garde_209b_scam	1	Seitah	abrasion
	242	Nans	9	Seitah	
	268	Dourbes_268	5, 7	Seitah	abrasion
	286	Bezaudun	6	Seitah	
	287	Castiglione	8	Seitah	
	297	Quartier_297_scam	7	Seitah	abrasion
	309	Jabron_309	3	Seitah	
S1	323	Pra_Loup	6	Seitah	
	323	Pra_Balou	2	Seitah	
	324	Amen	10	Seitah	
	327	Miassol	1	Seitah	
	333	Toudon	2, 9	Seitah	regolith grain
	335	Chabran	1	Seitah	
	338	Calandre_338	6	Seitah	
	202	Issole	10	Seitah	
S2	246	Brac_246	5	Seitah	
	323	Pra_Loup	5	Seitah	
C	250	Hotel	8	Content	
	280	Thouron	5	Content	
	90	Tsostid_tsaadah_90	7	Maaz	
	145	Croix	6	Maaz	regolith grain
M1	185	Chambares	8	Maaz	regolith grain
	193	Souche	1	Maaz	
	193	Pont	2	Maaz	
	91	Alk_es_disi	8	Maaz	
M2	92	Neeznaa_scam	7	Maaz	
	193	Pont	10	Maaz	
M3	89	Taa-lhaaih	2	Maaz	
	151	Reglet	2	Maaz	

**Table C.4** – Détections de carbonates en LIBS. Les points sont groupés par catégories, comme décrits dans les sections 4.2.4.2, 4.2.4.3, 4.2.4.4 : les carbonates détectés dans Seitah, Content et Maaz sont dans les groupes S, C et M, respectivement. Les points des groupes S1, C, M1 et M2 remplissent les critères définis pour le score de carbone et la teneur en  $SiO_2$ ; les groupes S2 et M3 contiennent les points dans lesquels on a identifié des carbonates dans une partie des tirs, bien que les spectres moyennés ne remplissent pas nos critères de détection. Les points listés dans cette table sont représentés en Figure 4.17B-D.

Les points dans lesquels on a identifié des signatures de carbonates en VISIR sont listés en Table C.5; les spectres correspondants sont illustrés en Figure C.7 .

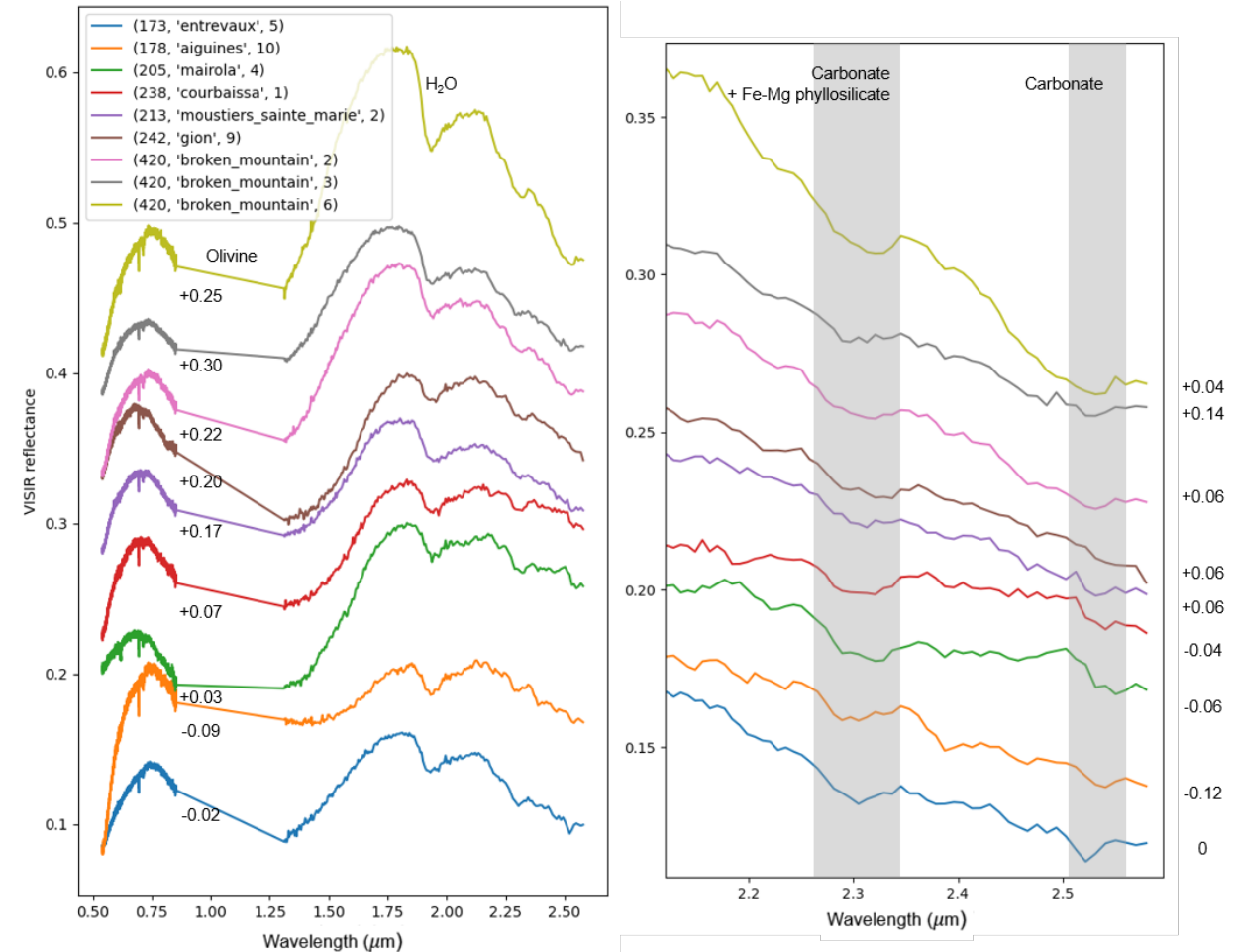


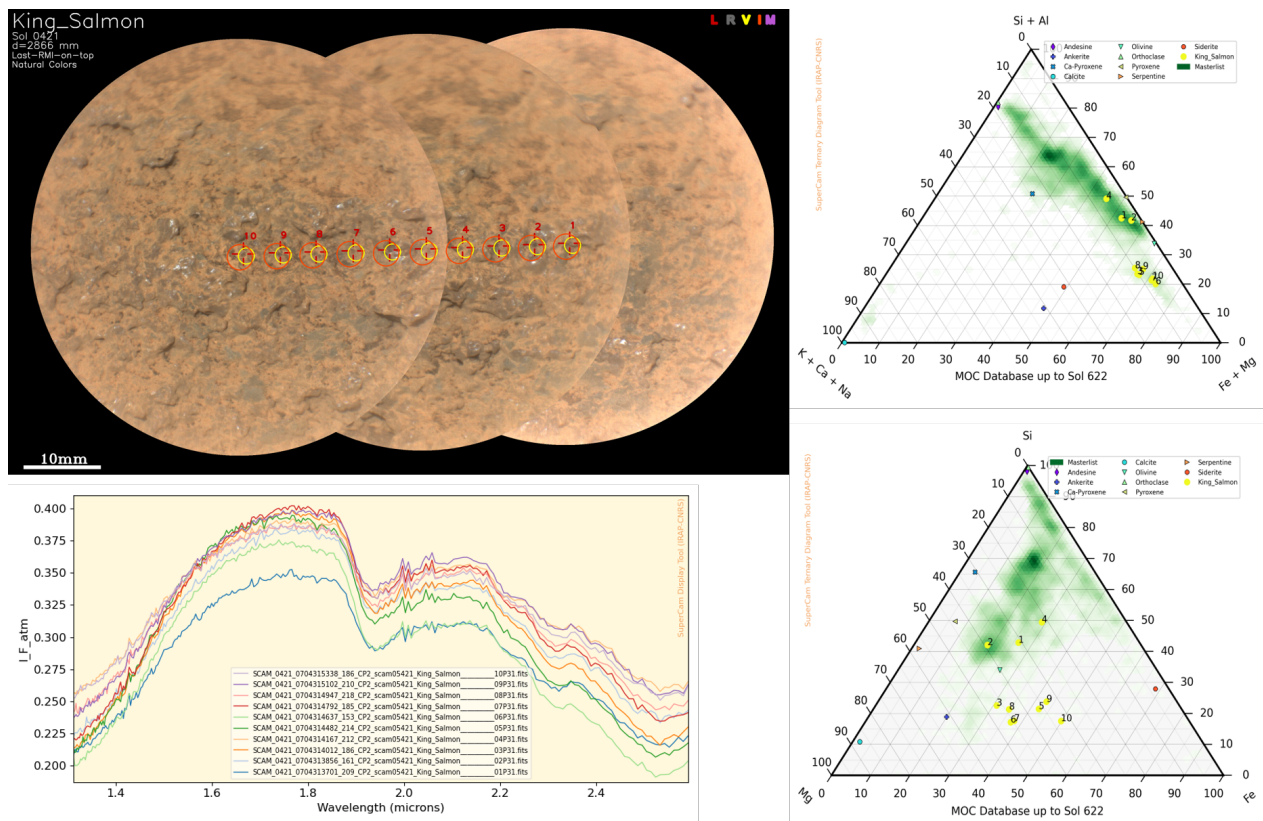
Figure C.7 – Spectres VISIR dans lesquels on a identifié des signatures de carbonates

### À la limite de Seitah, le cas de King\_Salmon

On a également détecté des carbonates dans la cible King\_Salmon, analysée au sol 421 (Figure C.8). Cette cible n'a pas été incluse dans l'article dédié aux carbonates dans le front du cratère, car son origine n'est pas aussi claire que pour les cibles analysées jusqu'au sol 420 inclus. En LIBS, les points 3 et 5 à 10 remplissent notre critères pour la détection de carbonates. En VISIR, les bandes à 2.3 et 2.5 μm sont les plus profondes observées jusque là.

Sol	Cible	Point	Unité	Description
173	Entreaux	5	Séítah	dark rock surface
178	Aiguines	10	Séítah	dusty rock surface
205	Mairola	4	Séítah	dark rock surface
207	Garde_207_scam	5, 8	Séítah	abraded patch
209	Garde_209a_scam	8	Séítah	abraded patch
210	Garde_210_scam	7	Séítah	abraded patch
213	Moustiers_Sainte_Marie	2	Séítah	dark rock surface
242	Gion	9	Séítah	dark rock surface
268	Dourbes_268	1	Séítah	abraded patch
295	Quartier_295_scam	1	Séítah	abraded patch
297	Quartier_297_scam	6	Séítah	abraded patch
319	Robine_tailings_319	3	Séítah	abrasion tailings
420	Broken_Mountain	2, 3, 6	Séítah	dark rock surface

**Table C.5** – Détections de carbonates en VISIR. Les points listés dans cette table sont représentés en Figure 4.17B&C.



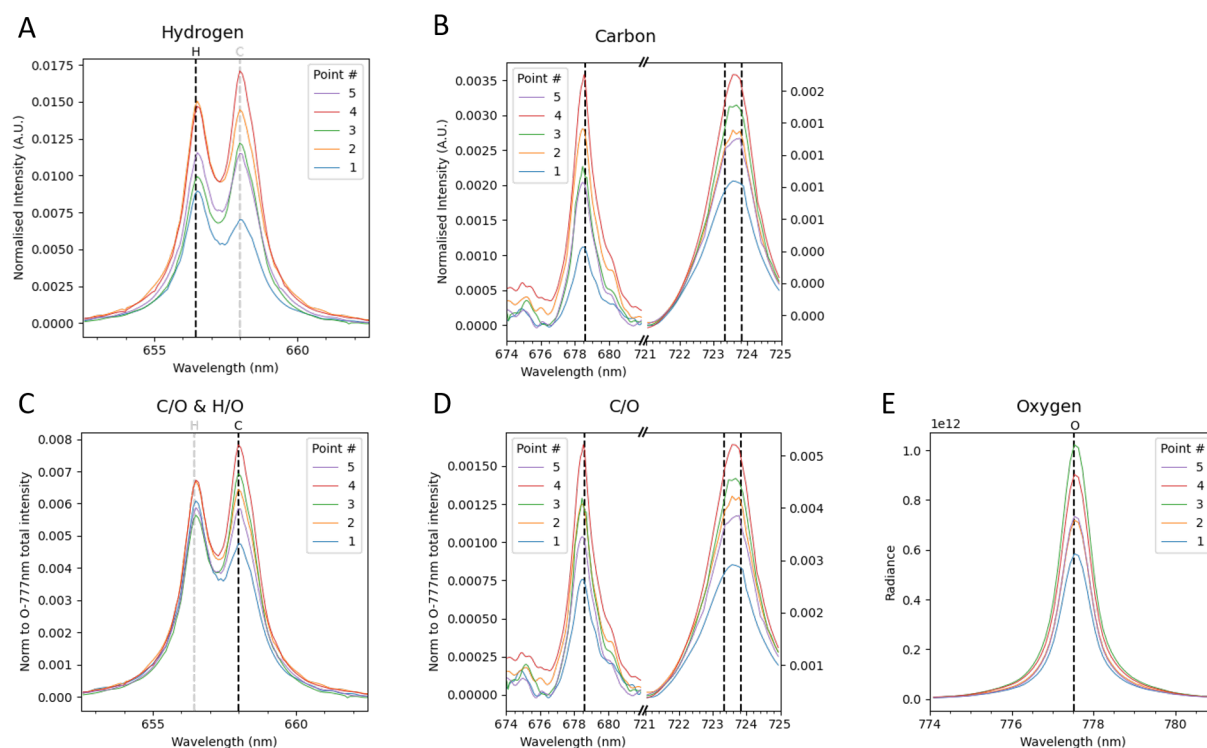
**Figure C.8** – Observations RMI, VISIR et MOC de King\_Salmon (sol 421). À droite, diagrammes ternaires Si+Al / K+Ca+Na / Fe+Mg (en haut) et Si / Mg / Fe (en bas).

### C.2.4 Amélioration des outils pour faciliter la caractérisation des carbonates

On a développé une stratégie spécifique pour l'identification et la caractérisation des carbonates à partir des données multi-techniques acquises sur Mars avec SuperCam (partie 4.2.2) et on l'a mise en œuvre pour étudier les carbonates dans le fond du cratère Jezero, exploré pendant la première campagne scientifique de la mission Mars 2020 (partie 4.2.4). Cette étude nous a permis de mieux comprendre les *challenges* spécifiques liés à l'identification et la caractérisation des carbonates à l'aide des données multi-techniques acquises avec SuperCam, et de développer une stratégie pour les contourner, les surmonter. Pour faciliter l'application de cette stratégie à l'ensemble des données SuperCam, par tous les membres de l'équipe, dès les premières analyses des données, on a proposé et implémenté une modification des *QuickLooks* et de *DisplaySpectra*, permettant aux sPDLs – et à l'ensemble de l'équipe – d'estimer l'enrichissement relatif en carbone dans les dernières données LIBS. On présente ici ces modifications.

#### Nouveaux *slides* pour le carbone dans les *QuickLooks*

Les *QuickLooks* utilisés pour présenter une première analyse des données (présentés en section 3.1.1) contiennent différents extraits de spectres LIBS, illustrant certaines signatures caractéristiques de différents éléments. Pour caractériser le carbone, on disposait d'un zoom sur la raie à 248 nm, ainsi que de la raie à 658 nm, visible dans la fenêtre dédiée à l'hydrogène. On n'a pas changé cette deuxième fenêtre (Figure C.9A), car la juxtaposition des deux raies donne un repère intéressant dans l'estimation des in-



**Figure C.9** – Nouvelles fenêtres pour la caractérisation du carbone dans les *QuickLooks*. On utilise trois raies du carbone : à 658 nm, 678 nm et 723 nm. Les raies d'H à 656 nm et d'O à 777 nm permettent de comparer l'intensité du signal et de s'assurer de la qualité du signal. (A-B) Norme 5 ; (C-D) Normalisation au signal d'oxygène ; (E) Raie d'oxygène à 777 nm. Données de Thornton\_Gap\_498.



intensités respectives de ces signatures. Ayant observé que la raie à 248 nm est très difficile à utiliser pour caractériser le carbone, à cause notamment des interférences dues au fer, nous avons choisi de représenter les raies à 678 et 723 nm à la place (Figure C.9B). De plus, considérant l'importance de la normalisation à l'oxygène pour prendre en compte l'influence du couplage laser-cible sur la contribution atmosphérique à l'émission de C, on inclut ces deux mêmes fenêtres spectrales, mais les spectres sont cette fois normalisés au signal d'O, et non plus à l'aide de la norme 5 utilisée par ailleurs (Figure C.9C-D). Ces graphiques nous permettent de comparer les points entre eux ; on cherche en particulier à repérer un possible excès de C dans certains points par rapport aux autres. Dans l'exemple présenté ici, on observe que le point #4 présente un signal de C supérieur aux autres points pour les trois raies de carbone considérées ici, avec la norme 5 (A-B) et la normalisation à l'oxygène (C-D). Il s'agit donc d'un bon candidat dans la recherche de carbonate. Enfin, on a ajouté une fenêtre montrant le signal d'oxygène utilisé pour la normalisation, pour pouvoir s'assurer de la qualité du signal (Figure C.9E).

### Normalisation au signal d'oxygène dans *DisplaySpectra*

Une nouvelle option a également été implémentée dans *DisplaySpectra*, permettant de normaliser les spectres au signal d'oxygène. On peut ainsi comparer les signatures de carbone obtenues dans différentes cibles, en corrigeant les effets de couplage laser-cible. Il faut cependant prendre garde à comparer des cibles analysées à des distances semblables.

### Diagrammes moustaches par gamme de distance

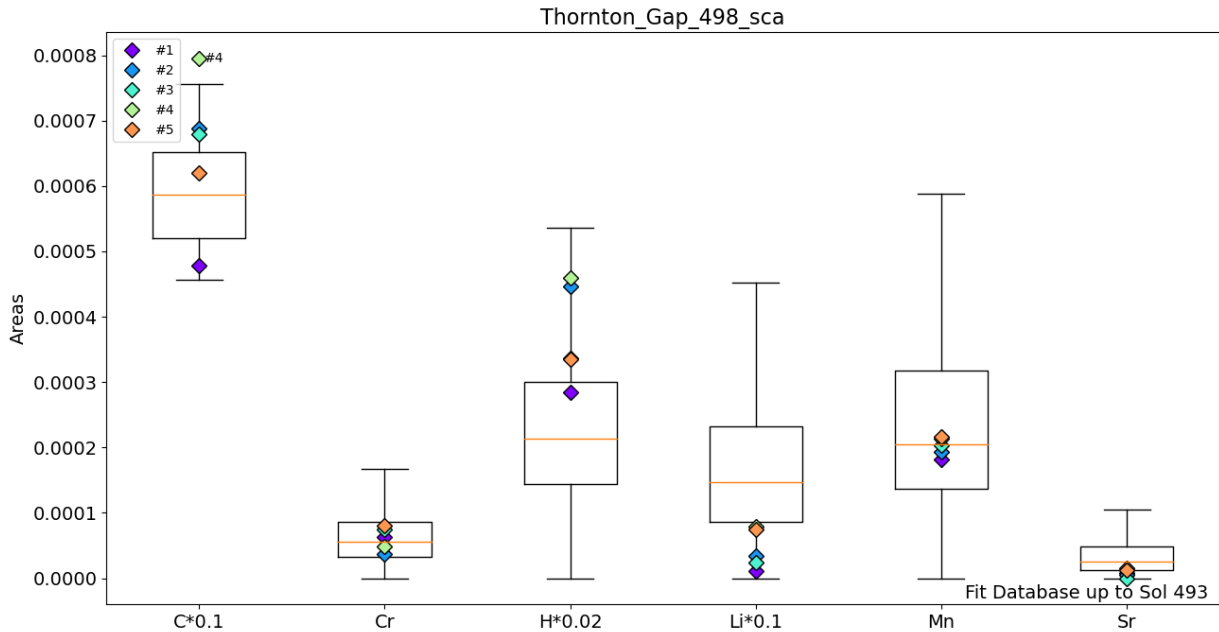
Enfin, pour comparer les signatures de différents mineurs, *DisplaySpectra* permet de générer des diagrammes moustaches, qui positionnent l'intensité du signal correspondant aux raies d'émission de différents mineurs pour une cible donnée, par rapport aux valeurs obtenues précédemment au cours de la mission (observation mono-variée, comme décrit dans la partie 3.1.2.1).

Dans le cas du carbone, cependant, on a vu (section 4.2.2.1) que différents paramètres nous empêchent de comparer directement les intensités des raies d'émission sans prendre un certain nombre de précautions. On a donc établi une procédure spécifique pour le carbone :

- on utilise les intensités des raies du carbone à 658 nm, 678 nm et 723 nm ;
- on n'affiche pas les intensités des raies, mais les valeurs de C/O ; on normalise au signal sur le segment 774-781 nm ;
- on ne compare une cible qu'à celles analysées à une distance comparable. On a pour cela défini un ensemble de segments de distance et on n'affiche que les cibles appartenant au même segment que la cible d'intérêt.
- la moustache supérieure englobe 90 % des valeurs de C/O acquises dans la gamme de distance considérées

La Figure résultante (illustrée en Figure C.10 pour un raster effectué sur le *patch* Thornton\_Gap) permet d'identifier les points présentant un signal de C, normalisé à l'oxygène, plus important que la majorité des autres points analysés à une distance comparable (ici le point #4).

Cette Figure, générée à l'aide de *DisplaySpectra*, ajoutée au *QuickLook* et analysée en complément des compositions en éléments majeurs, de la texture de la cible, et des données de minéralogie, le cas échéant, permet d'exclure la présence de carbone dans la majorité des cibles, et d'identifier des carbonates potentiels.



**Figure C.10** – Distribution des intensités obtenues pour différents mineurs dans Thornton\_Gap\_498, comparées aux données précédemment acquises dans la mission.

### C.2.5 Carbonates dans le front du delta, étude préliminaire

Suite à l'étude des carbonates dans le fond du cratère et à l'aide des nouveaux outils et stratégies développées, j'ai mené une étude préliminaire pour constituer une première liste des détections de carbonates dans le front du delta (sols 422 à 610). Je m'appuie sur les critères suivants : i) une faible teneur en  $SiO_2$  (< 30 wt.% typiquement), ii) un C/O supérieur à 90 % des analyses effectuées à la même distance, à l'aide des diagrammes à moustaches implémentés dans *DisplaySpectra*. Je vérifie également le total MOC, ainsi que le signal de S, pour exclure les sulfates probables.

Pour renforcer les identifications de carbonates, et leur caractérisation, il faudra dans le futur : i) calculer les scores de carbone tels que définis en section 4.2.2.1 pour confirmer l'excès de carbone ; ii) observer les données LIBS tir à tir pour caractériser les mélanges de phases ; iii) comparer aux possibles détections de carbonates en VISIR à partir des profondeurs des bandes à 2.3 et 2.5 microns, et des valeurs de SNR utilisées par C. Royer (voir son *abstract* AGU 2022).

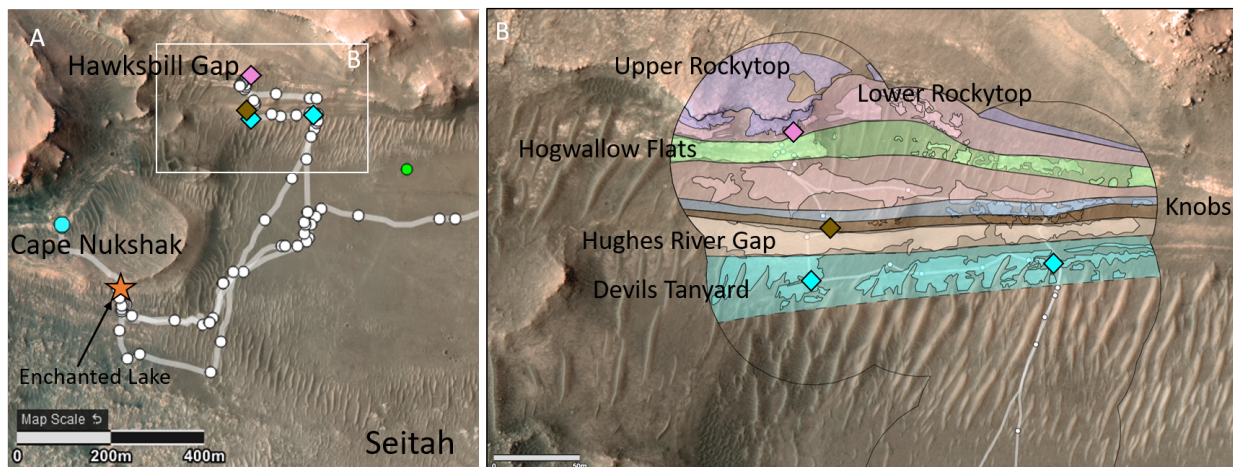
#### Détections soupçonnées de carbonates en LIBS

En utilisant ces critères, j'ai identifié une vingtaine de points analysés en LIBS dans lesquels la présence de carbonates est probable (listés dans la Table C.6).

Ces points sont répartis sur une dizaine de cibles, dans plusieurs unités du delta, en particulier Devils Tanyard et Lower Rockytop, du côté d'*Hawksbill Gap* (Figure C.11). Notons toutefois que les détections dans la région de Devils Tanyard sont sur des *float rocks* ; l'appartenance à cette unité n'est donc pas nécessairement significative. Du côté de *Cape Nukshak*, les seuls carbonates que j'ai identifiés pour le moment sont dans des cibles de régolithe à grains grossiers dans la région d'Enchanted Lake.

Sol	Cible	Point(s)	Unité	Surface/ Description
442	AEGIS_442B	4	Devils Tanyard	float
450	AEGIS_450B	9, 10	Devils Tanyard	float
451	Marys_rock	8, 9	Devils Tanyard	float
456	AEGIS_456B	2		pebbles
459	Elder_Ridge	6, 7	Knobs	veine
476	Fourway_476	1, 3, 4, 7, 8, 9	Lower Rockytop	
477	Oventop_Mountain	3, 5	Lower Rockytop	
488	Short_Mountain	1, 2	Lower Rockytop	
489	Sawlog_Ridge	6, 7	Lower Rockytop	
498	Thornton_Gap_498	4	Lower Rockytop	abrasion
536	AEGIS_0536A	9	Enchanted Lake	pebbles
590	Buttress_Range	8	Enchanted Lake	régolithe

**Table C.6** – Détections de carbonates en LIBS lors de l'exploration du front du delta (sols 422 à 600).



**Figure C.11** – Détection de carbonates dans le front du delta (identifications préliminaires à partir des données LIBS) et positions dans la stratigraphie d'Hawksbill Gap. Les détections de carbonates sont indiquées par des étoiles pour les cibles de régolithe et par des losanges pour les roches. (A) Les ronds bleu et vert indiquent les positions de Perseverance et Ingenuity au sol 620.

Il est intéressant de noter que quatre des onze cibles identifiées ont été analysées grâce à AEGIS, l'algorithme de sélection automatique de cibles, mis en place au début de la campagne d'investigation du front du delta, et permettant d'effectuer des analyses LIBS avec SuperCam, directement après un *drive*, sans attendre de recevoir les images du *workspace* pour sélectionner manuellement une cible à analyser – ce qu'on n'a pas le temps de faire pendant les périodes de *drive* intensif, où le *rover* bouge tous les jours.

Par ailleurs, parmi les six *patches* analysés entre les sols 422 et 610, dans les unités du front du delta, un seul présente des signatures de carbonates : ce *patch* s'appelle Thornton\_Gap et il est situé dans la plus haute unité du delta étudiée avant de redescendre : Lower Rockytop. Notons que SHERLOC et PIXL ont également identifié des carbonates dans le *patch* de Thornton\_Gap. Dans cette unité, on a identifié des carbonates dans plusieurs autres cibles.

De plus, une détection de carbonate au cours de cette période correspond à une veine de carbonates

de fer et magnésium, dans une cible appelée Elder\_Ridge analysée au sol 459 (unité Knobs en Figure C.11B). Cette détection est particulièrement intéressante car la grande majorité des veines analysées sur Mars jusque là sont des veines de sulfates, et en particulier des sulfates de calcium [ex. NACHON et al. 2014], et de telles veines sont d'ailleurs observées un peu plus haut dans la stratigraphie (voir annexe B.2.1.2).

Comme les carbonates détectés dans le fond du cratère, les carbonates du front du delta sont relativement pauvres en calcium, et composés principalement de fer et magnésium. On n'a pas détecté de siderite comme celles de Maaz et du membre Content.

### **Détections de carbonates en Raman dans le front du delta ?**

Notons qu'on n'a pas détecté de signature convaincante de carbonate dans les spectres Raman acquis dans le front du delta. Cependant, parmi les cibles dans lesquelles on a identifié des carbonates en LIBS, on n'a acquis des données Raman que sur le *patch* de Thornoton\_Gap. En particulier, on n'a malheureusement pas de données Raman sur la veine de carbonate observée dans Elder\_Ridge.



---

# PUBLICATIONS

---

Cette partie présente la liste des publications et des résumés produits au cours de cette thèse, et comment ils s'inscrivent dans le plan du manuscrit (table D.1).

## Articles dans des journaux à comités de lecture

1. S. Maurice, R.C. Wiens, ..., **E. Clavé**, ...; The SuperCam Instrument suite on the Mars 2020 Rover : Science objectives and Mast-Unit Description, *Space Science Review* (2021).
2. **E. Clavé**, M. Gaft, V. Motto-Ros, C. Fabre, O. Beyssac, S. Maurice, R.C. Wiens, B. Bousquet; Extending the potential of plasma-induced luminescence spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part N : Atomic Spectroscopy* (2021).
3. R. Anderson, ..., **E. Clavé**, ...; Post-landing major element quantification using SuperCam laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* (2022).
4. **E. Clavé**, D. Vogt, S. Schröder, S. Maurice, B. Bousquet; Plasma-induced luminescence spectroscopy in Martian atmospheric conditions, *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* (2022).
5. K. Farley, K. Stack, ..., **E. Clavé**, ...; Aqueously altered igneous rocks samples on the floor of Jezero crater, Mars, *Science* (2022).
6. R.C. Wiens, A. Udry, ..., **E. Clavé**, ...; Compositionally and density stratified igneous terrain in Jezero crater, Mars, *Science advances* (2022).
7. A. Udry, A. Ostwald, ..., **E. Clavé**, ...; A Mars 2020 Perseverance SuperCam perspective on the igneous nature of the Maaz formation at Jezero crater and link with Seitah, Mars, *Journal of Geophysical Research : Planets, in press* (2022).
8. C. Royer, T. Fouchet, ..., **E. Clavé**, ...; Reflectance of Jezero crater floor : 1. Data processing and calibration of the Infrared Spectrometer (IRS) on SuperCam, *Journal of Geophysical Research : Planets* (2022).
9. L. Mandon, C. Quantin-Nataf, ..., **E. Clavé**, ...; Reflectance of Jezero crater floor : 2. Mineralogical interpretation, *Journal of Geophysical Research : Planets, in press* (2022).
10. **E. Clavé**, K. Benzerara, ...; Carbonate detection with SuperCam in the igneous rocks on the floor of Jezero crater, Mars, *Journal of Geophysical Research : Planets, in press* (2022).
11. V. Sun, K. Hand, ..., **E. Clavé**, ...; Overview and results from the Mars 2020 Perseverance Rover's First Science Campaign on the Jezero crater floor, *Journal of Geophysical Research : Planets, révisé* (2022).
12. J. Simon, K. Hickmann-Lewis, ..., **E. Clavé**, ...; Samples collected from the floor of Jezero crater with the Mars 2020 Perseverance rover, *Journal of Geophysical Research : Planets, accepté* (2022).

13. O. Beyssac, ..., **E. Clavé**, ...; Petrological traverse of the olivine cumulate Seitah formation at Jezero crater, Mars : a perspective from SuperCam onboard Perseverance, *Journal of Geophysical Research : Planets*, en révision (2022).
14. C. Quantin-Nataf, S. Alwmark, ..., **E. Clavé**, ...; The complex exhumation history of Jezero crater floor unit and its implication for Mars Sample Return, *Journal of Geophysical Research : Planets*, en révision (2022).

## Présentations en conférences

1. **E. Clavé**, O. Beyssac, ...; Interpreting the continuum signal in the Raman spectra acquired with SuperCam in Jezero Crater, Mars; *54th Lunar Planet. Sci. Conf. #1898*, poster (2023).
2. O. Beyssac, **E. Clavé**, ...; A journey across the transition between the igneous Séitah floor unit and the delta with Mars2020 SuperCam instrument at Jezero crater, Mars; *54th Lunar Planet. Sci. Conf. #1458*, oral (2023).
3. **E. Clavé**, G. Dromart, ...; Combination of Multiple Spectroscopy Techniques – using Random Forest Classifiers for Correlation Analysis; *SciX*, oral invité (2022).
4. **E. Clavé**, O. Beyssac, ...; Chemistry and mineralogy characterization in Jezero crater, Mars, with SuperCam; *IMA*, keynote (2022).
5. **E. Clavé**, K. Benzerara, ... & the SuperCam team; Carbonate detection with SuperCam in Jezero crater, Mars; *53rd Lunar Planet. Sci. Conf. #2001*, oral (2022).
6. **E. Clavé**, B. Bousquet, ...; Combination of multiple spectroscopy techniques to help interpret low-signal spectra – Search for correlations using random forest classifiers; *AGU Fall Meeting*, oral (2021).
7. **E. Clavé**, B. Bousquet, ...; Laboratory multi-technique mineral identification in support of SuperCam analyses on Mars; *EMS LIBS*, poster + oral (2021).
8. **E. Clavé**, G. Montagnac, ...; Classification de minéraux sur Mars à partir de données Raman et d'apprentissage automatique. Un premier pas vers l'analyse multi-senseurs; *27e Réunion des Sciences de la Terre*, oral (2021).
9. **E. Clavé**, G. Dromart, Machine Learning applied to Raman spectroscopy for mineral classification on Mars. A first step toward multi-sensors analysis; *virtual AGU Fall Meeting*, e-poster (2020).
10. **E. Clavé**, M. Gaft, ...; Excitation mechanism of plasma-induced luminescence; *IOMLIBS*, poster (2020).

Chapitres	Thématiques	Articles en 1er auteur	Participation à des articles	Communications en congrès
1	Contexte Mars Mission Mars2020 SuperCam		Maurice et al. SSR 2021 Farley et al. Science 2022 Wiens et al. Sci. Adv. 2022 Royer et al. JGR 2022 Mandon et al. JGR, <i>in press</i> Simon et al. JGR, <i>in press</i> Udry et al. JGR, <i>in press</i> Beysac et al. JGR, <i>in rev.</i> Sun et al. JGR, <i>in rev.</i> Quantin-Nataf et al. JGR, <i>in rev.</i>	IMA 2022 ( <i>keynote</i> )
2	TR-LIBS, PIL Continuum Raman	Clavé et al. SAB 2021 Clavé et al. SAB 2022		IOMLIBS 2020
3	Traitement des données SuperCam Base de données CRAPS Forêts aléatoires Fusion de données		Anderson et al. 2022 SAB	AGU 2020, 2021 RST 2021 EMSLIBS 2021 SciX 2022 ( <i>invité</i> )
4	Fond continu dans les spectres Raman sur Mars Carbonates dans le cratère Jezero	Clavé et al. JGR, <i>in press</i>		LPSC 2023 LPSC 2022

**Table D.1** – Synthèse des publications produites et communications scientifiques au cours de la thèse.





---

# Acronymes

---

BU	Body Unit
CART	Classification and Regression Trees
cff	Crater floor fractured
cffr	Crater floor fractured rough
CI	Campaign Implementation
CI-rep	SuperCam representative in Campaign Implementation
CRAPS	Correlative Raman and Plasma Spectroscopies
ePDL	engineering Payload Downlink Lead
FOV	Field-of-view
ICA	Independent Component Analysis
IRS	Infrared reflectance spectroscopy
LCA	SuperCam calcite calibration target
LIBS	Laser-induced Breakdown Spectroscopy
MIC	Microphone
MOC	Major elements oxide composition
MSR	Mars Sample Return
MU	Mast Unit
OOB	out-of-bag
PCA	Principal Component Analysis
PEL	Payload Element Lead
PIL	Plasma-induced luminescence
PTAL	Planetary Terrestrial Analogues Library
PUL	Payload Uplink Lead
PVI	Permutation index for variable importance
QL	QuickLook
SCCT(s)	SuperCam calibration target(s)
SNR	Signal-to-noise ratio
sPDL	scientific Payload Downlink Lead
TAPAG	SuperCam apatite calibration target
TiSa	Titanium-dopped sapphire
TRLS	Time-resolved luminescence spectroscopy
TRR	Time-resolved Raman
TSRICH	SuperCam sulfur-rich calibration targets
VISIR	Visible and Infrared reflectance spectroscopy
WG	Working Group



---

# Bibliographie

---

- AIA, X., H. FEIA, Y. YANGA, L. HANA, R.N. YAN, C. ZHAO, L. SIABO, T. LIB et J.Z.J. YUC (1994). « Polar enhancement of the nonlinear optical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystallites ». In : *Journal of Luminescence*. DOI : 10.1016/0022-2313(94)90166-X.
- ALLWOOD, A.C. et al. (déc. 2020). « PIXL : Planetary Instrument for X-Ray Lithochemistry ». In : *Space Science Reviews* 216.8, p. 134. DOI : 10.1007/s11214-020-00767-7.
- ALOMBERT-GOGET, G., H. LI, Y. GUYOT, A. BRENIER et K. LEBBOU (jan. 2016). « Luminescence and coloration of undoped and Ti-doped sapphire crystals grown by Czochralski technique ». In : *Journal of Luminescence* 169, p. 516-519. ISSN : 00222313. DOI : 10.1016/j.jlumin.2015.02.001.
- ANDERSON, D.E. et al. (avr. 2017). « Characterization of LIBS emission lines for the identification of chlorides, carbonates, and sulfates in salt/basalt mixtures for the application to MSL ChemCam data : LIBS of Cl, C, S in salt-basalt mixtures ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 122.4, p. 744-770. ISSN : 21699097. DOI : 10.1002/2016JE005164.
- ANDERSON, R.B. et al. (déc. 2021). « Post-landing major element quantification using SuperCam laser induced breakdown spectroscopy ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, p. 106347. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2021.106347.
- ANGEL, S.M., Nathaniel R. GOMER, S.K. SHARMA et C. MCKAY (2012). « Remote Raman Spectroscopy for Planetary Exploration : A Review ». en. In : *Applied Spectroscopy* 66.2. DOI : 10.1366/11-06535.
- ANGEL, S.M., T.J. KULP et T.M. VESS (1992). « Remote-Raman spectroscopy at Intermediate Ranges Using Low-Power cw lasers ». In : *Applied Spectroscopy* 46.7, p. 1085-1091. DOI : 10.1366/0003702924124132.
- ARCHER, P.D. et al. (jan. 2014). « Abundances and implications of volatile-bearing species from evolved gas analysis of the Rocknest aeolian deposit, Gale Crater, Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 119.1, p. 237-254. ISSN : 21699097. DOI : 10.1002/2013JE004493.
- BALARAM, J., M. AUNG et M.P. GOLOMBER (2021). « The Ingenuity Helicopter on the Perseverance Rover ». In : *Space Science Reviews* 217.
- BALLABIO, D. et al. (2018). In : *Food Chemistry*. DOI : 10.1016/j.foodchem.2018.05.084.
- BANDFIELD, J. L. (août 2003). « Spectroscopic Identification of Carbonate Minerals in the Martian Dust ». In : *Science* 301.5636, p. 1084-1087. DOI : 10.1126/science.1088054.
- BARBERIO, M., E. SKANTZAKIS et P. ANTICI (oct. 2019). « Material analysis using laser-plasma driven luminescence spectroscopy ». In : *Journal of Luminescence* 214, p. 116603. ISSN : 00222313. DOI : 10.1016/j.jlumin.2019.116603.
- BECK, P., A. FAU, P.-Y. MESLIN, O. FORNI et Jeremie LASUE (2017). « Searching for carbon on Mars with MSL ChemCam ». In : URL : <https://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2017/pdf/1216.pdf>.

- BECK, P. et al. (2016). « Carbon detection with ChemCam : laboratory studies and mars results ». In : p. 1826.
- BELL, J. F. et al. (fév. 2021). « The Mars 2020 Perseverance Rover Mast Camera Zoom (Mastcam-Z) Multispectral, Stereoscopic Imaging Investigation ». In : *Space Science Reviews* 217.1, p. 24. ISSN : 0038-6308, 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-020-00755-x. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11214-020-00755-x>.
- BENZERARA, K., S. BERNARD et J. MIOT (2018). « Mineralogical Identification of Traces of Life ». In : *Biosignatures for Astrobiology*. Advances in Astrobiology and Biogeophysics. Springer, Cham. ISBN : 978-3-319-96174-3.
- BERLANGA, G., T.E. ACOSTA-MAEDA, S.K. SHARMA, J.N. PORTER, P. DERA, H. SHELTON, G.J. TAYLOR et A.K. MISRA (2019). « Remote Raman spectroscopy of natural rocks ». In : *Applied Optics* 58.32, p. 8971. DOI : 10.1364/AO.58.008971.
- BEYSSAC, O. (2020). « New Trends in Raman Spectroscopy : from High-Resolution Geochemistry to Planetary Exploration ». In : *Elements* 16. DOI : 10.2138/gselements.16.2.117.
- BEYSSAC, O., K. BENZERARA, M. MORAND, P. ROSIER, P.-Y. MESLIN et S. MAURICE (2017). « Nanosecond time-resolved Raman and fluorescence spectroscopy : insights for mineral and organics characterization ». In : *Lunar and Planetary Science XLVIII*.
- BEYSSAC, O. et al. (soumis). « Petrological traverse of an olivine cumulate Seitah formation at Jezero Crater, Mars : a perspective from SuperCam onboard Perseverance ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- BEZOUSKA, Joseph R., Jian WANG et Oliver C. MULLINS (déc. 1998). « Origin of Limestone Fluorescence ». In : *Applied Spectroscopy* 52.12, p. 1606-1613. DOI : 10.1366/0003702981943112. (Visité le 31/08/2022).
- BHARTIA, Rohit et al. (juin 2021). « Perseverance's Scanning Habitable Environments with Raman and Luminescence for Organics and Chemicals (SHERLOC) Investigation ». In : *Space Science Reviews* 217.4, p. 58. ISSN : 0038-6308, 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-021-00812-z.
- BIBRING, Jean-Pierre et al. (mars 2005). « Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations ». In : *Science* 307.5715, p. 1576-1581. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1108806.
- BISHOP, J.L., J.F. MUSTARD, Carlé M. PIETERS et Takahiro HIROI (juill. 1998a). « Recognition of minor constituents in reflectance spectra of Allan Hills 84001 chips and the importance for remote sensing on Mars ». In : *Meteoritics & Planetary Science* 33.4, p. 693-698. ISSN : 10869379, 19455100. DOI : 10.1111/j.1945-5100.1998.tb01675.x.
- BISHOP, J.L., Kaysea A. PERRY, M. DARBY DYAR, Thomas F. BRISTOW, David F. BLAKE, A.J. BROWN et Samantha E. PEEL (avr. 2013). « Coordinated spectral and XRD analyses of magnesite-nontronite-forsterite mixtures and implications for carbonates on Mars : magnesite-nontronite-forsterite mixtures ». en. In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 118.4, p. 635-650. ISSN : 21699097. DOI : 10.1002/jgre.20066.
- BISHOP, J.L., C.M. PIETERS, Takahiro HIROI et John F. MUSTARD (juill. 1998b). « Spectroscopic analysis of Martian meteorite Allan Hills 84001 powder and applications for spectral identification of minerals and other soil components on Mars ». In : *Meteoritics & Planetary Science* 33.4, p. 699-707. ISSN : 10869379, 19455100. DOI : 10.1111/j.1945-5100.1998.tb01676.x.
- BLACIC, J., D. PETTIT, D. CREMERS et N. ROESSLER (1993). « Laser-induced breakdown spectroscopy instrument for elemental analysis on planetary surfaces ». In : LPI Technical Report 93-02.
- BLANEY, D.L. et T.B. MCCORD (1989). « An observational search for carbonates on Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*. DOI : 10.1029/JB094iB08p10159.

- BOBOYAROVA, Sh.G., J.D. IBRAGIMOV, A.A. MUSTAFAKULOV et R.T. TURDIEV (1999). « Influence of radiation induced defects on luminescence of quartz crystals ». In :
- BODYL, Sabina (jan. 2009). « Luminescence properties of Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> in fluorites and apatites ». In : *Mineralogia* 40.1-4, p. 85-94. ISSN : 1899-8526, 1899-8291. DOI : 10.2478/v10002-009-0007-y.
- BOOTH, Michael C. et Hugh H. KIEFFER (1978). « Carbonate formation in Marslike environments ». In : *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 83.B4, p. 1809-1815. ISSN : 2156-2202. DOI : 10.1029/JB083iB04p01809.
- BORRÀS, E., J. FEERÉ, R. BOQUÉ, M. MESTRES, L. ACENA et O. BUSTO (2015). « Data fusion methodologies for food and beverage authentication and quality assessment - A review ». In : *Analytica Chimica Acta*. DOI : 10.1016/j.aca.2015.04.042.
- BOSAK, T., K. R. MOORE, J. GONG et J. P. GROTZINGER (2021). « Searching for biosignatures in sedimentary rocks from early Earth and Mars ». In : p. 490-506.
- BOYNTON, W. V. et al. (juill. 2009). « Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site ». In : *Science* 325.5936, p. 61-64. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1172768.
- BREIMAN, L. (1996). « Bagging Predictors ». In : *Machine Learning* 24.
- (2001). « Random Forests ». In : *Machine Learning* 45.
- BREIMAN, L., J.H. FRIEDMAN, R.A. OLSHEN et C.J. STONE (1984). *Classification And Regression Trees*.
- BRENNETOT, R., J. L. LACOUR, E. VORS, A. RIVOALLAN, D. VAILHEN et S. MAURICE (juill. 2003). « Mars Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (MALIS) : Influence of Mars Atmosphere on Plasma Emission and Study of Factors Influencing Plasma Emission with the Use of Doehlert Designs ». In : *Applied Spectroscopy* 57.7, p. 744-752. ISSN : 0003-7028, 1943-3530. DOI : 10.1366/000370203322102816.
- BRIDGES, J.C., D C CATLING, J M SAXTON, T D SWINDLE, I C LYON et M M GRADY (2001). « Alteration Assemblages in Martian Meteorites : Implications for Near-Surface Processes ». In : *Space Science Reviews*. DOI : 10.1023/A:1011965826553.
- BRIDGES, J.C. et M.M. GRADY (1999). « A halite-siderite-anhydrite-chlorapatite assemblage in Nakhla : Mineralogical evidence for evaporites on Mars ». In : *Meteoritics & Planetary Science* 34.3, p. 407-415. DOI : 10.1111/j.1945-5100.1999.tb01349.x.
- (mars 2000). « Evaporite mineral assemblages in the nakhlite (martian) meteorites ». en. In : *Earth and Planetary Science Letters* 176.3-4, p. 267-279. ISSN : 0012821X. DOI : 10.1016/S0012-821X(00)00019-4.
- BRIDGES, J.C., Leon J. HICKS et Allan H. TREIMAN (2019). « Carbonates on Mars ». In : *Volatiles in the Martian Crust*. Elsevier, p. 89-118. DOI : 10.1016/B978-0-12-804191-8.00005-2.
- BRIDGES, J.C. et S P SCHWENZER (2012). « The nakhlite hydrothermal brine on Mars ». In : *Earth and Planetary Science Letters*.
- BRISTOW, Thomas F. et al. (fév. 2017). « Low Hesperian  $P_{CO_2}$  constrained from in situ mineralogical analysis at Gale Crater, Mars ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114.9, p. 2166-2170. ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : 10.1073/pnas.1616649114.
- BROWN, A.J., Timothy A. GOUDGE et Christina VIVIANO (2021). « Mineralogy of Jezero Crater and astrobiological link to Australian Warrawoona Group ». In :
- BROWN, A.J., Simon J. HOOK, Alice M. BALDRIDGE, James K. CROWLEY, N.T. BRIDGES, Bradley J. THOMSON, Giles M. MARION, Carlos R. de SOUZA FILHO et J.L. BISHOP (août 2010). « Hydrothermal formation of Clay-Carbonate alteration assemblages in the Nili Fossae region of

- Mars ». In : *Earth and Planetary Science Letters* 297.1-2, p. 174-182. ISSN : 0012821X. DOI : 10.1016/j.epsl.2010.06.018.
- BROWN, A.J., C.E. VIVIANO et T.A. GOUDGE (mars 2020). « Olivine-Carbonate Mineralogy of the Jezero Crater Region ». en. In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 125.3. ISSN : 2169-9097, 2169-9100. DOI : 10.1029/2019JE006011.
- BRÜCKNER, J., G. DREIBUS, R. GELLERT, S.W. SQYRES, H. WÄNKE, A. YEN et J. ZIPFEL (2009). « 4 - Mars Exploration Rovers : chemical composition by the APXS ». In : *The Martian Surface - Composition, Mineralogy and Physical Properties*, p. 58-102. DOI : 10.1017/CB09780511536076.005.
- BRUS, L.E. (1984). « Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state ». In : *The Journal of Chemical Physics*. DOI : 10.1063/1.447218.
- BUTTEL, Benjamin, Jean-Christophe VIENNET, François POULET, John CARTER et Stephanie C WERNER (2019). « Detection of Carbonates in Martian Weathering Profiles ». en. In : *Journal of Geophysical Research*, p. 19.
- BURNE, Robert V., Linda S. MOORE, Andrew G. CHRISTY, Ulrike TROITZSCH, Penelope L. KING, Anna M. CARNERUP et P. Joseph HAMILTON (juill. 2014). « Stevensite in the modern thrombolites of Lake Clifton, Western Australia : A missing link in microbialite mineralization ? » In : *Geology* 42.7, p. 575-578. ISSN : 1943-2682, 0091-7613. DOI : 10.1130/G35484.1.
- BUSCOMBE, D., D.M. RUBIN et J.A. WARRICK (2010). « A universal approximation of grain size from images of noncohesive sediment ». In : *Journal of Geophysical Research : Earth Surface* 115.F2. ISSN : 01480227. DOI : 10.1029/2009JF001477.
- BUTLER, W.L. et D.W. HOPKINS (1970). « Higher derivative analysis of complex absorption spectra ». In : *Photochemistry and Photobiology* 12.
- BUZGAR, N. et A.I. APOPEI (2009). « The Raman study of certain carbonates ». In.
- CALDERON, T., A. MILLAN, F. JAQUE et J.Garcia SOLÉ (jan. 1990). « Optical properties of Sm<sup>2+</sup> and Eu<sup>2+</sup> in natural fluorite crystals ». In : *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 17.4, p. 557-561. ISSN : 13590189. DOI : 10.1016/1359-0189(90)90016-Q.
- CARR, M.H. (2012). « The fluvial history of Mars ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. DOI : 10.1098/rsta.2011.0500.
- CARR, M.H. et J.W. III HEAD (2010). « Geologic History of Mars ». In : *Earth and Planetary Science Letters*. DOI : j. epsl. 2009. 06. 042.
- CARROZZO, F G, G BELLUCCI, F ALTIERI et E D'AVERSA (2013). « Detection of carbonate-bearing rocks in craters uplifts of Tyrrhena terra, Mars ». en. In : p. 2241.
- CARROZZO, F.G., G. DI ACHILLE, F. SALESE, F. ALTIERI et G. BELLUCCI (jan. 2017). « Geology and mineralogy of the Auki Crater, Tyrrhena Terra, Mars : A possible post impact-induced hydrothermal system ». In : *Icarus* 281, p. 228-239. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j. icarus. 2016. 09. 001.
- CARTER, John, Damien LOIZEAU, Nicolas MANGOLD, François POULET et Jean-Pierre BIBRING (mars 2015). « Widespread surface weathering on early Mars : A case for a warmer and wetter climate ». In : *Icarus* 248, p. 373-382. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j. icarus. 2014. 11. 011.
- CASTANEDO, F. (2013). « A review of Data Fusion Techniques ». In : *The Scientific World Journal* 2013. DOI : 10.1155/2013/704504.
- CERESA, L., J. KIMBALL, J. CHAVEZ, E. KITCHNER, Z. NUREKEYEV, H. DOAN, J. BOREJDO, I. GRZYCZYNSKI et Z. GRZYCZYNSKI (2021). « On the origin and correction for inner filter effects in

- fluorescence Part II : secondary inner filter effect - the proper use of front-face configuration for highly absorbing and scattering samples ». In : *Methods and Applications in Fluorescence* 9.3.
- CHAKRABARTI, S., D. GANGULI et S. CHAUDHURI (2004). « Optical properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles dispersed on sol-gel silica spheres ». In : *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*. DOI : 10.1016/j.physe.2004.06.036.
- CHANGELA, H.G. et J.C. BRIDGES (2011). « Alteration assemblages in the nakhlites : Variation with depth on Mars ». In : *Meteoritics Planetary Science*. DOI : 10.1111/j.1945-5100.2010.01123.x.
- CHEN, T., J. MEN, M. ZHAO, T. ZHANG et H. LI (2021). « The spectral fusion of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with random forest (RF) for the quantitative analysis of soil pH ». In : *Journal of analytical atomic spectrometry* 36. DOI : 10.1039/d0ja00524j.
- CHIDE, B. (2020). « Le premier microphone sur Mars - Contribution à la spectroscopie de plasma induit par laser et à la science atmosphérique ». Thèse de doct.
- CHIDE, B., O. BEYSSAC, M. GAUTHIER, K. BENZERARA, I. ESTÈVE, J.-C. BOULLIARS, S. MAURICE et R.C. WIENS (2021a). « Acoustic monitoring of laser-induced phase transitions in minerals : implication for Mars exploration with SuperCam ». In : *Scientific Reports*. DOI : 10.1038/s41598-021-03315-7.
- CHIDE, B., S. MAURICE, A. COUSIN, B. BOUSQUET, D. MIMOUN, O. BEYSSAC, P.-Y. MESLIN et R.C. WIENS (2020). « Recording laser-induced sparks on Mars with the SuperCam microphone ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*. DOI : 10.1016/j.sab.2020.106000.
- CHIDE, B. et al. (2019). « Listening to laser sparks : a link between Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, acoustic measurements and crater morphology ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*. DOI : 10.1016/j.sab.2019.01.008.
- CHIDE, B. et al. (2021b). « The Supercam Microphone to support LIBS investigation on Mars : review of the first laser-spark recordings. » In : p. 4. DOI : 10.5194/epsc2021-138.
- CHRISTENSEN, P. R. et al. (août 2004). « Initial Results from the Mini-TES Experiment in Gusev Crater from the Spirit Rover ». In : *Science* 305.5685, p. 837-842. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1100564.
- CLARK-BALZAN, L., V.R. MAY et F. PREUSSER (2021). « Luminescence Characteristics of Intraplate-Derived Olivines ». In : *Geochronometria*. DOI : 10.2478/geochr-2021-0006.
- CLAVÉ, E., M. GAFT, V. MOTTO-ROS, C. FABRE, O. FORNI, O. BEYSSAC, S. MAURICE, R.C. WIENS et B. BOUSQUET (mars 2021). « Extending the potential of plasma-induced luminescence spectroscopy ». en. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 177, p. 106111. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2021.106111. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854721000562>.
- CLAVÉ, E., D. VOGT, S. SCHRÖDER, S. MAURICE et Bousquet B. (2022). « Plasma-induced luminescence spectroscopy in Martian atmospheric conditions ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 194. DOI : 10.1016/j.sab.2022.106464.
- CLAVÉ, E. et al. (accepted). « Carbonate detection with SuperCam in igneous rocks on the floor of Jezero crater, Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- CLEGG, Samuel M. et al. (mars 2017). « Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database ». en. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 129, p. 64-85. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2016.12.003. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854716303913>.
- COLAO, F., R. FANTONI, V. LAZIC, A. PAOLINI, F. FABBRI, G.G. ORI, L. MARINANGELI et A. BALIVA (jan. 2004). « Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration : An analysis on Martian rock analogues ». en. In : *Planetary and Space Science* 52.1-3, p. 117-123. ISSN : 00320633.



- COMON, P. (1992). « Independent Component Analysis, a new concept ? » In : *Signal Processing* 36.3, p. 287-314. DOI : 10.1016/0165-1684(94)90029-9.
- CORPOLONGO, A. et al. (sub.). « SHERLOC Raman mineral detections of the Mars 2020 Crater Floor Campaign ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- COURT, R.W., M.A. SEPTON, J. PARNELL et I. GILMOUR (2007). « Raman spectroscopy of irradiated organic matter ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*. DOI : 10.1016/j.gca.2007.03.001.
- COUSIN, A., O. FORNI, S. MAURICE, O. GASNAULT, C. FABRE, V. SAUTTER, R.C. WIENS et J. MAZOYER (nov. 2011). « Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 66.11-12, p. 805-814. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2011.10.004.
- COUSIN, A. et al. (fév. 2022). « SuperCam calibration targets on board the perseverance rover : Fabrication and quantitative characterization ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 188, p. 106341. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2021.106341.
- CRUMPLER, L S, R E ARVIDSON, D W MITTFELDLT, J A GRANT et W H FARRAND (2020). « Results from the first geologic traverse on the topographic rim of a complex impact crater, Endeavour Crater, Mars ». In : 48.3, p. 6.
- DALY, L et al. (2019). « Exploring Mars at the nanoscale : Applications of transmission electron microscopy and atom probe tomography in planetary exploration ». en. In : *Materials Science and Engineering*, p. 12.
- DE GIACOMO, A., M. DELL'AGLIO, O. DE PASCALE, R. GAUDIUSO, V. PALLESCHI, C. PARIGGER et A. WOODS (oct. 2014). « Plasma processes and emission spectra in laser induced plasmas : A point of view ». en. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 100, p. 180-188. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2014.08.013. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854714001888>.
- DE GIACOMO, A., M. DELL'AGLIO, R GAUDIUSO, S AMORUSO et O De PASCALE (2012). « Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas ». In : p. 19. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.10.003>.
- DE GIACOMO, A. et J. HERMANN (2017). « Laser-induced plasma emission : from atomic to molecular spectra ». In : *Appl. Phys.*, p. 18.
- DELGADO, T., L. GARCÍA-GÓMEZ, L.M. CABALÍN et J.J. LASERNA (mai 2021). « Investigation on the origin of molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy under Mars-like atmospheric conditions of isotope-labeled compounds of interest in astrobiology ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 179, p. 106114. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2021.106114.
- DELGADO, T., J.M. VADILLO et J.J. LASERNA (jan. 2014). « Pressure Effects in Laser-Induced Plasmas of Trinitrotoluene and Pyrene by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) ». In : *Applied Spectroscopy* 68, p. 33-38. ISSN : 0003-7028, 1943-3530. DOI : 10.1366/13-07164. URL : <http://journals.sagepub.com/doi/10.1366/13-07164>.
- DELORY, G.T. et J. LUHMANN (2007). « Development of the first audio microphone for use on the surface of Mars ». In : *The Journal of the Acoustical Society of America*. DOI : 10.1121/1.4782072.
- DEQUAIRE, T. et al. (mai 2017). « Analysis of carbon and nitrogen signatures with laser-induced breakdown spectroscopy ; the quest for organics under Mars-like conditions ». en. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 131, p. 8-17. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2017.02.015. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854716302026>.
- DOBREA, Eldar Z Noe (2017). « Ancient hydrothermal seafloor deposits in Eridania basin on Mars ». en. In : *Nature Communications*, p. 10.

- DUFRESNE, W.J.B., C.J. RUFLEDT et C.P. MARSHALL (2018). « Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure ». In : *Journal of Raman Spectroscopy*, p. 1999-2007.
- DUY, P.K., S. CHUN et H. CHUNG (2017). « Characterization of Raman Scattering in Solid Samples with Different Particle Sizes and Elucidation on the Trends of Particle Size-Dependent Intensity Variations in Relation to Changes in the Sizes of Laser Illumination and Detection Area ». In : *Analytical Chemistry*. DOI : 10.1021/acs.analchem.7b01400.
- DYPVIK, H. et al. (2021). « The Planetary Terrestrial Analogues Library (PTAL) - An exclusive lithological selection of possible martian earth analogues ». In : *Planetary and Space Science* 208. DOI : 10.1016/j.pss.2021.105339.
- EDWARDS, Christopher S. et B.L. EHLMANN (oct. 2015). « Carbon sequestration on Mars ». en. In : *Geology* 43.10, p. 863-866. ISSN : 0091-7613, 1943-2682. DOI : 10.1130/G36983.1. URL : <https://pubs.geoscienceworld.org/geology/article/43/10/863-866/131685>.
- EFFENBERGER, A. et J. SCOTT (mai 2010). « Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra ». In : *Sensors* 10.5, p. 4907-4925. ISSN : 1424-8220. DOI : 10.3390/s100504907. URL : <http://www.mdpi.com/1424-8220/10/5/4907>.
- EHLMANN, B.L. et S.C. EDWARDS (2014). « Mineralogy of the Martian Surface ». In : *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. DOI : 10.1146/annurev-earth-060313-055024.
- EHLMANN, B.L., John F. MUSTARD, Caleb I. FASSETT, Samuel C. SCHON, James W. HEAD III, David J. DES MARAIS, John A. GRANT et Scott L. MURCHIE (juin 2008a). « Clay minerals in delta deposits and organic preservation potential on Mars ». In : *Nature Geoscience* 1.6, p. 355-358. ISSN : 1752-0894, 1752-0908. DOI : 10.1038/ngeo207.
- EHLMANN, B.L. et al. (déc. 2008b). « Orbital Identification of Carbonate-Bearing Rocks on Mars ». In : *Science* 322.5909, p. 1828-1832. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1164759. (Visité le 03/04/2020).
- FARLEY, K.A., K.H. WILLIFORD et K.A. STACK, éd. (2021). *The Mars 2020 Mission*.
- FARLEY, K.A. et al. (2020). « Mars 2020 Mission Overview ». In : *Space Science Reviews*. DOI : 10.1007/s11214-020-00762-y.
- FARLEY, K.A. et al. (août 2022). « Aqueously altered igneous rocks sampled on the floor of Jezero crater, Mars ». In : *Science*, eabo2196. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.abo2196.
- FARMER, Jack D. et David J. DES MARAIS (1999). « Exploring for a record of ancient Martian life ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 104.E11, p. 26977-26995. ISSN : 2156-2202. DOI : 10.1029/1998JE000540.
- FASSETT, C.I. et J.W. III HEAD (2005). « Fluvial sedimentary deposits on Mars : Ancient delta in a crater lake in the Nili Fossae region ». In : *Geophysical Research Letters* 32. DOI : 10.1029/2005GL023456.
- FAU, A. (2019). « Spectroscopies Raman et de luminescence résolues en temps pour l'exploration de Mars ». Thèse de doct.
- FAU, A. et al. (oct. 2019). « Pulsed laser-induced heating of mineral phases : Implications for laser-induced breakdown spectroscopy combined with Raman spectroscopy ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 160. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2019.105687.
- FAU, A. et al. (août 2021). « Time-resolved Raman and luminescence spectroscopy of synthetic REE-doped hydroxylapatites and natural apatites ». In : *American Mineralogist*. ISSN : 1945-3027, 0003-004X. DOI : 10.2138/am-2022-8006.
- FORNARO, T., J.R. BRUCATO, G. POGGIALI, M. CORAZZI M.A. ad Biczysko, M. JABOER, D. FOUSTOUKOS, R.M. HAZEN et A. STEELE (2020). « UV Irradiation and Near Infrared Characterization of Laboratory Mars Soil Analog Samples ». In : *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*. DOI : 10.3389/fspas.2020.539289.

- FORNI, O., S. CLEGG, R.C. WIENS, S. MAURICE et O. GASNAULT (2009). « Multivariate analysis of ChemCam first calibration samples ». In : *40th Lunar and Planetary Science Conference* 1523. URL : <https://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2009/pdf/1523.pdf>.
- FORNI, O., S. MAURICE, O. GASNAULT, R.C. WIENS, A. COUSIN, S.M. CLEGG, J.-B. SIRVEN et J. LASUE (2013). « Independent component analysis classification of laser induced breakdown spectroscopy spectra ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 86, p. 31-41. DOI : 10.1016/j.sab.2013.05.003.
- FORNI, O. et al. (2015). « First detection of fluorine on Mars : Implications for Gale Crater's geochemistry ». In : *Geophysical Research Letters* 42.4, p. 1020-1028. ISSN : 1944-8007. DOI : 10.1002/2014GL062742.
- FOUCHET, Thierry et al. (fév. 2022). « The SuperCam infrared spectrometer for the perseverance rover of the Mars2020 mission ». In : *Icarus* 373, p. 114773. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j.icarus.2021.114773. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103521004231>.
- FRACKOWIAK, D. (1988). « The Jablonski Diagram ». In : *Journal of Photochemistry and Photobiology, B : Biology* 2, p. 399-408.
- FREISSINET, C. et al. (mars 2015). « Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 120.3, p. 495-514. ISSN : 2169-9097, 2169-9100. DOI : 10.1002/2014JE004737.
- FROST, R.L., A. LÓPEZ, R. SCHOLZ, Y. XI et F.M. BELOTTI (2013). « Infrared and Raman spectroscopic characterization of the carbonate mineral huanghoite – And in comparison with selected rare earth carbonates ». In : *Journal of Molecular Structure* 1051. DOI : 10.1016/j.molstruc.2013.07.051.
- FRYDENVANG, J., P.J GASDA, J.A. HUROWITZ, J.P. GROTZINGER et R.C. et al. WIENS (2017). « Diagenetic silica enrichment and late-stage groundwater activity in Gale crater, Mars : silica enriching diagenesis, Gale, Mars ». In : *Geophysical Research Letters* 44.10. DOI : 10.1002/2017GL073323.
- GAFNEY, S.J. (1985). « Reflectance spectroscopy in the visible and near-infrared (0.35–2.55  $\mu\text{m}$ ) : Applications in carbonate petrology ». In : *Geology*. DOI : 10.1130/0091-7613(1985)13<270:RSITVA>2.0.CO;2.
- GAFT, M., L. NAGLI, N. ELIEZER, Y. GROISMAN et O. FORNI (août 2014). « Elemental analysis of halogens using molecular emission by laser-induced breakdown spectroscopy in air ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 98, p. 39-47. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2014.05.011.
- GAFT, M., L. NAGLI, I. GORNUSHKIN et Y. RAICHLIN (nov. 2020). « Review on recent advances in analytical applications of molecular emission and modelling ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 173, p. 105989. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2020.105989. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854720304286>.
- GAFT, M., L. NAGLI et Y. GROISMAN (déc. 2011). « Plasma induced luminescence (PIL) ». In : *Optical Materials* 34.2, p. 368-375. ISSN : 09253467. DOI : 10.1016/j.optmat.2011.05.024.
- GAFT, M. et Y. RAICHLIN (2020). « Luminescence of 5d–4f transitions of Pr<sup>3+</sup> in natural fluorite CaF<sub>2</sub>, anhydrite CaSO<sub>4</sub> and apatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F ». In : *Physics and Chemistry of Minerals*. DOI : 10.1007/s00269-019-01074-6.
- GAFT, M., Y. RAICHLIN, F. PELASCINI et G. PANZER (2019). « Imaging rare-earth elements in minerals by laser-induced plasma spectroscopy : Molecular emission and plasma-induced luminescence ». In : *Spectrochimica Acta Part B*, p. 12-19.
- GAFT, M., R. REISFELD et G. PANZER (2005). *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer. ISBN : 978-3-540-26377-7. URL : <https://www.dawsonera.com/readonline/9783540263777>.

- (2015). *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer. DOI : 10.1007/978-3-319-24765-6.
- GARCZYNSKI, B.J. III et B.H.N. HORGAN (in prep.). « Evidence of alteration on the Jezero crater floor : A Mastcam-Z multispectral analysis ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- GARDINER, D.J. et P.R. GRAVES (1989). *Practical Raman Spectroscopy*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. ISBN : ISBN-13 : 978-3-540-50254-8.
- GARENNE, A (2013). « Gas–solid carbonation as a possible source of carbonates in cold planetary environments ». In : *Planetary and Space Science*, p. 14.
- GASNAULT, O. et al. (2012). « Deciphering sample and atmosphere oxygen contents with ChemCam on Mars ». In : p. 2888.
- GIBBONS, E., R. LÉVEILLÉ et K. BERLO (août 2020). « Data fusion of laser-induced breakdown and Raman spectroscopies : Enhancing clay mineral identification ». en. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 170, p. 105905. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2020.105905. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S058485471930429X>.
- GOLDEN, D. C. et al. (2004). « Evidence for exclusively inorganic formation of magnetite in Martian meteorite ALH84001 ». In : *American Mineralogist*, p. 681-695.
- GÓMEZ, D.A., J. COELLO et S. MASPOCH (2019). « The influence of particle size on the intensity and reproducibility of Raman spectra of compacted samples ». In : *Vibrational Spectroscopy*. DOI : 10.1016/j.vibspec.2018.10.011.
- GORDON, J. (2017). *Let's Write a Decision Tree Classifier from Scratch*. Sous la dir. de Google DEVELOPERS.
- GOUDGE, T.A., J.F. MUSTARD, J.W. HEAD, C.I. FASSETT et S.M. WISEMAN (avr. 2015). « Assessing the mineralogy of the watershed and fan deposits of the Jezero crater paleolake system, Mars : Jezero Paleolake System Mineralogy ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 120.4, p. 775-808. DOI : 10.1002/2014JE004782.
- GRAFF, T.G., R.V. MORRIS, S.M. CLEGG, R.C. WIENS et R.B. ANDERSON (2011). « Dust removal on Mars using laser-induced breakdown spectroscopy ». In : 1916.
- GREGORUTTI, B., M. BERTRAND et P. SAINT-PIERRE (2017). « Correlation and variable importance in random forests ». In : *Stat Comput* 27.3. DOI : 10.1007/s11222-016-9646-1.
- GROTZINGER, J. P. et al. (2014). « A Habitable Fluvio-Lacustrine Environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars ». In : *Science* 343.6169. DOI : 10.1126/science.1242777.
- GUEZENOC, J., A. GALLET-BUDYNEK et B. BOUSQUET (2019). « Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis ». In : *Spectromchimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 160. DOI : 10.1016/j.sab.2019.105688.
- GULICK (2000). « Origin of the valley networks on Mars : a hydrological perspective ». In.
- GUO, H., Q. HE et B. JIANG (2008). « The Application of Mexican Hat Wavelet Filtering and Averaging Algorithm in Raman Spectra Denoising ». In : p. 321-326. DOI : doi:10.1109/CISP.2008.191..
- HALEVY, Itay, Woodward W. FISCHER et John M. EILER (oct. 2011). « Carbonates in the Martian meteorite Allan Hills 84001 formed at  $18 \pm 4$  °C in a near-surface aqueous environment ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.41, p. 16895-16899. ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : 10.1073/pnas.1109444108.
- HAMRAN, Svein-Erik et al. (déc. 2020). « Radar Imager for Mars' Subsurface Experiment—RIMFAX ». In : *Space Science Reviews* 216.8, p. 128. DOI : 10.1007/s11214-020-00740-4.
- HARMON, R.S., J. REMUS, N.J. McMILLAN, C. McMANUS, L. COLLINS, J.L. GOTTFRIED, F.C. DELUCIA et A.W. MIZIOLEK (2009). « LIBS analysis of geomaterials : Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals ». In : *Applied Geochemistry*. DOI : 10.1016/j.apgeochem.2009.02.009.

- HARRIS, D.C. et M.D. BERTOLUCCI (1989). *Symmetry and spectroscopy : an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Sous la dir. de Dove PUBLICATIONS. ISBN : 978-0-486-66144-5.
- HARVEY, Ralph P. et Harry Y. MCSWEEN (juill. 1996). « A possible high-temperature origin for the carbonates in the martian meteorite ALH84001 ». en. In : *Nature* 382.6586, p. 49-51. ISSN : 0028-0836, 1476-4687. DOI : 10.1038/382049a0. URL : <http://www.nature.com/articles/382049a0>.
- HAYES, Alexander G. et al. (mars 2021). « Pre-Flight Calibration of the Mars 2020 Rover Mastcam Zoom (Mastcam-Z) Multispectral, Stereoscopic Imager ». In : *Space Science Reviews* 217.2, p. 29. DOI : 10.1007/s11214-021-00795-x.
- HECHT, M. et al. (fév. 2021). « Mars Oxygen ISRU Experiment (MOXIE) ». In : *Space Science Reviews* 217.1, p. 9. DOI : 10.1007/s11214-020-00782-8.
- HERMANN, J., A. LORUSSO, A. PERRONE, F. STRAFELLA, C. DUTOUQUET et B. TORRALBA (nov. 2015). « Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas ». en. In : *Physical Review E* 92.5. ISSN : 1539-3755, 1550-2376. DOI : 10.1103/PhysRevE.92.053103. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.92.053103> (visité le 28/01/2022).
- HIRSCHFIELD, T. (1974). « Range Independence of Signal in Variable FOCUS Rempte Raman Spectroscopy ». In : *Applied Optics* 13.6, p. 1435. DOI : 10.1364/AO.13.001435.
- HORGAN, B.H.N., R.B. ANDERSON, G. DROMART, E.S. AMADOR et M.S. RICE (mars 2020). « The mineral diversity of Jezero crater : Evidence for possible lacustrine carbonates on Mars ». en. In : *Icarus* 339, p. 113526. DOI : 10.1016/j.icarus.2019.113526.
- HORGAN, B.H.N. et al. (sub.). « Mineralogy, morphology, and emplacement history of the Maaz formation on the Jezero Crater floor from orbital and rover observations ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- HYVÄRINEN, A. et E. OJA (2000). « Independant component analysis : algorithms and applications ». In : *Neural Networks*. DOI : 10.1016/S0893-6080(00)00026-5.
- IIDA, Yasuo (jan. 1990). « Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples ». en. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 45.12, p. 1353-1367. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/0584-8547(90)80188-0. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0584854790801880>.
- INDELICATO, C., I. OSTICOLI, J. AGRESTI, D. CIOFINI, A.A. MENCAGLIA, M. PEROTTI, C. VITI, R. MORESCHI et S. SIANO (2022). « Exploring grain sizing of sedimentary calcareous rocks using Raman spectroscopy ». In : *The European Journal Plus*. URL : 10.1140/epjp/s13360-022-02536-7.
- JABLONSKI, A. (1953). « Über den Mechanismus des Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren ». In : *Z. Phys.* 294, p. 38-44.
- JAIN, M., C.E. ANDERSEN, L. BOTTER-JENSEN, A.S. MURRAY, H. HAACK et J.C. BRIDGES (2006). « Luminescence dating on Mars : OSL characteristics of Martian analogue materials and GCR dosimetry ». In : *Radiation Measurements* 41. DOI : 10.1016/j.radmeas.2006.05.018.
- JIANG, Clancy Zhijian et Nicholas J TOSCA (2020). « Growth kinetics of siderite at 298.15 K and 1 bar ». en. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, p. 21.
- JIMENEZ-LOPEZ, Concepcion, Carlos RODRIGUEZ-NAVARRO, Alejandro RODRIGUEZ-NAVARRO, Teresa PEREZ-GONZALEZ, Dennis A. BAZYLINSKI, Howard V. LAUER et Christopher S. ROMANEK (juin 2012). « Signatures in magnetites formed by (Ca,Mg,Fe)CO<sub>3</sub> thermal decomposition : Terrestrial and extraterrestrial implications ». en. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 87, p. 69-80. ISSN : 00167037. DOI : 10.1016/j.gca.2012.03.028. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703712001706>.
- KAZANCI, Nilgün, Sönmez GIRGIN et Dügel MUZAFFER (2004). « On the limnology of Salda Lake, a large and deep soda lake in southwestern Turkey : future management proposals ». en. In : p. 12.

- KELEMEN, P.B. (2020). « Engineered carbon mineralization in ultramafic rocks for CO<sub>2</sub> removal from air\_ Review and new insights ». In : *Chemical Geology*, p. 22.
- KELEMEN, P.B., Juerg MATTER, Elisabeth E. STREIT, John F. RUDGE, William B. CURRY et Jerzy BLUSZTAJN (mai 2011). « Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite : Natural Processes and Recipes for Enhanced, in situ CO<sub>2</sub> Capture and Storage ». In : *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39.1, p. 545-576. ISSN : 0084-6597, 1545-4495. DOI : 10.1146/annurev-earth-092010-152509. URL : <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-earth-092010-152509>.
- KIM, Y., M.-C. CAUMON, O. BARRES, A. SALL et J. CAUSID (2021). « Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices ». In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. DOI : 10.1016/j.saa.2021.119980.
- KIM, Y., C. FABRE et J. CAUZID (2022). « Access to quantitative analysis of carbonates using a portable LIBS instrument : First applications to single minerals and mineral mixtures ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*. DOI : 10.1016/j.sab.2022.106397.
- KIMBALL, J. et al. (2020). « On the origin and correction for inner filter effects in fluorescence Part I : primary inner-filter effect - the proper approach for sample absorbance correction ». In : *Methods and Applications in Fluorescence* 8.3.
- KITE, E.S., Liam J. STEELE, Michael A. MISCHNA et Mark I. RICHARDSON (mai 2021). « Warm early Mars surface enabled by high-altitude water ice clouds ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118.18, e2101959118. ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : 10.1073/pnas.2101959118. URL : <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.2101959118>.
- KNIGHT, Andrew K., Nancy L. SCHERBARTH, David A. CREMERS et Monty J. FERRIS (mars 2000). « Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration ». In : *Applied Spectroscopy* 54.3, p. 331-340. ISSN : 0003-7028, 1943-3530. DOI : 10.1366/0003702001949591.
- KRISTOVA, P., L.J. HOPKINSON et K.J. RUTT (2015). « The Effect of the Particle Size on the Fundamental Vibrations of the [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> Anion in Calcite ». In : *The Journal of Physical Chemistry A*. DOI : 10.1021/acs.jpca.5b02942.
- KUEBLER, K.E., B.L. JOLLIFF, A. WANG et L.A. HASKIN (2006). « Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70.24, p. 6201-6222. DOI : 10.1016/j.gca.2006.07.035.
- LANZA, N., R.C. WIENS, S.M. CLEGG, A.M. OLLILA, S.D. HUMPHRIES, H.E. NEWSOM et J.E. BAREFIELD (2010). « Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on Mars ». In : *Applied Optics*. DOI : 10.1364/AO.49.00C211.
- LANZA, N. et al. (2014). « High manganese concentrations in rocks at Gale crater, Mars ». In : *Geophysical Research Letters* 41.16, p. 5755-5763. DOI : 10.1016/j.sab.2021.106347.
- LANZA, N. et al. (mars 2015). « Understanding the signature of rock coatings in laser-induced breakdown spectroscopy data ». In : *Icarus* 249, p. 62-73. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j.icarus.2014.05.038.
- LASUE, J. et al. (2022). « Comparison of dust between Gale and Jezero ». In : p. 1758.
- LEGETT, C. et al. (avr. 2022). « Optical calibration of the SuperCam instrument body unit spectrometers ». en. In : *Applied Optics* 61.11, p. 2967. ISSN : 1559-128X, 2155-3165. DOI : 10.1364/AO.447680. URL : <https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=ao-61-11-2967>.

- LEIDE, A.J., M.J. LLOYD, R.I. TODD et D.E.J. ARMSTRONG (2004). « Raman spectroscopy of ion irradiated SiC : chemical defects, strain, annealing, and oxidation ». In : DOI : 10.48550/arXiv.2004.14335.
- LIANG, J., M. LI, C. YAN, Y. ZHANG, T. ZHANG, X. ZHENG et Hua LI (2020). « Data fusion of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and infrared spectroscopy (IR) coupled with random forest (RF) for the classification and discrimination of compound salvia miltiorrhiza ». In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. DOI : 10.1016/j.chemolab.2020.104179.
- LIU, Y. et al. (août 2022). « An olivine cumulate outcrop on the floor of Jezero crater, Mars ». In : *Science*. DOI : 10.1126/science.abo2756.
- LOUCHARD, E.M., R.P. REID, C.F. STEPHENS, C.O. DAVIS, R.A. LEATHERS, T.V. DOWNES et R. MAFFIONE (2002). « Derivative analysis of absorption features in hyperspectral remote sensing data of carbonate sediments ». In : *Optics Express* 10.26. DOI : 10.1364/OE.10.001573.
- MADARIAGA, J.M. et al. (mai 2022). « Homogeneity assessment of the SuperCam calibration targets onboard rover perseverance ». In : *Analytica Chimica Acta* 1209, p. 339837. ISSN : 00032670. DOI : 10.1016/j.aca.2022.339837.
- MAEDA, H., T. MAEDA et K. MIZUNO (2012). « Absorption and Fluorescence Spectroscopic Properties of 1- and 1,4-Silyl-Substituted Naphthalene Derivatives ». In : *Molecules*. DOI : 10.3390/molecules17055108.
- MAHAFFY, Paul R. et al. (juill. 2013). « Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover ». en. In : *Science* 341.6143, p. 263-266. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1237966.
- MANDON, L. (2020). « Préparation des futures missions in situ martiennes via la télédétection et l'expérimentation en spectroscopie de réflectance ». Thèse de doct.
- MANDON, L., P. BECK, C. QUANTIN-NATAF, E. DEHOUCK, P. THOLLOT, D LOIZEAU et M. VOLAT (2022). « ROMA : A Database of Rock Reflectance Spectra for Martian In Situ Exploration ». In : *Earth and Space Science*. DOI : 10.1029/2021EA001871.
- MANDON, L. et al. (jan. 2020). « Refining the age, emplacement and alteration scenarios of the olivine-rich unit in the Nili Fossae region, Mars ». en. In : *Icarus* 336, p. 113436. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j.icarus.2019.113436. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103518306031>.
- MANDON, L. et al. (accepted). « Reflectance of Jezero crater floor : 2. Mineralogical interpretation ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- MANGOLD, N. et al. (nov. 2021). « Perseverance rover reveals an ancient delta-lake system and flood deposits at Jezero crater, Mars ». In : *Science* 374.6568, p. 711-717. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.abl4051.
- MANNING, C, C MCKAY et K ZAHNLE (jan. 2006). « Thick and thin models of the evolution of carbon dioxide on Mars ». en. In : *Icarus* 180.1, p. 38-59. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j.icarus.2005.08.014. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103505003209>.
- MANRIQUE, J. A. et al. (déc. 2020). « SuperCam Calibration Targets : Design and Development ». In : *Space Science Reviews* 216.8, p. 138. ISSN : 0038-6308, 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-020-00764-w. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11214-020-00764-w>.
- MANRIQUE-MARTINEZ, Jose A, Guillermo LOPEZ-REYES, Thomas BOZIC, Andres ALVAREZ-PEREZ, Marco VENERANDA, Jesus SAIZ, Jesus MEDINA-GARCIA et Fernando Rull PÉREZ (2019). « Data fusion of Raman and LIBS data applied to planetary exploration relevant compounds ». en. In.
- MARKWARDT, Craig B (2009). « Non-linear Least Squares Fitting in IDL with MPFIT ». In.
- MARTARINO, A. et C. FRANKEL (2021). *Objectif Mars*. Sous la dir. de Malesherbes PUBLICATION.

- MASSINES, F., P. TIEMBLO, G. TEYSSEDRE et C. LAURENT (jan. 1997). « On the nature of the luminescence emitted by a polypropylene film after interaction with a cold plasma at low temperature ». In : *Journal of Applied Physics* 81.2, p. 937-943. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.364186.
- MAURICE, S. et al. (sept. 2012). « The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover : Science Objectives and Mast Unit Description ». In : *Space Science Reviews* 170.1-4, p. 95-166. ISSN : 0038-6308, 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-012-9912-2.
- MAURICE, S. et al. (2016). « ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars ». en. In : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31.4, p. 863-889. ISSN : 0267-9477, 1364-5544. DOI : 10.1039/C5JA00417A. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5JA00417A>.
- MAURICE, S. et al. (avr. 2021). « The SuperCam Instrument Suite on the Mars 2020 Rover : Science Objectives and Mast-Unit Description ». en. In : *Space Science Reviews* 217.3, p. 47. ISSN : 0038-6308, 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-021-00807-w.
- MAURICE, S. et al. (avr. 2022). « In situ recording of Mars soundscape ». en. In : *Nature*. ISSN : 0028-0836, 1476-4687. DOI : 10.1038/s41586-022-04679-0. URL : <https://www.nature.com/articles/s41586-022-04679-0>.
- MEGEVAND, V. et al. (2021). « Impact of UV Radiation on the Raman Signal of Cystine : Implications for the Detection of S-rich Organics on Mars ». In : *Astrobiology* 21.5, p. 566-574. DOI : 10.1089/ast.2020.2340.
- MELIKECHI, N. et al. (2014). « Correction for variable laser-target distances of laser-induced breakdown spectroscopy measurements with CHemCam using emission lines of Martian dust spectra ». In : *Spectrochimica Acta Part B ; Atomic Spectroscopy* 96. DOI : 10.1016/j.sab.2014.04.004.
- MESLIN, P.-Y., A. COUSIN et the SUPERCAM TEAM (in prep.). « Evidence for late perchlorate and sulfate salts deposition in Jezero Crater ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- MESLIN, P.-Y. et al. (sept. 2013). « Soil Diversity and Hydration as Observed by ChemCam at Gale Crater, Mars ». en. In : *Science* 341.6153, p. 1238670. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1238670.
- MESLIN, P.-Y. et al. (2016). « Calibration of the fluorine, chlorine and hydrogen content of apatites with the ChemCam LIBS instrument ». In.
- MEZZACAPPA, A. et al. (2016). « Application of distance correction to ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy measurements ». In : *Spectrochimica Acta Part B ; Atomic Spectroscopy* 120. DOI : 10.1016/j.sab.2016.03.009.
- MONTAGNAC, G., G. DROMART, P. BECK, F. MERCIER, B. REYNARD, A. COUSIN, S. MAURICE et R.C. WIENS (2018). « Spark plasma sintering preparation of reference targets for field spectroscopy on mMrs ». In : *Journal of Raman Spectroscopy*. DOI : 10.1002/jrs.5406.
- MOROS, J., M.M. ELFAHAM et J.J. LASERNA (2018). « Dual-Spectroscopy Platform for the surveillance of Mars mineralogy using a decision fusion architecture on simultaneous LIBS-Rama, data ». In : *Analytical Chemistry*. DOI : 10.1021/acs.analchem.7b04124.
- MORRIS, Richard V. et al. (juill. 2010). « Identification of Carbonate-Rich Outcrops on Mars by the Spirit Rover ». In : *Science* 329.5990, p. 421-424. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.1189667. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1189667>.
- MULTARI, R.A., L.E. FOSTER, D.A. CREMES et M.J. FERRIS (1996). « Effect of Sampling geometry on elemental emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy ». In : *Applied Spectroscopy* 50.12. DOI : 10.1366/0003702963904593.



- NACHON, M. et al. (2014). « Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 119.9, p. 1991-2016. ISSN : 2169-9100. DOI : <https://doi.org/10.1002/2013JE004588>.
- NARDECCHIA, A., A. de JUAN, V. MOTTO-ROS, C. FABRE et L. DUPONCHEL (2022a). « LIBS and Raman image fusion : An original approach based on the use of chemometric methodologies ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*. DOI : 10.1016/j.sab.2022.106571.
- NARDECCHIA, A., A. de JUAN, V. MOTTO-ROS, M. GAFT et L. DUPONCHEL (fév. 2022b). « Data fusion of LIBS and PIL hyperspectral imaging : Understanding the luminescence phenomenon of a complex mineral sample ». en. In : *Analytica Chimica Acta* 1192, p. 339368. ISSN : 00032670. DOI : 10.1016/j.aca.2021.339368. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267021011946>.
- NILES, Paul B., David C. CATLING, Gilles BERGER, Eric CHASSEFIÈRE, B.L. EHLMANN, Joseph R. MICHALSKI, Richard MORRIS, Steven W. RUFF et Brad SUTTER (jan. 2013). « Geochemistry of Carbonates on Mars : Implications for Climate History and Nature of Aqueous Environments ». en. In : *Space Science Reviews* 174.1-4, p. 301-328. ISSN : 0038-6308, 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-012-9940-y. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11214-012-9940-y>.
- NOVAKOVIC, B. (2008). « Senenmut : An Ancient Egyptian Astronomer ». In : URL : <http://arxiv.org/abs/0801.1331>.
- NUNEZ, J.I. (sub.). « Stratigraphy and Mineralogy of the Seitah formation on the floor of Jezero Crater, Mars as seen with Mastcam-Z ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- OLLILA, A., J G BLANK, R.C. WIENS, J. LASUE, H. E. NEWSOM, S.M. CLEGG, A. COUSIN et S. MAURICE (2011). « Preliminary results on the capabilities of the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) instrument to detect carbon on Mars ». In : p. 2395.
- PALOMBA, Ernesto, Angelo ZINZI, Edward A. CLOUTIS, Mario D'AMORE, Davide GRASSI et Alessandro MATURILLI (sept. 2009). « Evidence for Mg-rich carbonates on Mars from a 3.9 micrometer absorption feature ». en. In : *Icarus* 203.1, p. 58-65. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j.icarus.2009.04.013. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103509001845>.
- PAVLOV, A.K., A.V. BLINOV et A.N. KONSTANTINOV (2002). « Sterilization of Martian surface by cosmic radiation ». In : *Planetary and Space Science*. DOI : 10.1016/S0032-0633(01)00113-1.
- PAYRÉ, V. et al. (2017). « Alkali trace elements in Gale Crater, Mars, with ChemCam : Calibration update and geological implications ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*. DOI : 10.1002/2016JE005201.
- PELLETIER, M.J. (2003). « Quantitative analysis using Raman spectrometry ». In : *Applied Spectroscopy* 57.1.
- PELLOW-JARMAN, M.V., P.J. HENDRA et R.J. LEHNERT (1996). « The dependence of Raman signal intensity on particle size for crystal powders ». In : *Vibrational Spectroscopy*. DOI : 10.1016/0924-2031(96)00023-9.
- PETERS, R., J. PETERS, K.H. TEWS et W. BÄHR (1974). « A microfluorimetric study of translational diffusion in erythrocyte membranes ». In : *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 367.3, p. 282-294.
- PIERCY, J.D., J.C. BRIDGES et L.J. HICKS (juin 2022). « Carbonate dissolution and replacement by odinite and saponite in the Lafayette nakhlite : Part of the CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> cycle on Mars ? » In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 326, p. 97-118. ISSN : 00167037. DOI : 10.1016/j.gca.2022.02.003.
- POLLACK, J.B., J.F. KASTING, S.M. RICHARDSON et K. POLIAKOFF (1987). « The Case for a Wet, Warm Climate on Early Mars ». In : *Icarus* 71.

- POTIN, S., O. BRISSAUD, P. BECK, B. SCHMITT, Y. MAGNARD, J.-J. CORREIA, P. RABOU et L. JOCOU (2018). « SHADOW : a spectro-gonio radiometer for bidirectional reflectance studies of dark meteorites and terrestrial analogues : design, calibrations and performances on challenging surfaces ». In : *Applied Optics* 57. DOI : 10.1364/AO.57.008279.
- POULET, F. et al. (2022). « Modal mineralogy of Seitah unit in Jezero crater (Mars) retrieved from nonlinear unmixing analyses of IRS/SuperCam ». In : p. 2032.
- QUANTIN-NATAF, C. et al. (sub.). « The complex exhumation history of Jezero Crater Floor unit and implication for Mars Sample Return ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- RAMIREZ, Ramses M. et Robert A. CRADDOCK (avr. 2018). « The geological and climatological case for a warmer and wetter early Mars ». en. In : *Nature Geoscience* 11.4, p. 230-237. ISSN : 1752-0894, 1752-0908. DOI : 10.1038/s41561-018-0093-9. URL : <http://www.nature.com/articles/s41561-018-0093-9>.
- RAMMELKAMP, K. (2019). « Investigation of LIBS and Raman data analysis methods in the context of in-situ planetary exploration ». Thèse de doct.
- RAMMELKAMP, K., P B HANSEN et S KUBITZA (2019a). « Investigation of MgCl, MgF, CaCl and CaF emission in LIBS for the quantification of fluorine in Martian atmospheric conditions ». In : 2089, p. 2.
- RAMMELKAMP, K., S. SCHRÖDER, S. KUBOTZA, D.S. VOGT, S. FROHMANN, P.B. HANSEN, U. BÖTTGER, F. HANKE et H.-W. HÜBERS (2019b). « Low-level LIBS and Raman data fusion in the context of in situ Mars exploration ». In : *Journal of Raman spectroscopy*. DOI : 10.1002/jrs.5615.
- RAMMELKAMP, K. et al. (2021). « Clustering Supported Classification of ChemCam Data from Gale Crater, Mars ». In : 8.12. DOI : 10.1029/2021EA001903.
- RAPIN, W. et al. (2017a). « Quantification of water content by laser-induced breakdown spectroscopy on Mars ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 130. DOI : 10.1016/j.sab.2017.02.007.
- RAPIN, W. et al. (2017b). « Roughness effects on the hydrogen signal in laser-induced breakdown spectroscopy ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 137. DOI : 10.1016/j.sab.2017.09.003.
- RAZZELL HOLLIS, J., S. SHARMA, Abbey; W., R. BHARTIA, L. BEEGLE, M. FRIES, Hein; J.D., B. MONACELLI et A.D. NORDMAN (2022). « A Deep Ultraviolet Raman and Fluorescence Spectral Library of 51 Organic Compounds for the SHERLOC Instrument Onboard Mars 2020 ». In : *Astrobiology*. DOI : 10.1089/ast.2022.0023.
- RAZZELL-HOLLIS, J. et al. (2022). « The power of paired proximity observations : co-located data from SHERLOC and PIXL on Mars ». In : *Icarus* 387.
- RIVIDI, Nicolas, Mark van ZUILEN, Pascal PHILIPPOT, Bénédicte MÉNEZ, Gaston GODARD et Emmanuel POIDATZ (avr. 2010). « Calibration of Carbonate Composition Using Micro-Raman Analysis : Application to Planetary Surface Exploration ». en. In : *Astrobiology* 10.3, p. 293-309. ISSN : 1531-1074, 1557-8070. DOI : 10.1089/ast.2009.0388. URL : <http://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ast.2009.0388>.
- ROCARD, F. (2020). *Dernières nouvelles de Mars*. Sous la dir. de FLAMMARION.
- RODNYI, P.A., A.Kh. KHADRO, A.S. VOLOSHINOVSKII et G.B. STRYGANYUK (2007). « Europium Luminescence in Fluorite upon High-Energy Excitation ». In : *Condensed-Matter Spectroscopy*. DOI : 10.1134/S0030400X07100074.
- RODRIGUEZ-MANFREDI, J.A., M. de la TORRE JUAREZ et the MEDA TEAM (2021). « The Mars Environmental Dynamics Analyzer, MEDA. A Suite of Environmental Sensors for the Mars 2020 Mission ». In : *Space Science Reviews*. DOI : 10.1007/s11214-021-00816-9.

- ROMPPANEN, Sari, Heikki HÄKKÄNEN et Saara KASKI (mai 2021). « Laser-induced time-resolved luminescence in analysis of rare earth elements in apatite and calcite ». en. In : *Journal of Luminescence* 233, p. 117929. ISSN : 00222313. DOI : 10.1016/j.jlumin.2021.117929. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231321000454>.
- ROYER, C. et al. (revised). « Reflectance of Jezero crater floor : 1. Data processing and calibration of the Infrared Spectrometer (IRS) on SuperCam ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.
- RUFF, Steven W, Paul B NILES, Fabrizio ALFANO et Amanda B CLARKE (2014). « Evidence for a Noachian-aged ephemeral lake in Gusev crater, Mars ». en. In : p. 4.
- RUSSELL, Michael J., J. Keith INGHAM, Veysel ZEDEF, Derya MAKTAV, Filiz SUNAR, Allan J. HALL et Anthony E. FALLICK (sept. 1999). « Search for signs of ancient life on Mars : expectations from hydromagnesite microbialites, Salda Lake, Turkey ». In : *Journal of the Geological Society* 156.5, p. 869-888. ISSN : 0016-7649, 2041-479X. DOI : 10.1144/gsjgs.156.5.0869. URL : <http://jgs.lyellcollection.org/lookup/doi/10.1144/gsjgs.156.5.0869>.
- RUTHLEDGE, D.N. et D.J.-R. BOUVERESSE (2013). « Independent Components Analysis with the JADE algorithm ». In : *Trends in Analytical Chemistry* 50.
- SAAD, Rawad, Daniel L'HERMITE et Bruno BOUSQUET (nov. 2014). « Unexpected temporal evolution of atomic spectral lines of aluminum in a laser induced breakdown spectroscopy experiment ». en. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 101, p. 330-334. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2014.09.017. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854714002687> (visité le 14/09/2021).
- SAFARI, H., B.J. BALCOM et A. AFROUGH (2021). « Characterization of pore and grain size distributions in porous geological samples – An image processing workflow ». In : *Computers & Geosciences*.
- SAGAN, C., O.B. TOON et P.J. GIERASCH (1973). « Climate change on Mars ». In : *Science* 181. DOI : 10.1126/science.181.4104.1045.
- SALDI, Giuseppe D., Damien DAVAL, Hua GUO, François GUYOT, Sylvain BERNARD, Corentin LE GUILLOU, James A. DAVIS et Kevin G. KNAUSS (nov. 2015). « Mineralogical evolution of Fe–Si-rich layers at the olivine-water interface during carbonation reactions ». In : *American Mineralogist* 100.11-12, p. 2655-2669. DOI : 10.2138/am-2015-5340.
- SALLÉ, Béatrice, David A. CREMERS, Sylvestre MAURICE et R.C. WIENS (avr. 2005). « Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications : Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples ». en. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 60.4, p. 479-490. ISSN : 05848547. DOI : 10.1016/j.sab.2005.02.009. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854705000273>.
- SALVATORE, M.R., T.A. GOUDGE, M.S. BRAMBLE, C.S. EDWARDS, J.L. BANDFIELD, E.S. AMADOR, J.F. MUSTARD et P.R. CHRISTENSEN (fév. 2018). « Bulk mineralogy of the NE Syrtis and Jezero crater regions of Mars derived through thermal infrared spectral analyses ». In : *Icarus* 301, p. 76-96. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j.icarus.2017.09.019. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103517302944>.
- SCHELLER, E.L. et al. (2021). « Formation of Magnesium Carbonates on Earth and Implications for Mars ». In : *Journal of Geophysical Research*, p. 32.
- SCHELLER, E.L. et al. (2022). « Aqueous alteration processes in Jezero Crater, Mars – implications for organic geochemistry ». In : *Science*. DOI : 10.1126/science.abo5204.
- SCHRÖDER, S., K. RAMMELKAMP, D.S. VOGT, O. GASNAULT et H.-W. HÜBERS (juin 2019). « Contribution of a martian atmosphere to laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) data and testing its emission characteristics for normalization applications ». In : *Icarus* 325, p. 1-15. ISSN : 00191035.

- DOI : 10.1016/j.icarus.2019.02.017. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103518307760>.
- SENGUPTA, Ritwika, Nicholas J. TOSCA et Stuart A. ROBINSON (fév. 2020). « Geochemical controls on the elemental composition of siderite : Implications for palaeo-environmental reconstructions ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 271, p. 1-15. ISSN : 00167037. DOI : 10.1016/j.gca.2019.12.010.
- SHAHEEN, R., A. ABRAMIAN, J. HORN, G. DOMINGUEZ, R. SULLIVAN et Mark H. THIEMENS (nov. 2010). « Detection of oxygen isotopic anomaly in terrestrial atmospheric carbonates and its implications to Mars ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107.47, p. 20213-20218. ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : 10.1073/pnas.1014399107. URL : <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1014399107>.
- SHAHEEN, R., P.B. NILES, K. CHONG, Catherine M. CORRIGAN et Mark H. THIEMENS (jan. 2015). « Carbonate formation events in ALH 84001 trace the evolution of the Martian atmosphere ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.2, p. 336-341. ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : 10.1073/pnas.1315615112.
- SHARMA, S. et al. (sub.). « Mapping organic-mineral associations in Jezero crater : Implications for Martian Organic Geochemistry ». In : *Nature*.
- SHARMA, S.K., S Michael ANGEL, Manash GHOSH, Hugh W HUBBLE et Paul G LUCEY (2002). « Remote Pulsed Laser Raman Spectroscopy System for Mineral Analysis on Planetary Surfaces to 66 Meters ». en. In : p. 7.
- SHARMA, S.K. et Miles J. EGAN (2019). « Raman Spectroscopy : Theory and Laboratory Spectra of Geologic Materials ». In : *Remote Compositional Analysis : Techniques for Understanding Spectroscopy, Mineralogy, and Geochemistry of Planetary Surfaces*. Sous la dir. de J.L. BISHOP, James F. BELL III et Jeffrey E.Editors MOERSCH. Cambridge Planetary Science. Cambridge University Press, p. 120-146. DOI : 10.1017/9781316888872.008.
- SHARMA, S.K., A K MISRA, P G LUCEY, S M ANGEL et C P MCKAY (2006). « Remote Pulsed Raman Spectroscopy of Inorganic and Organic Materials to a Radial Distance of 100 Meters ». en. In : p. 6.
- SHARMA, S.K., A.K. MISRA, P.G. LUCEY, R.C. WIENS et S.M. CLEGG (déc. 2007). « Combined remote LIBS and Raman spectroscopy at 8.6m of sulfur-containing minerals, and minerals coated with hematite or covered with basaltic dust ». In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 68, p. 1036-1045. ISSN : 13861425. DOI : 10.1016/j.saa.2007.06.046. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142507004325>.
- SHARMA, S.K., Anupam K. MISRA, Paul G. LUCEY et Rachel C.F. LENTZ (août 2009). « A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532nm laser excitation ». en. In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 73.3, p. 468-476. ISSN : 13861425. DOI : 10.1016/j.saa.2008.08.005. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142508004514>.
- SHKOLYAR, S., E. LALLA, M. KONSTANTINDIS, K. COTE, M.G. DALY et A STEELE (2021). « Detecting Ce<sup>3+</sup> as a biosignature mimicker using UV time-resolved laser-induced fluorescence and Raman spectroscopy : Implications for planetary missions ». In : *Icarus*. DOI : 10.1016/j.icarus.2020.114093.
- SHLIMAK, I., A. BUTENKO, E. KOGEN et M. KAVEH (2019). « Irradiation-induced broadening of the Raman spectra in monolayer graphene ». In : *Journal of Applied Physics*. DOI : 10.1063/1.5111354.
- SIMON, J. et al. (revised). « Samples Collected from the Floor of Jezero Crater with the Mars 2020 Perseverance Rover ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*.

- SINGH, Vartika S., C. P. JOSHI, S. V. MOHARIL, P. L. MUTHAL et S. M. DHOPTÉ (2015). « Modification of luminescence spectra of CaF<sub>2</sub> : Eu<sup>2+</sup> ». In : *Luminescence* 30.7, p. 1101-1105. ISSN : 1522-7243. DOI : <https://doi.org/10.1002/bio.2865>.
- SOBRON, P., G. LOPEZ-REYES, A. SANSANO, J.A. MANRIQUE et F. RULL (2014). « Data fusion in planetary LIBS+Raman spectroscopy ». In : *45th Lunar and Planetary Science Conference 2875*.
- SOFFEN, G.A. (1976). « Scientific results of the Viking missions ». In : *Science*. DOI : 10.1126/science.194.4271.1274.
- SONG, L., E.J. HENNINK, I.T. YOUNG et H.J. TANKE (1995). « Photobleaching Kinetics of Fluorescein in Quantitative Fluorescence Microscopy ». In : *Biophysical Journal* 68.6, p. 2588-2600. ISSN : 00063495. DOI : 10.1016/S0006-3495(95)80442-X.
- SQUYRES, S W et al. (2004). « The Spirit Rover's Athena Science Investigation at Gusev Crater, Mars ». In : 305, p. 7.
- STACK, K.M. et al. (déc. 2020). « Photogeologic Map of the Perseverance Rover Field Site in Jezero Crater Constructed by the Mars 2020 Science Team ». en. In : *Space Science Reviews* 216.8, p. 127. DOI : 10.1007/s11214-020-00739-x.
- STARMER, J. (2018). *StatQuest : Random Forests*. URL : [https://www.youtube.com/watch?v=J4Wdy0Wc\\_xQ](https://www.youtube.com/watch?v=J4Wdy0Wc_xQ) (visité le 2020).
- STROBL, C., Anne-Laure BOULESTEIX, Achim ZEILEIS et Torsten HOTHORN (déc. 2007). « Bias in random forest variable importance measures : Illustrations, sources and a solution ». en. In : *BMC Bioinformatics* 8.1, p. 25. DOI : 10.1186/1471-2105-8-25.
- SUN, V.Z. et al. (sub.). « Overview and Results from the Mars 2020 Perseverance Rover's First Science Campaign on the Jezero Crater Floor ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*. DOI : 10.1029/2022JE007440.
- SUTTER, B. et al. (mars 2012). « The detection of carbonate in the martian soil at the Phoenix Landing site : A laboratory investigation and comparison with the Thermal and Evolved Gas Analyzer (TEGA) data ». In : *Icarus* 218.1, p. 290-296. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j.icarus.2011.12.002.
- SUTTER, B. et al. (déc. 2017). « Evolved gas analyses of sedimentary rocks and eolian sediment in Gale Crater, Mars : Results of the Curiosity rover's sample analysis at Mars instrument from Yellowknife Bay to the Namib Dune : SAM-Evolved Gas Analysis at Gale Crater ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 122.12, p. 2574-2609. ISSN : 21699097. DOI : 10.1002/2016JE005225.
- TAKADA, M., A. TANI et A. SHIMADA (2006). « Preliminary study of the application of natural olivine in Cenozoic dating ». In : *Radiation Measurements*. DOI : 10.1016/j.radmeas.2006.05.024.
- TANG, H., T. ZHANG, X. YANG et H. LI (2015). « Classification of different types of slag samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with random forest based on variable importance (VIRF) ». In : *Analytical Methods*. DOI : 10.1039/c5ay02208h.
- TARNAS, J. D. et al. (nov. 2021). « Characteristics, Origins, and Biosignature Preservation Potential of Carbonate-Bearing Rocks Within and Outside of Jezero Crater ». en. In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 126.11. ISSN : 2169-9097, 2169-9100. DOI : 10.1029/2021JE006898.
- TEYSSÉDRE, G, P TIEMBLO, F MASSINES et C LAURENT (déc. 1996). « On the UV contribution to plasma-induced luminescence of polypropylene ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 29.12, p. 3137-3146. ISSN : 0022-3727, 1361-6463. DOI : 10.1088/0022-3727/29/12/031.
- THOMAS, P., P. SREEKANTH et K.E. ABRAHAM (2015). « Nanosecond and ultrafast optical power limiting in luminescent Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal nanomorphotype ». In : *Journal of Applied Physics*. DOI : 10.1063/1.4906852.
- THOMAS-KEPRTA, K.L., S.J. CLEMETT, D.S. MCKAY, E.K. GIBSON et S.J. WENTWORTH (nov. 2009). « Origins of magnetite nanocrystals in Martian meteorite ALH84001 ». In : *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta* 73.21, p. 6631-6677. ISSN : 00167037. DOI : 10.1016/j.gca.2009.05.064. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703709003809>.
- THORPE, M T et al. (2021). « The mineralogy and sedimentary history of the Glen Torridon Region, Gale Crater, Mars ». In : p. 1519.
- TICE, M. et al. (2022). « Alteration History of Seitah Formation Rocks Inferred by PIXL X-ray Fluorescence, X-ray Diffraction and Multispectral Imaging on Mars ». In : *Science Advances*.
- TOFFOLO, M.B., G. RICCI, L. CANEVE et I. KAPLAN-ASHIRI (2019). « Luminescence reveals variations in local structural order of calcium carbonate polymorphs formed by different mechanisms ». In : *Scientific Reports*. DOI : 10.1038/s41598-019-52587-7.
- TOMKINSON, Tim, Martin R. LEE, Darren F. MARK et Caroline L. SMITH (déc. 2013). « Sequestration of Martian CO<sub>2</sub> by mineral carbonation ». In : *Nature Communications* 4.1, p. 2662. ISSN : 2041-1723. DOI : 10.1038/ncomms3662.
- TREIMAN, Allan H. (août 2021). « Uninhabitable and Potentially Habitable Environments on Mars : Evidence from Meteorite ALH 84001 ». In : *Astrobiology* 21.8, p. 940-953. DOI : 10.1089/ast.2020.2306. URL : <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ast.2020.2306>.
- TURNER, S.M.R, S.P. SCHWENZER, J.C. BRIDGES, B. SUTTER, M.T. THORPE, E.B. RAMPE et A.C. MCADAM (2022). « Carbonate formation in Glen Torridon, Gale Crater, Mars ». In : p. 2167. URL : <https://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2022/pdf/2167.pdf>.
- UDRY, A. et al. (2022). « A Mars2020 Perseverance SuperCam Perspective on the Igneous Nature of the Maaz formation at Jezero crater and link with Seitah, Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets*. DOI : 10.1029/2022JE007440.
- VALLEY, John W., John M. EILER, Colin M. GRAHAM, Everett K. GIBSON, Christopher S. ROMANEK et Edward M. STOLPER (mars 1997). « Low-Temperature Carbonate Concretions in the Martian Meteorite ALH84001 : Evidence from Stable Isotopes and Mineralogy ». In : *Science* 275.5306, p. 1633-1638. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. DOI : 10.1126/science.275.5306.1633. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.275.5306.1633>.
- VELTRI, S., M. BARBERIO, C. LIBERATORE, M. SCISCIO, A. LARAMÉE, L. PALUMBO, F. LEGARÉ et P. ANTICI (jan. 2017). « Laser stimulated plasma-induced luminescence for on-air material analysis ». In : *Applied Physics Letters* 110.2, p. 021114. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : 10.1063/1.4973467.
- VENERANDA, M., J. SAIZ, A. SANZ-ARRANZ, J.A. MANRIQUE, G. LOPEZ-REYES, J. MEDINA, H. DYPVIK, S.C. WERNER et F. RULL (2019). « Planetary Terrestrial Analogues Library (PTAL) project : Raman data overview ». In : *Journal of Raman spectroscopy*.
- VENERANDA, M. et al. (sub.). « Developing tailored data combination strategies to optimize the SuperCam classification of carbonate phases on Mars ». In : *Analytica Chimica Acta*.
- VIENNET, J.-C. et al. (juill. 2020). « Tardi-magmatic precipitation of Martian Fe/Mg-rich clay minerals via igneous differentiation ». en. In : *Geochemical Perspectives Letters*, p. 47-52. ISSN : 24103403. DOI : 10.7185/geochemlet.2023. URL : <http://www.geochemicalperspectivesletters.org/article2023>.
- VIVIANO-BECK, Christina E. et al. (juin 2014). « Revised CRISM spectral parameters and summary products based on the currently detected mineral diversity on Mars ». en. In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 119.6, p. 1403-1431. ISSN : 2169-9097, 2169-9100. DOI : 10.1002/2014JE004627. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2014JE004627>.
- VOGT, D.S., K. RAMMELKAMP, S. SCHRÖDER et H.W. HÜBERS (mars 2018). « Molecular emission in laser-induced breakdown spectroscopy : An investigation of its suitability for chlorine quantification on Mars ». In : *Icarus* 302, p. 470-482. ISSN : 00191035. DOI : 10.1016/j.icarus.2017.12.006.

- VOGT, D.S., S. SCHRÖDER, K. RAMMELKAMP, P.B. HANSEN, S. KUBITZA et H.-W. HÜBERS (jan. 2020). « CaCl and CaF emission in LIBS under simulated martian conditions ». en. In : *Icarus* 335, p. 113393. ISSN : 00191035.
- VOITOVICH, A.P. et al. (2018). « Luminescent properties of radiation induced defects in sodium and magnesium fluorides nanocrystals ». In : *Journal of Luminescence*. DOI : 10.1016/j.jlumin.2018.04.030.
- WANG, A., Y. YAN, J. HOUGHTON, B. JOLLIFF, A. JACKSON, N. STURCHIO, M. SMITH et K. OLSEN (2022). « Martian carbonates generated by atmosphere-surface interaction ». In : p. 1116.
- WANG, B., Y. YINGTIAN, I. PIGNATELLI, S. GAURAV et M. BAUCHY (2015). « Nature of radiation-induced defects in quartz ». In : *The Journal of Chemical Physics* 143.2. DOI : 10.1063/1.4926527.
- WARREN, P.H. (1998). « Petrologic evidence for low-temperature, possibly flood evaporitic origin of carbonates in the ALH84001 meteorite ». en. In.
- WATTERS, T.R., P.J. MCGOVERN et R.P. III IRWIN (2007). « Hemispheres Apart : The Crustal Dichotomy on Mars ». In : *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* DOI : 10.1146/annurev.earth.35.031306.140220.
- WEISS, J. (1943). « Fluorescence of organic molecules ». In : *Nature* 152.
- WEN, Sy-Bor, Xianglei MAO, Ralph GREIF et Richard E. RUSSO (jan. 2007). « Laser ablation induced vapor plume expansion into a background gas. II. Experimental analysis ». en. In : *Journal of Applied Physics* 101.2, p. 023115. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.2431085. URL : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2431085>.
- WERNER, S.C. (2006). « Volcanic Activity on Mars ». In : URL : [https://refubium.fu-berlin.de/bitstream/handle/fub188/11507/16\\_W\\_chap15.pdf?sequence=17&isAllowed=y](https://refubium.fu-berlin.de/bitstream/handle/fub188/11507/16_W_chap15.pdf?sequence=17&isAllowed=y).
- WHITBECK, M.R. (1981). « Second derivative infrared spectroscopy ». In : *Applied Spectroscopy*.
- WIENS, R.C., Raymond E. ARVIDSON, David A. CREMERS, Monty J. FERRIS, James D. BLACIC, Frank P. SEELOS et Kim S. DEAL (nov. 2002). « Combined remote mineralogical and elemental identification from rovers : Field and laboratory tests using reflectance and laser-induced breakdown spectroscopy : identification using reflectance and LIBS ». en. In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 107.E11, FIDO 3–1–FIDO 3-14. ISSN : 01480227. DOI : 10.1029/2000JE001439. URL : <http://doi.wiley.com/10.1029/2000JE001439>.
- WIENS, R.C., Shiv K. SHARMA, Justin THOMPSON, Anupam MISRA et Paul G. LUCEY (août 2005). « Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances ». en. In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61.10, p. 2324-2334. ISSN : 13861425. DOI : 10.1016/j.saa.2005.02.031. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142505000806>.
- WIENS, R.C. et al. (sept. 2012). « The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover : Body Unit and Combined System Tests ». In : *Space Science Reviews* 170.1-4, p. 167-227. ISSN : 0038-6308, 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-012-9902-4.
- WIENS, R.C. et al. (2021a). « Improving ChemCam LIBS long-distance elemental compositions using empirical abundance trends ». In : *Spectrochimica Acta Part B ; Atomic Spectroscopy* 182, p. 106247. DOI : 10.1016/j.sab.2021.106247.
- WIENS, R.C. et al. (fév. 2021b). « The SuperCam Instrument Suite on the NASA Mars 2020 Rover : Body Unit and Combined System Tests ». en. In : *Space Science Reviews* 217.1, p. 4. ISSN : 0038-6308, 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-020-00777-5. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11214-020-00777-5>.
- WIENS, R.C. et al. (2022). « Compositionally and density stratified igneous terrain in Jezero crater, Mars ». In : *Science Advances*. DOI : 10.1126/sciadv.abo3399.

- WRAY, James J., Scott L. MURCHIE, J.L. BISHOP, B.L. EHLMANN, Ralph E. MILLIKEN, Mary Beth WILHELM, Kimberly D. SEELOS et Matthew CHOJNACKI (avr. 2016). « Orbital evidence for more widespread carbonate-bearing rocks on Mars : More Widespread Carbonate Rocks on Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 121.4, p. 652-677. ISSN : 21699097. DOI : 10.1002/2015JE004972.
- WU, Ming, Mark RAY, K Hang FUNG, Mark W RUCKMAN, David HARDER et Arthur J Sedlacek III (2000). « Stand-off Detection of Chemicals by UV Raman Spectroscopy ». en. In : p. 7.
- WÜSTNER, D., T. CHRISTENSEN et D. SAGE (2014). « Photobleaching Kinetics and Time-Integrated Emission of Fluorescence Probes in Cellular Membranes ». In : *Molecules* 19.8, p. 11096-11130. ISSN : 1420-3049. DOI : 10.3390/molecules190811096.
- YANG, F. et al. (2022). « Laser-induced breakdown spectroscopy combined with convolutional neural network : a promising methodology for geochemical samples identification in Tianwen-1 Mars mission ». In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 192. DOI : 10.1016/j.sab.2022.106417.
- ZASTROW, Allison M. et Timothy D. GLOTCH (mai 2021). « Distinct Carbonate Lithologies in Jezero Crater, Mars ». In : *Geophysical Research Letters* 48.9. ISSN : 0094-8276, 1944-8007. DOI : 10.1029/2020GL092365. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2020GL092365>.
- ZEYEN, Nina et al. (mai 2019). « Fe-bearing phases in modern lacustrine microbialites from Mexico ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 253, p. 201-230. ISSN : 00167037. DOI : 10.1016/j.gca.2019.03.021.
- ZEYEN, Nina et al. (2021). « Integrative analysis of the mineralogical and chemical composition of modern microbialites from ten Mexican lakes : What do we learn about their formation ? » en. In : p. 140.
- ZHANG, H., Z. YUAN, J. ZHOU, Y. DONG J. ans Wei et Q. LOU (2018). « Laser-induced fluorescence of fused silica irradiated by ArF excimer laser ». In : *Journal of Applied Physics* 110. DOI : 10.1063/1.3608163.
- ZHANG, Jialei et al. (2018). « Structure and luminescence properties of  $\text{La}_6\text{Ba}_4(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2:\text{Dy}^{3+}$  phosphor with apatite structure ». In : *RSC Advances* 8.68, p. 38883-38890. ISSN : 2046-2069. DOI : 10.1039/C8RA08324J. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8RA08324J>.
- ZHAO, M., M. MARKIEWICZ-KESZYCKA, R.J. BEATTIE, M.P. CASADO-GAVALDA, X. CAMA-MONCUNILL, C.P. O'DONNELL, P.J. CULLEN et C. SULLIVAN (2020). « Quantification of calcium in infant formula using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Fourier transform mid-infrared (FT-IR) and Raman spectroscopy combined with chemometrics including data fusion ». In : *Food Chemistry* 320. DOI : 10.1016/j.foodchem.2020.126639.





## **Analyses spectroscopiques multi-techniques avec SuperCam, Mars 2020 – Application à l'étude des carbonates**

**Résumé :** Dans le cadre de la mission Mars 2020 (NASA), l'instrument SuperCam permet la caractérisation de cibles géologiques à plusieurs mètres de distance autour du *rover*, notamment *via* des techniques de spectroscopie basées sur l'utilisation d'impulsions laser – LIBS, Raman, luminescence – et de la spectroscopie de réflectance du rayonnement solaire dans les domaines visible et infrarouge (VISIR). Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire traitent de l'intérêt de combiner ces différentes techniques pour renforcer les interprétations géologiques, en particulier pour la caractérisation des carbonates. Pour cela, nous cherchons à approfondir la compréhension des processus physiques mis en jeu, des données spectrales, et des outils numériques qui permettent d'en extraire l'information. Nous avons mis en place un nouveau banc de test, pour tirer parti de la résolution temporelle dans le cadre des spectroscopies LIBS, Raman et de luminescence, en conditions atmosphériques martiennes. À travers l'étude de la luminescence induite par plasma, et de sa faisabilité sur Mars, nous avons exploré la diversité des émissions associées au plasma d'ablation, les régimes d'excitation, et l'influence des conditions atmosphériques. En revanche, l'analyse du fond continu détecté dans les spectres Raman reste à approfondir. Par ailleurs, nous avons assemblé une base de données LIBS - Raman - VISIR pour explorer différentes stratégies d'analyse de données mono- ou multi-techniques. Notre approche numérique, basée sur des forêts aléatoires, a mis à jour des biais liés à la base de données d'apprentissage ou à l'algorithme, mais surtout des situations dans lesquelles la fusion de données permet de renforcer les performances de classification et de révéler des corrélations entre les variables des différentes techniques. Nous avons ensuite appliqué les leçons tirées de ces études aux analyses effectuées sur Mars avec SuperCam. En particulier, nous avons identifié plusieurs phases de carbonates dans le cratère Jezero, montrant l'efficacité de la synergie des techniques spectroscopiques de SuperCam pour cette étude, et permettant de tracer de multiples épisodes d'altération aqueuse dans le cratère.

**Mots-clés :** Spectroscopie, Mars, LIBS, Raman, fusion de données, carbonates

---

### **Multi-technique spectroscopic analyses with SuperCam, Mars 2020 – Application to carbonates**

**Abstract:** The SuperCam instrument, onboard the Perseverance rover, enables the characterization of rocks on the surface of Mars, at a distance of several meters from the rover, *via* laser-based spectroscopy techniques – LIBS, Raman and luminescence – and using the reflectance of sunlight in the visible and infrared ranges (VISIR). We study the combination of these spectroscopy techniques, to optimize the acquisition and processing of multi-technique data and ultimately reinforce the geological interpretation derived from the spectra, with a specific focus on the characterization of carbonates. To do so, we developed a new laboratory setup, to study time-resolved LIBS, Raman and luminescence spectroscopy. Through the study of plasma-induced luminescence, and its applicability on Mars, we investigated the diversity of emissions associated to the ablation plasma, the excitation regimes and the influence of atmospheric conditions. However, the continuum signal in Raman spectra remains hard to interpret. In parallel, we studied numerical strategies for multi-technique data analysis. We assembled a LIBS - Raman - VISIR database on natural rock samples, and used it to train supervised classification models based on random forests. Studying different models, we identified risks and biases related to the database or the algorithm itself, but also cases where low-level data fusion improves the classification performances and reveals correlations throughout the multi-technique data. Finally, the lessons learned from these studies have been applied to Mars data. In particular, we developed a specific strategy to identify and characterize carbonates based on SuperCam LIBS, Raman and VISIR data. We thus showed the strength of the synergy of SuperCam investigation techniques, and identified several carbonate phases in Jezero crater, which record multiple alteration episodes.

**Keywords:** Spectroscopy, Mars, LIBS, Raman, data fusion, carbonates

---

**Unité de recherche**

CELIA, UMR 5107 – Université de Bordeaux, CEA, CNRS