



**HAL**  
open science

# Caractérisation de la composition de la matière réfractaire des particules de poussières de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko

Inès Sansberro

► **To cite this version:**

Inès Sansberro. Caractérisation de la composition de la matière réfractaire des particules de poussières de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Planète et Univers [physics]. Université Paris-Est Créteil Val de Marne (UPEC), 2023. Français. NNT : . tel-04465854

**HAL Id: tel-04465854**

**<https://theses.hal.science/tel-04465854v1>**

Submitted on 19 Feb 2024

**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.

Copyright



## Caractérisation de la composition de la matière réfractaire des particules de poussières de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko

Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Est Créteil (UPEC)

École Doctorale n°531 : Sciences, Ingénierie et Environnement – SIE

Domaine Scientifique : 3 - Département Sciences de la terre et de l'univers, espace

Thèse préparée

au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) – UMR CNRS 7583,  
sous la direction de **Nicolas FRAY**, titre du directeur ou de la directrice de thèse,  
et la co-direction de **Hervé COTTIN**, titre du co-directeur ou de la co-directrice de thèse,

Thèse soutenue à l'Université de Paris-Est Créteil, le 13 décembre 2023, par

**Inès SANSBERRO**

### Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative :

**Dominique BOCKELEE-MORVAN**  
**Alicja DOMARACKA**  
**Laurent REMUSAT**  
**Véronique VUITTON**  
**Karine DEMYK**

Directrice de recherche, LESIA  
Chargée de recherche, CIMAP  
Directeur de recherche, IMPMC  
Directrice de recherche, IPAG  
Directrice de recherche, IRAP

Présidente  
Rapporteuse  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examinatrice

## Remerciements

*Les voilà enfin, ces tant attendus remerciements de thèse!!! Honnêtement, je pensais que jamais je n'arriverais à les écrire... Préparez-vous, il y a de la lecture... ! (D'où la police un peu rikiki...)*

La toute première personne que j'aimerais profondément remercier, c'est évidemment **Hervé Cottin**. C'est grâce à toi que cette aventure scientifique (et cométoirement humaine !) a pu exister, et m'arriver. D'abord lors de ma première année de licence, en tant que prof d'astro, tu m'as fait découvrir que j'aimais les étoiles et le vide sidéral qui nous enveloppe, au-delà de l'horizon céleste. En octobre 2016, alors en L2, j'assiste grâce à toi à ma première rencontre avec la comète 67P-Churyumov-Gerasimenko, au cours d'une mini conf que tu animais à laquelle j'ai eu le culot de m'endormir !! Si j'avais su que 7 ans après, ma thèse porterait dessus... J'aurais peut-être gardé les yeux ouverts !!! Fascinée par l'exobiologie, en L3, tu m'accordes un entretien pour un stage de fin d'étude. Malgré ma demande tardive, tu acceptes de me prendre en stage pour travailler sur les données ROSINA. En M2, rebelote, me voilà de nouveau dans tes pattes... Cette fois-ci je m'y étais prise à l'avance ! Sauf que... Oups... On est en 2020, et donc stage à distance imposé. En plein confinement nos réunions hebdomadaires m'ont été d'un grand soutien. Après l'échec de demande de bourse pour la thèse, tu m'as là encore soutenue et rassurée. Et puis, tapis dans l'ombre de ce refus, tu surgis quelques mois plus tard pour m'annoncer que je peux finalement faire cette thèse! *\*Exemple concret de la magie de Hervé Cottin, le redoutable chevalier diplomate de l'exobiologie (et de l'UPEC)\**. C'est ainsi que le 1<sup>er</sup> décembre 2020, j'entamais cette nouvelle aventure avec toi et Nicolas. Pendant ces 3 années et même avant, tu as toujours su exprimer les choses avec bienveillance, calme et clarté. Je t'ai admiré sur les bancs de la fac, de la licence au doctorat, pour toutes les qualités humaines que tu transmets, et pour la pédagogie avec laquelle tu partages tes idées et connaissances. Merci infiniment Hervé de m'avoir épaulée, enseignée, motivée, mais surtout, merci d'avoir cru en moi et en mes capacités, quand je ne les voyais pas moi-même. Merci de m'avoir donné la chance de rencontrer Tchouri et sa multitude de poussières. La deuxième personne que je souhaite vivement remercier, c'est **Nicolas Fray**. J'aimerais te remercier pour ton enseignement cométoirement... de physicien ! Pas toujours évident de suivre ce qu'il se passe dans ton cerveau... Il m'a parfois fallu plusieurs itérations ! J'ai beaucoup apprécié travaillé avec toi, ta rigueur et ta minutie m'ont beaucoup apporté (parfois, quelques nœuds à la tête, sous-couvert de bouffées de pression). Ce fut un très bon exercice pour repousser mes capacités cognitives (et ma réflexivité). Merci pour le temps que tu as pris pour m'expliquer les bases (et pour me rappeler que ce n'est « qu'une règle de trois »... Aïe !), pour les moments d'échanges sur les données et pour la confiance que tu m'as accordé. Hervé, Nicolas, je suis ravie d'avoir travaillé à vos côtés pendant cette thèse, merci pour votre encadrement magnanime, rigoureux et impliqué !

Un grand merci à l'équipe COSIMA, grâce à qui j'ai pu réaliser cette thèse. **Martin Hilchenbach, John Paquette**, et tout particulièrement **Cécile Engrand, Donia Balkouti, Christelle Briois** et **Anaïs Bradyn**, merci pour votre expertise sur COSIMA, sur son historique et ses spécificités instrumentales. Merci pour toutes ces réunions et discussions enrichissantes.

Merci aussi à vous, membres du jury, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux (et de lire ce pavé de 400 pages... !), ce jour du 13 décembre, dans un amphithéâtre capricieux, situé dans ce labyrinthe qu'est l'université de Créteil. **Alicja Domaracka** et **Laurent Rémusat**, merci pour vos retours détaillés, bienveillants et encourageants. Merci à vous deux, et merci aussi à vous **Karine Demyk, Véronique Vuitton**, et **Dominique Bockelée-Morvan** pour l'échange scientifique rythmé de ce jour de décembre 2023. Les mots de votre rapport m'ont particulièrement touchée.

Merci à vous aussi **Noureddine Bousserhine** d'avoir supervisé mon comité de suivi de thèse, et pour votre gentillesse !

Si vous lisez ma thèse (bon courage à vous !), vous allez forcément tomber sur quelques analyses statistiques, notamment des PCA (ce sont les figures avec des cercles et parfois un chameau...). Pour comprendre et apprendre à s'en servir, je vous recommande vivement les enseignements d'**Adriana Coman** ! Merci Adriana pour tes agréables enseignements, ton sourire et ta bonne humeur communicative. Déjà en prof je te trouvais cool, mais encore bien plus après ! J'ai adoré discuter avec toi du Japon, et tes conseils m'ont beaucoup servi (sauf peut-être pour le thé matcha...). Merci à toi aussi **Richard Valorso**, pour le code R de traitement de données que tu as pondu en 2-3 mouvements, sur un fond musical très appréciable ! (tu m'en veux si je te dis que finalement je ne l'ai pas utilisé...? En fait je t'explique, c'est une histoire de clochettes avec Tom Nook...). Merci aussi pour les jolies décorations florales qui ornent désormais le bureau des doctorant(e)s au GPCOS !

En parlant du GPCOS... Le Groupe de Physico-Chimie Organique Spatial au LISA, dans lequel j'ai réalisé mes travaux de thèse. Mais comme l'a si bien souligné Antoine, peut-être que le nom du groupe pourrait maintenant également mentionner la « matière minérale » (t'en penses quoi Fabien ?!). Merci à tous ceux que j'ai vu passer, et ceux qui m'ont vu passer (**Marie-Claire Gazeau, Yves Benilan, Antoine Jolly, François Raulin et Olivia Venot**) dans les couloirs, aux réunions, aux repas de Noël, à la galette, ou juste de passage dans notre « bureau de la bouffe ». Vous avez contribué à la bonne humeur professionnelle dans laquelle j'ai évolué et travaillé, merci.

*Ceux du GPCOS que j'ai pas encore mentionné don't worry, les mentions spéciales arrivent !*

D'abord, **Clara Azémard**, à la fois dino, aventurière, chanteuse, médiatrice, et scientifique, tu m'impressionnes par ta cadence (et ta vitesse de marche aussi) ! Merci pour tes conseils humains et scientifiques, pour l'aventure Pint Of Science, mon CSIT, et pour l'orga de mon pot de thèse !! Merci également au meilleur MJ, geek inconditionnel, chasseur de fossiles et de cristaux, conteur d'anecdotes ruineuses d'enfance, et fils de la cité (de la campagne, 77 dans les veines), j'ai nommé **Fabien Stalport**. Merci pour tout le soutien que tu m'as apporté, pour le partage de ton expérience et pour les rires liés à nos ressemblances (parfois troublantes). J'ai rencontré beaucoup de monde pendant cette thèse, et tu fais partie de ces personnes que j'estime tout particulièrement. Par contre Fabien... « wesh » on l'écrit comme ça, pas « ouaich », ça fait un peu boomer sinon... **Sophie** si tu passes par-là, merci à toi aussi ! Merci à **Benjamin Fleury** et **Déborah Bardet**, vous avez un peu été mes mentors postdoc ! *L'avenir des jeunes scientifiques*, on pourrait en faire une thèse ! Merci pour vos témoignages et vos conseils pendant les pauses café, et les temps du midi ! Merci Benjamin pour cette jolie Calathéa rose, promis j'en prendrai grand soin ! Et j'ai entendu dire que ça parlait (voire chantait) un peu trop fort parfois dans le bureau d'à côté... Trop bizarre, moi j'entendais rien ?!

*Parlons maintenant des personnes avec qui j'ai vécu une expérience de thésarde à peu près en même temps !*

À tous les doctorants que j'ai rencontré, en conf et/ou au RED'22 (Le Teiiiich), une même tâche nous « lit » : la bibliographie. Mention spéciale aux beauteich des EJC'22 : **Sarah Joiret, Simon Gouzy, Pauline Lévêque** et **Coline Serra**. Visio et documents partagés ont rythmé nos échanges, le tout soupoudré de quelques rires de craquage. Je souhaite à tout le monde d'organiser des événements avec une équipe si impliquée. J'ai notamment adoré organiser l'achat des madeleines bijou avec vous (même si j'aurais préféré une fontaine de homards... dommage). Sans oublier *l'exotaupologie* : une expérience mémorable. La science est beaucoup plus fun avec des humains comme vous, merci ! Docteure **Alexandra Perron**, un coup de cœur scientifique et humain ! Tu m'as soutenue et encouragée dès le début de ma thèse, lors de ma toute première conf' (SFE, Marseille 2021), et ce jusqu'au bout ! Merci beaucoup.

*Mention très spéciale* pour les trois docteurs du GPCOS qui m'ont précédé (de peu pour l'une) et que j'admire énormément. Docteure **Katia Hadraoui**, celle à qui aucun escape game ne résiste. Merci d'avoir égayé les réunions zoom tout ce temps ! Docteure **Naila Chaouche**, l'âme la plus sociable que

la Terre ait portée. J'ai marché dans tes traces, en passant par la licence, le dossier de l'ED, le bureau bordélique, l'orga des EJC, la couleur mauve, le chant (dans le bureau et avec Noël)... Plus mentor que ça, est-ce possible ? Merci pour ta joie de vivre, ton écoute et ton amitié. Et ça y est... Le segment est passé !! Je vous ai vu toutes les deux vous battre pour finir chacune votre thèse, et vous avez été pour moi des exemples de discipline, d'abnégation et de force. Merci pour vos conseils, et les rires partagés depuis mon stage de master en confinement jusqu'en thèse ! Et enfin, Docteure **Mathilde Poveda**. Merci d'abord d'avoir supporté pendant ces 3-4 ans mon humour et mes sessions karaoké dans le bureau... Mais je te jure ça m'aidait à me concentrer ! *Me gusta cantar, me gustas tu* ♪. Merci pour les multiples batailles menées (les grilles de mots-fléchés, les champs de batailles de HS, sur les terrains de bad, de tennis...), mais surtout pour l'ultime bataille universitaire de notre vie : la rédaction suivie de la soutenance de thèse. Affronter cette épreuve en même temps que toi m'a permis de tenir un peu mieux le coup. Merci d'avoir été là quand j'étais au plus bas et de m'avoir soutenue tout ce temps. Merci aussi de m'avoir motivé à regarder SNK (à cause de toi je suis devenue une grosse groupie !!). Pour tout ça, merci Mathou ! S'en suit évidemment l'avènement naturel de **Rachel Gonthier**, également nommée Rachel-chan... Que dis-je, Rachel-sama ! Tu as fait de mon quotidien professionnel un cadre amical et chaleureux dans lequel j'aimais travailler, rire et manger (obviously). Toi aussi tu as du me supporter ces deux dernières années... Partager mon bureau avec toi a vraiment été un plaisir, même si, bon... J'pouvais pas trop voir le Soleil quand t'étais là, vu qu'il fallait tout le temps fermer les stores... Soi-disant « y'avait des reflets sur ton écran et tu ne pouvais pas travailler » ...?! Abusé quoi. Nos discussions philosophiques et métaphysiques me manqueront au quotidien, tout comme toi. Ta franchise, ton empathie et ta douceur ont su me reconforter plus d'une fois. Sensei de japonais, どうもありがとうございました ! Last but not least, un grand merci à l'étincelle de folie qui s'est installée dans le bureau P3-313 : **Juliette Pastore** ! Ton enthousiasme communicatif, ta franchise, et ta sensibilité m'ont particulièrement touchée. Naturellement à l'écoute des autres, tu comprends et apaises les cœurs échauffés et les maux douloureux. Merci d'être toi, et merci pour les folles histoires que tu racontes toujours avec une expressivité communicative ! Merci à toutes de m'avoir encouragée, encore et encore... Vous avez été d'un soutien infaillible.

*Mention spéciale* pour le meilleur stagiaire que le bureau P3-313 ait jamais connu : **Maxime Daugeron** (Guillaume quand t'as partagé notre bureau c'était dans l'illégalité, alors ça compte pas ! Et puis être le meilleur c'est surcôté...). Maxime, tu as failli devenir mon pire ennemi... Heureusement pour toi la place était déjà prise. Et puis comme t'aimes les mangas, le japonais et les origamis, on t'a accepté dans l'équipe. Merci d'avoir égayé le bureau avec tes petites bandes-dessinées, et on n'oublie pas la lecture des horoscopes hebdo', sans lesquels la journée ne pouvait commencer. Je n'oublie évidemment pas **Marine Laplace**, l'illustre rédactrice d'articles scientifiques, et **Guillaume Petzold** (deuxième fois que t'es cité, t'as vu?!), réalisateur de mot fléchés personnalisés et observateur plus qu'il n'est loquace (par contre écrire sur des post-it assez souvent pour descendre mes idoles, ça oklm), qui ont connu l'ère d'apothéose de l'aile P3N3.

*Mais qu'elle est cette ère, me direz-vous ?*

Au cours de cette ère, des membres du DT (Département Technique), avec qui le GPCOS a partagé ses locaux pendant près de 4 ans, étaient présents. Tout d'abord, **Noël Grand**, dont le nom n'a d'égal que son talent à la basse et sa patience. Merci pour ces soirées IR-COASTER (au bar ou au CNES) et ces après-midi répète. Je reviens sur le devant de la scène bientôt ! Au LISA, on a des super cuisto, préparant les meilleurs remèdes contre les maux de thèse. **Pascal Zapf**, aussi appelé Pascalito, en plus de ton expertise sur à peu près tout, que tu ne lésines pas à partager (MacGyver ? Non, MacGiver plutôt... !), merci pour les bons petits encas sucrés et salés que tu nous préparais (l'agneau Pascal – forever my favorite). **Florian Huet**, roi des brioches, merci d'avoir tant comblé mes maux (et mon estomac) avec ces délicieux petits dej'. Merci Flo pour toutes les discussions philosophiques et sociétales que l'on a partagées. C'est grâce à toi que le mardi midi je repose mon esprit à la méditation – Merci à toi aussi **Annie Bourdieu** ! L'épanouissement au travail repose aussi sur ceux qui nous entourent, et tu fais partie

de ceux qui ont contribué au mien, merci. Et bien sûr, merci pour Tchouri 3D version XL, je l'adore !  
Merci également à toi **Rania Makki** pour ta gentillesse et les petits gâteaux que tu nous rapportais !

Cette ère lunaire, fut rythmée par de multiples activités : jeux de sociétés le midi, ski, badminton, tennis, réunions au bar, chasse aux œufs de Pâques, et j'en passe... Ce fut également l'ère de la grande bataille « du meilleur bureau », durant laquelle deux peuples voisins s'affrontaient sans relâche. Parmi eux, les membres de la dream team du « bureau de l'ambiance ». **Kristian Hargé**, le mexicain exilé au Japon, passé maître dans l'art des jeux de mots et des quesadillas. Grâce à toi j'ai découvert le monde des sombreros et des mariachis, des mangas et des toriis, mais aussi celui des picons bières et des collègue-amis. Merci KH pour les fous-rires et les soirées folles-ivres. **Florent Mignon**, a.k.a Eklaté dans le milieu des aguerris, sous les airs innocents de son patronyme se cache en réalité un énergomène frappadingue. Tu m'as toi aussi fait découvrir un univers, cette fois-ci musical, aberrant et inespéré. Merci pour ta folie et ton énergie contagieuse. **Lisa Viallon**, ingénieure en empathie humaine, les coups de la vie nous ont assez vite rapprochés. Aller boire quelques coups aussi, je dois bien l'avouer. J'adorais entendre ton rire résonner dans les couloirs, traverser les murs, jusqu'à venir bouleverser mes journées moroses. Je referais cette thèse mille fois pour te rencontrer à nouveau (et tu sais comme j'en ai bavé pour finir cette thèse !). Merci de m'avoir soutenue, encouragée, motivée, mais surtout... Merci de faire partie de ma vie.

Il y a bien quelqu'un d'autre que j'aimerais vivement remercier pour faire partie intégrante de ma vie. Tu as été là, à chaque instant ces deux dernières années. Plus que du soutien, tu m'as convaincue de ne pas lâcher. Noyée entre les lignes du manuscrit et mes pleurs, tu m'as accompagnée dans cette tempête tumultueuse. Tu m'as laissée râler (tiens, tiens...) et ce pour mieux essuyer mes larmes avec ton rire et tes pires blagues (ce sont mes préférées). Merci pour le temps que tu as consacré à m'écouter raconter mes histoires de particules cométaires, de rims, de formation dans les zones chaudes, froides... Relectures, conseils de structuration, constructions de diagrammes optimisés, tu s'rais pas un peu thésard par procuration toi ? Merci de m'avoir écouté répéter encore, et encore, et encore... Merci d'avoir cru en moi tout ce temps. Tu as satellisé mon séjour au LISA (et même beaucoup plus que ça !). **Mathieu Gourichon**, de collègue nonchalant à partenaire de vie, l'ascension ne fait que commencer. Merci pour tout ce que tu as fait, grâce à toi cette thèse est nashimieuse. Merci d'enseigner mes journées les plus sombres et de faire fleurir mes champs de poussières (cométaires !).

*Au-delà du labo, il y a un monde, ou plutôt du monde, que j'aimerais tout autant remercier  
(non, je n'vous ai pas oublié !!)*

Beaucoup m'ont soutenue et encouragée, que ce soit à travers les soirées, les vacances, le sport, la musique, les memes, ou juste quelques mots, vous étiez là. **Maude**<sup>1</sup>, **Morgane**<sup>2</sup>, **Audrey**<sup>3</sup>, **Noémie**<sup>4</sup>, **Séverine**<sup>5</sup>, **Charles**<sup>6</sup>, **Luis**, **Brenda**, **Nolwenn**, **Océane**, **Gwladys**, **Sébastien**, **Vincent**, **Jérémy**<sup>7</sup>, **Marie Gabrielle**<sup>8</sup>, **Christophe**, **Arnaud**, **Alan**, **Pablo**, **Lisa-Marie**, **Virginie**, et tous ceux qui m'ont soutenue, de près ou de loin, merci d'avoir été là et surtout de continuer à l'être. Enfin, merci à ma famille, **Mamie**, **Papa**, **Toto** et toi **Maman**, merci, surtout pendant cette période de rédaction longue et fastidieuse, d'avoir toujours cru en moi, et de m'avoir soutenue, et ce dans toutes mes décisions. Je vous aime très fort.

*La thèse, plus qu'une aventure scientifique et universitaire, ça été avant tout une aventure humaine, durant laquelle j'ai eu la chance de rencontrer des humains formidables et inspirants. J'aurais aimé détailler chacun des instants que j'ai passés à vos côtés pour que vous sachiez à quel point c'est forcément un peu grâce à vous que je peux dire que je suis DOCTEURE aujourd'hui ! Merci infiniment, à toutes et tous.*

---

A.k.a : <sup>1</sup>Caly – <sup>2</sup>Mogo – <sup>3</sup>Ma Guimauve – <sup>4</sup>Guizoo le S – <sup>5</sup>Mon Shine – <sup>6</sup>Carlito – <sup>7</sup>Ma biche – <sup>8</sup>MGB

*Les particules de poussière sont à la comète, mutatis mutandis, ce que les souvenirs sont au passé :  
tout ce qu'il nous reste.*

## Résumé :

La sonde Rosetta a étudié la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko de 2014 à 2016. Parmi les 21 instruments embarqués, le spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol COSIMA (COmetary Secondary Ions Mass Analyzer), a collecté, photographié et analysé *in situ* près de 35 000 particules de poussières, ou fragments de particules, éjectés du noyau de la comète.

Grâce à COSIMA, la composition élémentaire de la matière réfractaire des particules cométaires a pu être caractérisée. Durant la quasi-totalité de la mission, les particules collectées ont été analysées sans traitement de surface préalable. L'ensemble des travaux publiés avant cette thèse portent sur ces analyses, caractéristiques de la surface des particules cométaires. Sur la base d'une trentaine de particules cométaires, il a été montré que ces dernières sont riches en carbone, et présentent une variabilité de composition pour les rapports N/C, C/Si et H/C. En fin de mission, quelques particules cométaires ont été analysées après une étape de pulvérisation. Lors de cette étape, la surface des échantillons est érodée, permettant d'analyser la composition de subsurface.

Le premier objectif de cette thèse a été d'estimer la variabilité de composition d'un maximum de particules cométaires, en incluant autant d'éléments que possible. Pour ce faire, j'ai élaboré une méthodologie de sélection des spectres systématique et exhaustive, afin d'optimiser le traitement des 35 000 spectres de masses acquis par COSIMA. Au cours de ces travaux, je me suis intéressée à l'entièreté des spectres acquis par COSIMA, dont les spectres *post-pulvérisation*.

Ces travaux, qui considèrent 11 éléments différents (H, C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca et Fe), ont mis en évidence la diversité de composition élémentaire des particules cométaires, aussi bien en surface qu'en subsurface. De plus, ils ont révélé, pour la première fois, une différence significative des compositions élémentaires de surface et de subsurface des particules cométaires. La composition élémentaire de la subsurface des particules cométaires est très similaire à celle des CP-IDPs. La surface des particules cométaires, présente un appauvrissement en éléments lourds (Mg, Fe, Al et Ca) par rapport à Si et par rapport aux chondrites de type CI. Au vu de l'épaisseur érodée, de l'amplitude et de la récurrence de ces appauvrissements, nous suggérons l'existence de rims pré-accrétionnelles, formées par irradiation à la surface des constituants des particules cométaires. Ces rims pourraient tout aussi bien être héritées du milieu interstellaire qu'avoir été formées dans les zones internes du disque protoplanétaire.

Le second objectif de cette thèse a été de poursuivre la caractérisation de la matière organique cométaire, ainsi que de contraindre son origine. La signature organique d'échantillons, préparés dans des conditions représentatives des zones internes du disque protoplanétaire, a montré des similitudes avec la signature organique cométaire de surface. En revanche, la signature de résidu organique, produit dans les conditions des nuages moléculaires denses, est significativement différente de la signature cométaire de surface. D'autre part, les spectres, obtenus après la pulvérisation de la surface des particules cométaires, contiennent des ions qui pourraient témoigner de la présence de composés aromatiques dans la matière organique des particules de 67P.

Mots-clés : Astrochimie – Mission Rosetta – COSIMA – TOF-SIMS – Comète – 67P/Churyumov-Gerasimenko – Composition élémentaire – Rims – Matière organique

## Abstract:

The Rosetta probe studied comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from 2014 to 2016. Among the 21 instruments on board, the time-of-flight secondary ion mass spectrometer COSIMA (COmetary Secondary Ions Mass Analyzer), collected, imaged, and analyzed in situ nearly 35,000 dust particles, or particle fragments, ejected from the comet's nucleus.

Thanks to COSIMA, the elemental composition of the refractory material of cometary particles could be characterized. During almost the entire mission, the collected particles were analyzed without prior surface treatment. All previous published work before this thesis focuses on these analyses, characteristics of the surface of cometary particles. Based on around thirty cometary particles, it has been shown that they are rich in carbon, and present compositional variability for the N/C, C/Si and H/C ratios. At the end of the mission, a few cometary particles were analyzed after a sputtering step. During this step, the surface of the samples is eroded, allowing the subsurface composition analysis.

The first objective of this thesis was to estimate the compositional variability of as many cometary particles as possible by including as many elements as possible. To do this, I developed a systematic and exhaustive spectrum selection methodology, in order to optimize the processing of the 35,000 mass spectra acquired by COSIMA. During this work, I am interested in all of the spectra acquired by COSIMA, including the post-sputtering spectra.

This work, which considers 11 different elements (H, C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca and Fe), has highlighted the diversity of elemental composition of cometary particles, both on the surface and in than in the subsurface. Furthermore, they revealed, for the first time, a significant difference in the surface and subsurface elemental compositions of cometary particles. The subsurface elemental composition of cometary particles is very similar to that of CP-IDPs. The surface of cometary particles presents a depletion of heavy elements (Mg, Fe, Al and Ca) compared to Si and compared to CI type chondrites. In view of the eroded thickness, the amplitude, and the recurrence of these depletions, we suggest the existence of pre-accretional rims, formed by irradiation on the surface of the constituents of cometary particles. These rims could just as well be inherited from the interstellar medium or have been formed in the internal areas of the protoplanetary disk.

The second objective of this thesis was to improve the characterization of cometary organic matter, as well as to constrain its origin. The organic signature of samples prepared under conditions representative of the internal zones of the protoplanetary disk showed similarities with the surface cometary organic signature. In contrast, the organic residue signature produced under dense molecular cloud conditions is significantly different from the surface cometary signature. On the other hand, the spectra obtained after sputtering the surface of the cometary particles contain ions which could testify to the presence of aromatic units in the organic matter of the 67P particles.

Keywords: Astrochemistry – Rosetta mission – COSIMA – TOF-SIMS – Comet – 67P/Churyumov-Gerasimenko – Elemental composition – Rims – Organic matter

# Sommaire :

<b>Résumé :</b> .....	<b>7</b>
<b>Abstract:</b> .....	<b>8</b>
<b>Sommaire :</b> .....	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Les petits corps dans le Système Solaire</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1 Formation du Système Solaire et de ses objets</b> .....	<b>15</b>
<b>1.2 Les comètes</b> .....	<b>17</b>
1.2.1 Caractéristiques .....	17
1.2.2 Structure et activité .....	20
1.2.3 Intérêts d'étude .....	21
<b>1.3 Moyens d'études</b> .....	<b>22</b>
1.3.1 Télédétection.....	22
1.3.2 Simulations en laboratoire .....	23
1.3.3 Missions spatiales - mesures <i>in situ</i> et retour d'échantillons.....	25
<b>1.4 Composition du matériau cométaire</b> .....	<b>27</b>
1.4.1 1P/Halley.....	27
1.4.2 81P/Wild 2.....	31
1.4.3 67P/Churyumov-Gerasimenko.....	36
<b>1.5 Matériau extraterrestre analysés en laboratoire</b> .....	<b>47</b>
1.5.1 Les Chondrite de Type CI .....	47
1.5.2 Les particules de poussières interplanétaires.....	49
1.5.3 Les micrométéorites.....	50
1.5.4 Les astéroïdes Ryugu et Bennu.....	52
1.5.5 Le « space weathering » : l'altération superficielle cosmique.....	53
<b>1.6 Conclusion</b> .....	<b>55</b>
<b>Chapitre 2 : Matériels et méthode d'analyse des données</b> .....	<b>56</b>
<b>2.1 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol</b> .....	<b>57</b>
2.1.1 La spectrométrie de masse d'ions secondaires.....	57
2.1.2 La spectroscopie de masse d'ions à temps de vol (TOF-SIMS) .....	58
2.1.3 La résolution en masse.....	60
<b>2.2 L'instrument COSIMA</b> .....	<b>62</b>
2.2.1 Les instruments COSIMA.....	62

2.2.2	Caractéristiques et fonctionnement .....	63
2.2.3	Traitement des données .....	71
<b>2.3</b>	<b>Méthodologie de sélection des données.....</b>	<b>74</b>
2.3.1	Contaminations : le PolyDiMéthylSiloxane .....	74
2.3.2	Cas des particules analysées sans pulvérisation impliquée.....	76
2.3.3	Cas des particules analysées avec pulvérisation impliquée.....	92
2.3.4	Composition élémentaire moyenne des particules .....	98
<b>2.4</b>	<b>Quantification élémentaires : Facteurs de calibration (RSF).....</b>	<b>99</b>
2.4.1	Facteurs de calibration : Définition.....	99
2.4.2	RSF disponibles .....	100
<b>2.5</b>	<b>Analyses statistiques .....</b>	<b>104</b>
2.5.1	L'analyse en composantes principales (ACP).....	104
<b>2.6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>106</b>
<b>Chapitre 3 : Composition des particules de poussières de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko .....</b>		<b>108</b>
<b>3.1</b>	<b>Variabilité des rapports ioniques entre les particules de poussières de 67P/C-G .....</b>	<b>109</b>
3.1.1	Composition de surface des particules.....	109
3.1.2	Composition de la subsurface des particules.....	124
<b>3.2</b>	<b>Composition élémentaire des particules de 67P et recherche d'analogues extraterrestres.....</b>	<b>133</b>
3.2.1	Étude de la variabilité de deux rapports élémentaires : Mg/Si et Fe/Si.	133
3.2.2	Étude de la variabilité de l'ensemble des rapports élémentaires X/Si considérés .....	146
3.2.3	Étude de l'ensemble des rapports élémentaires moyens : comparaison avec les comètes .....	152
<b>3.3</b>	<b>Discussion : scénarios de formation des particules cométaires.....</b>	<b>158</b>
3.3.1	Rims cométaires de surface et irradiation pré-accrétionnelle .....	158
3.3.2	Formation des rims des cométaires : où, quand, comment ? .....	164
<b>3.4</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>167</b>
<b>Chapitre 4 : Matières organiques de synthèse : analogues de la matière organique cométaire ?.....</b>		<b>169</b>
<b>4.1</b>	<b>Simulation d'échantillons de matière organique formés par réactions de type Fischer-Tropsch et Haber-Bosch.....</b>	<b>171</b>
4.1.1	Description des échantillons .....	171
4.1.2	Extraction du signal des échantillons.....	175

<b>4.2</b>	<b>Simulation de matière organique formée par irradiation de glaces.....</b>	<b>181</b>
4.2.1	Description des échantillons .....	181
4.2.2	Extraction du signal des échantillons.....	184
<b>4.3</b>	<b>Comparaison du signal des résidus organiques de synthèse et des particules cométaires .....</b>	<b>190</b>
4.3.1	Échantillons formés à haute température par FTT et HBT .....	190
4.3.2	Résidus organiques formés par irradiation de glaces .....	195
<b>4.4</b>	<b>La signature de la matière organique cométaire dans les spectres acquis après pulvérisation .....</b>	<b>199</b>
<b>4.5</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>201</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>203</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>209</b>
	<b>ANNEXES .....</b>	<b>229</b>
Annexe A.	Cibles COSIMA exposées et considérées.....	231
Annexe B.	Fonction <i>Peak Fit</i> .....	233
Annexe C.	« Fiches d'identité » des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée.....	237
Annexe D.	« Fiches d'identité » des particules sans pulvérisation .....	271
Annexe E.	Liste des 157 analyses de particules cométaires additionnelles sélectionnées par la méthode systématique de sélection des spectres .....	333
Annexe F.	« Fiches d'identité » des cibles – les critères de sélection des analyses impliquant une étape de pulvérisation.....	337
Annexe G.	« Fiches d'identité » des particules dont l'analyse implique une étape de pulvérisation .....	343
Annexe H.	Mesure du facteur de calibration RSF(S/Si) .....	353
Annexe I.	Valeurs des rapports ioniques X <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup> des 59 analyses de particules analysées sans pulvérisation impliquée.....	359
Annexe J.	Analyses en Composantes Principales (ACP).....	365
Annexe K.	Relation entre les nombres de coups de H <sup>+</sup> , C <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>+</sup> , Si <sup>+</sup> et Fe <sup>+</sup> .....	375
Annexe L.	Rapports ioniques des analyses impliquant une étape de pulvérisation.....	377
Annexe M.	Quantification RSF XM vs RSF RM.....	381
Annexe N.	Abondance élémentaire des 11 éléments, pour les trois types d'analyses cométaires.....	389
Annexe O.	Sélection des spectres des échantillons organiques formés par réactions FTT et HBT .....	391

Annexe P. Détails des différents types de spectres identifiés pour les échantillons organiques formés par FTT et HBT .....	399
Annexe Q. Comparaison du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT .....	403
Annexe R. Analyses NMF du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT .....	407
Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces.....	421
Annexe T. Analyses NMF des échantillons organiques formés par irradiation de glaces .....	429



# **Chapitre 1 : Les petits corps dans le Système Solaire**

---

*Le Système Solaire est constitué d'une multitude d'objets dont les plus connus sont le Soleil et les 8 planètes : Mercure, Vénus, la Terre, Mars, Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. D'autres objets plus petits enrichissent l'environnement stellaire tels que les planètes naines (Pluton, Eris, Cérés, Makémaké et Hauméa), les astéroïdes, les comètes ou encore les particules de poussières. Astéroïdes et comètes sont généralement regroupés au sein de différents réservoirs ou structures dynamiques telles que la ceinture d'astéroïdes, la ceinture de Kuiper ou encore le nuage d'Oort. Les confins du Système Solaire sont d'ailleurs délimités par le nuage d'Oort qui se situe à 150 000 unités astronomiques (ua ci-après). Pour tenter de comprendre l'évolution de la matière du Système Solaire, depuis sa naissance jusqu'aujourd'hui, il nous faut remonter le temps en s'appuyant sur l'étude d'objets parmi les plus primitifs : les comètes. Dans ce chapitre, les conditions de formation du Système Solaire et de ses petits corps seront développées, en mettant l'accent sur la nature de la matière cométaire. Les résultats concernant la composition de ces mêmes objets seront également présentés ici.*

### 1.1 Formation du Système Solaire et de ses objets

Le milieu interstellaire est l'espace séparant les étoiles d'une même galaxie. Il est constitué de zones chaudes et diffuses ( $T > 300$  K et  $0.003$  à  $10$  atomes  $\text{H}/\text{cm}^3$ ) et de zones froides et denses ( $T < 300$  K et  $10^3$  à  $10^6$  molécules de  $\text{H}_2/\text{cm}^3$ ) (Wooden et al., 2004). Les nuages moléculaires, dont la température est comprise entre  $10$  et  $20$  K, sont majoritairement composés d'une phase gazeuse principalement constituée dihydrogène et d'hélium, mais également une phase solide à hauteur de  $1\%$  de la masse totale des nuages. Les grains de poussière interstellaires, dont le cœur est majoritairement composé de silicates, ont une taille comprise entre  $0.005$  et  $1$   $\mu\text{m}$  (Mathis et al., 1977; van Dishoeck et al., 2013). Dans les milieux froids, cette phase solide est recouverte d'une couche de différentes glaces ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Ehrenfreund et al., 2004; Kozasa et al., 1989; McClure et al., 2023). Dans les nuages moléculaires, la chimie a principalement lieu à la surface des grains de poussière. En effet, les éléments présents dans la phase gazeuse du nuage vont avoir tendance à s'adsorber à la surface de ces grains, initiant une chimie complexe et formant notamment des molécules de  $\text{H}_2$ , et les glaces retrouvées en surface des grains.

La naissance du Système Solaire, suivie de la naissance de ses objets, est datée à environ  $4.6$  milliards d'années. Elle résulte de l'effondrement gravitationnel d'un nuage moléculaire, qui forme la nébuleuse protosolaire. Sous l'effet de sa propre attraction gravitationnelle, lorsque les forces de pressions ne suffisent plus à compenser cette dernière, le nuage s'effondre sur lui-même. En un point de ce nuage se concentre le gaz et les poussières et forment une protoétoile (ici le protosoleil), autour de laquelle la matière résiduelle va s'agencer sous la forme d'un disque, par la suite appelé disque protoplanétaire. La force de gravité de la protoétoile induit une dynamique de rotation à la matière contenue dans le disque, et engendre des collisions entre les grains de poussières micrométriques. Ces derniers vont s'agréger au fur et à mesure des collisions successives pour former des grains de plus en plus volumineux jusqu'à former des planétésimaux d'une centaine de kilomètres de diamètre (Blum, 2018; Weidenschilling, 2000). La formation des planètes résulte des rencontres successives entre planétésimaux. Les astéroïdes ainsi que les comètes, seraient d'anciens planétésimaux, ou fragments de planétésimaux, n'ayant pas contribué à la formation des planètes.

Bien que les comètes et les astéroïdes semblent avoir une histoire commune, plusieurs paramètres les singularisent.

Le Système Solaire est marqué par plusieurs délimitations, toutes ayant des caractéristiques spécifiques. On peut notamment structurer ce dernier selon les lignes de glaces<sup>2</sup> (aussi appelées « snowline »), propre à chaque espèce volatile. Au-delà de cette ligne isotherme, une espèce volatile, existant dans le milieu interplanétaire, se trouve sous forme de glace, c'est-à-dire à l'état solide. Les comètes se seraient formées au-delà de ces lignes de glaces, puis y auraient été stockées. Les conditions du disque protoplanétaire externe, dans lesquelles les comètes auraient été formées puis stockées, auraient permis de préserver les espèces volatiles et le matériau cométaire primitif de potentielles évolutions physico-chimiques (Willacy et al., 2015). Certains astéroïdes ont pu également se former au-delà de certaines lignes de glaces, puis migrer en-deçà, où les espèces volatiles peuvent s'échapper ou réagir avec le matériau primitif. Ces astéroïdes auraient donc subi davantage d'altérations physico-chimiques (aqueuse et thermique principalement) que les comètes.

Les astéroïdes présentent une large gamme de taille, allant de quelques mètres à plusieurs centaines de kilomètres. Les comètes connues, quant à elles, mesurent en général quelques kilomètres, mais peuvent atteindre une centaine de kilomètres de long (Lellouch et al., 2022). Ce paramètre est crucial pour l'évolution de la matière contenue dans ces objets. En effet, lorsqu'un objet atteint un diamètre d'une centaine de kilomètre, la composition, alors jusque-là assez homogène, se met à évoluer sous l'action de la chaleur interne emmagasinée par l'objet du fait de sa taille : les éléments les plus lourds vont migrer vers le cœur de l'objet tandis que les éléments les plus légers vont se concentrer en surface. L'objet devient alors stratifié suivant la densité des éléments constitutifs ; c'est le phénomène de différenciation. Les comètes sont de trop petite taille, et n'ont donc pas subi ce phénomène. Les plus gros astéroïdes ont quant à eux subi ce phénomène. Néanmoins, il est important de noter que tous les astéroïdes n'ont pas subi ce phénomène de différenciation.

Ainsi, du fait de leur supposée zone de formation, de stockage et de leur petite taille, les comètes sont considérées comme les corps les plus primitifs du Système Solaire. Les comètes n'auraient pas subi de phénomène d'altération généralisée, au contraire de certains astéroïdes. Les comètes pourraient s'être formées par agrégation de grains interstellaires, présent dans la nébuleuse protosolaire, c'est-à-dire, avant même la formation du Soleil (Bockelée-Morvan et al., 2000; Greenberg, 1998). Cette hypothèse reste cependant débattue dans la communauté. Il est en effet probable que les comètes contiennent des matériaux formés dans le disque protoplanétaire. L'analyse des particules de la comète 81P, rapportées sur Terre par la mission Stardust, a montré la présence de minéraux formés à haute température, tels que des inclusions riches en calcium et aluminium (CAIs) (Zolensky et al., 2006). L'étude de la composition des particules cométaires à fine échelle est donc primordiale pour contraindre les scénarios de formations des noyaux cométaires.

---

<sup>2</sup> Une autre délimitation d'intérêt est la zone d'habitabilité ; région dans laquelle les conditions physico-chimiques et énergétiques sont réunies pour accueillir la vie telle celle connue sur Terre. En exobiologie, il est tout de même important d'imaginer dépasser les frontières de cette délimitation pour rechercher d'autres développements autorégulés, que l'on pourrait également associer à la « vie ».

### 1.2 Les comètes

#### 1.2.1 Caractéristiques

##### 1.2.1.1 Nomenclature

L'Union Astronomique Internationale se charge de la nomenclature des corps célestes de petites tailles, dont les comètes, depuis 1995.

Tout d'abord, un préfixe est attribué en fonction du type de comète :

- P/ pour les comètes périodiques (ou courtes périodes < 200 ans)
- C/ pour les comètes non périodiques (ou longues périodes > 200 ans)
- X/ pour les comètes dont l'orbite ne peut être calculée
- D/ Pour les comètes périodiques disparues
- I/ pour les objets d'origine interstellaire

Ensuite, l'année de découverte de la comète est renseignée suivie d'une lettre indiquant la moitié du mois associée à l'observation de la comète : A pour la première moitié de janvier, B pour la seconde et ainsi de suite (la lettre I n'est pas utilisée). Enfin, un nombre est attribué en fonction de l'ordre de découverte, puis les noms des découvreurs y sont renseignés.

À titre d'exemple, la comète C/2019 Q4 (Borisov) devenue par la suite 2I/Borisov. Elle fut d'abord catégorisée telle la quatrième comète non périodique découverte fin août, précisément le 30 août 2019, par l'amateur Criméen Gennadiy Borisov. Puis, après une étude approfondie de sa trajectoire et de sa vitesse, celle-ci fut reclassée comme le deuxième objet interstellaire observé.

Les comètes périodiques possèdent un numéro supplémentaire devant le préfixe P/, précisant l'ordre de découverte pour cette famille de comètes. La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, par exemple, est la 67<sup>ème</sup> comète périodique à avoir été découverte. Actuellement (octobre 2023), 4595 comètes ont été découvertes <sup>3</sup>.

##### 1.2.1.2 Orbites

Les comètes sont des corps orbitant autour du Soleil dont l'orbite peut être caractérisée par trois paramètres : l'inclinaison  $i$ , l'excentricité  $e$  et le demi-grand axe  $a$  (voir Figure 1.1). L'inclinaison traduit l'angle entre l'orbite d'une comète et le plan de l'écliptique. L'excentricité caractérise la forme de l'orbite cométaire : circulaire si  $e = 0$ , elliptique si  $0 < e < 1$ , parabolique si  $e = 1$  et hyperbolique si  $e > 1$  (voir Figure 1.1). Les planètes ont toutes une orbite quasiment circulaire sur le plan de l'écliptique, de même que les astéroïdes. Les orbites de certaines comètes, en particulier celles des comètes provenant du nuage de Oort, sont très excentriques et fortement inclinées.

---

<sup>3</sup> Source : <https://www.minorplanetcenter.net/> rubrique « Comets Discovered »

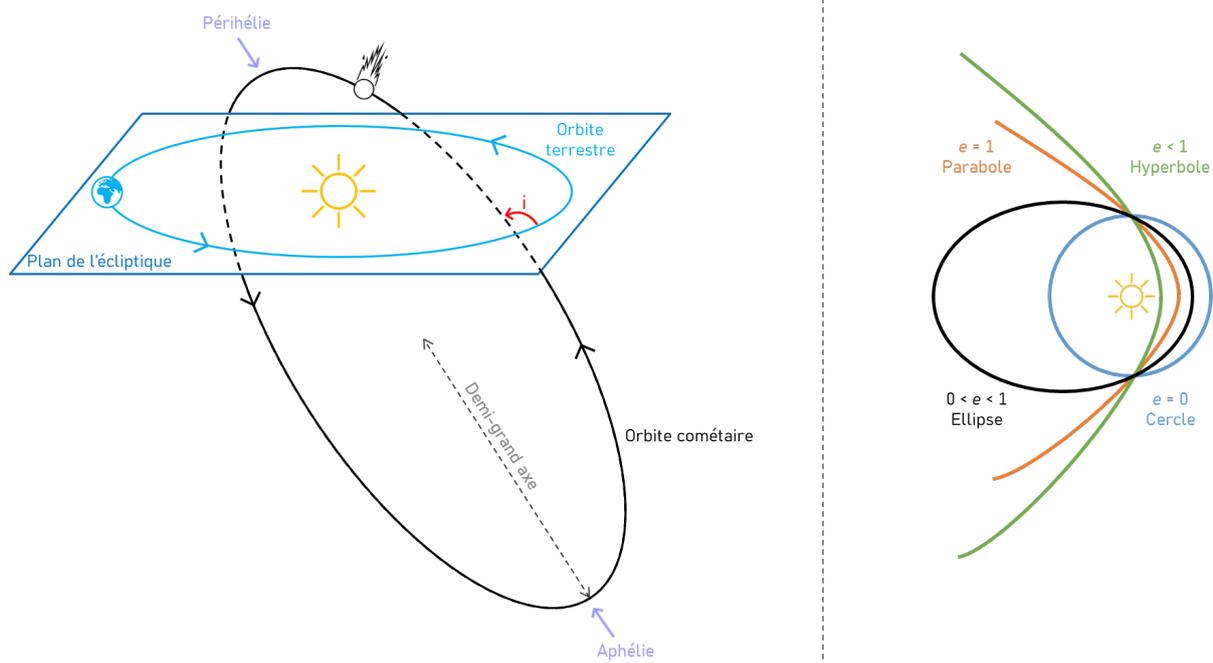


Figure 1.1 – Schéma illustrant les paramètres d'une comète : l'inclinaison  $i$  (à gauche) et l'excentricité  $e$  (à droite).

Les orbites elliptiques des comètes périodiques présentent deux points singuliers : l'aphélie et le périhélie, respectivement le point le plus éloigné et le point le plus proche du Soleil. La comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, qui a été la cible de la mission spatiale Rosetta, possède par exemple les paramètres suivants :

- Inclinaison  $i = 7.04^\circ$
- Excentricité  $e = 0.64$
- Périhélie = 1.24 ua
- Aphélie = 5.68 ua
- Période = 6.44 ans

Ces paramètres orbitaux permettent de classer les petits corps selon la valeur du paramètre de Tisserand ( $T_J$ ) :  $T_J > 3$  l'objet est un astéroïde,  $T_J \in [2 ; 3]$  l'objet est une comète de courte période,  $T_J < 2$  l'objet est une comète à longue période (Levison, 1996; Meech, 2017). Ce paramètre tient compte des interactions gravitationnelles du Soleil, de Jupiter et de l'objet en question. En effet, l'orbite d'un objet peut se voir fortement modifiée à la suite de perturbations gravitationnelles, et Jupiter et le Soleil en sont les sources principales. La classification, avec le paramètre de Tisserand, des objets qui orbitent autour du Soleil (majoritairement les astéroïdes et les comètes) est la plus rigoureuse, car elle prend compte à la fois de l'excentricité, de l'inclinaison, et du demi-grand axe de l'objet en question, ainsi que du demi-grand axe de Jupiter.

### 1.2.1.3 Réservoirs

Le paramètre de Tisserand caractérise également le réservoir (voir Figure 1.2) duquel provient le petit corps étudié (Dones et al., 2015) :

- $T_J < 2$  : Le nuage d'Oort

Le nuage d'Oort est une structure sphérique qui englobe le Système Solaire et s'étend de 2 000 à plus de 200 000 ua. C'est le réservoir d'objets le plus éloignés du Système Solaire. Il contiendrait environ  $10^{11}$  comètes (Kaib and Quinn, 2009). Les comètes à longue période proviennent du nuage d'Oort. La période de ces comètes peut diminuer drastiquement suite à des perturbations gravitationnelles causées par Jupiter, elles sont alors catégorisées comme comètes de type de Halley (HTC pour Halley Type Comet).

- $T_J \in [2 ; 3]$  : La région Trans-Neptunienne

La région Trans-Neptunienne s'étend de 30 à 100 ua et regroupe la ceinture de Kuiper et le disque épars. La ceinture de Kuiper contiendrait la grande majorité des objets de cette région représentant près de  $6 \times 10^9$  comètes à courte période (Weissman, 1995). À la suite de perturbations gravitationnelles, certaines comètes sont éjectées de leur orbite initiale et plongent vers le Système Solaire interne. La nouvelle orbite de ces comètes est alors considérablement réduite, et présente un aphélie aux alentours de l'orbite de Jupiter, ce qui correspond à une période inférieure à 20 ans. Ces comètes de courtes périodes sont aussi appelées JFC (pour Jupiter Comet Family).

- $T_J > 3$  : La ceinture principale d'astéroïdes

Assez récemment, la ceinture principale d'astéroïdes a elle aussi été envisagée comme un réservoir de comètes, ou plutôt d'astéroïdes actifs (MBCs pour Main-Belt Comets). Elle se situe entre l'orbite de Mars et Jupiter, aux alentours de 2-5 ua. En effet, certains astéroïdes semblent présenter ponctuellement une activité semblable aux comètes : apparition d'une coma et de queues (Jewitt, 2012). Entre 140 et 230 comètes ou astéroïdes actifs auraient été recensés dans cette ceinture (Hsieh et al., 2015). Cette découverte souligne le potentiel continuum qui pourrait exister entre les astéroïdes et les comètes.

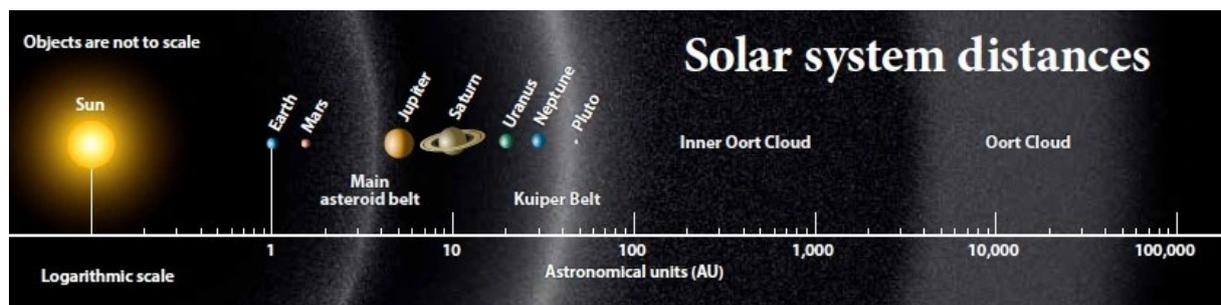


Figure 1.2 – Schéma illustrant les différents réservoirs cométaires à l'échelle du Système Solaire. Crédits : Roen Kelly sur <https://www.astronomy.com/science/ive-heard-that-the-oort-cloud-contains-trillions-of-icy-bodies-what-would-be-the-average-distance-between-these-bodies/>

### 1.2.2 Structure et activité

Les comètes sont des petits corps interplanétaires qui orbitent autour du Soleil, dont le noyau est constitué de glaces et de poussières. En se rapprochant du Soleil, la température du noyau cométaire augmente, ce qui engendre la sublimation des glaces. En parallèle, sous l'action du vent solaire, des particules de poussières cométaires sont également éjectées du noyau. Ceci crée une atmosphère appelée coma (ou chevelure) ; la comète rentre alors en activité. Sa structure se constitue alors d'un noyau entouré d'une coma se divisant en deux : une queue de poussières et une queue d'ions, très souvent aux couleurs bleutées (voir Figure 1.3). Ces différentes sous-structures sont décrites ci-dessous.

#### 1.2.2.1 Le noyau cométaire

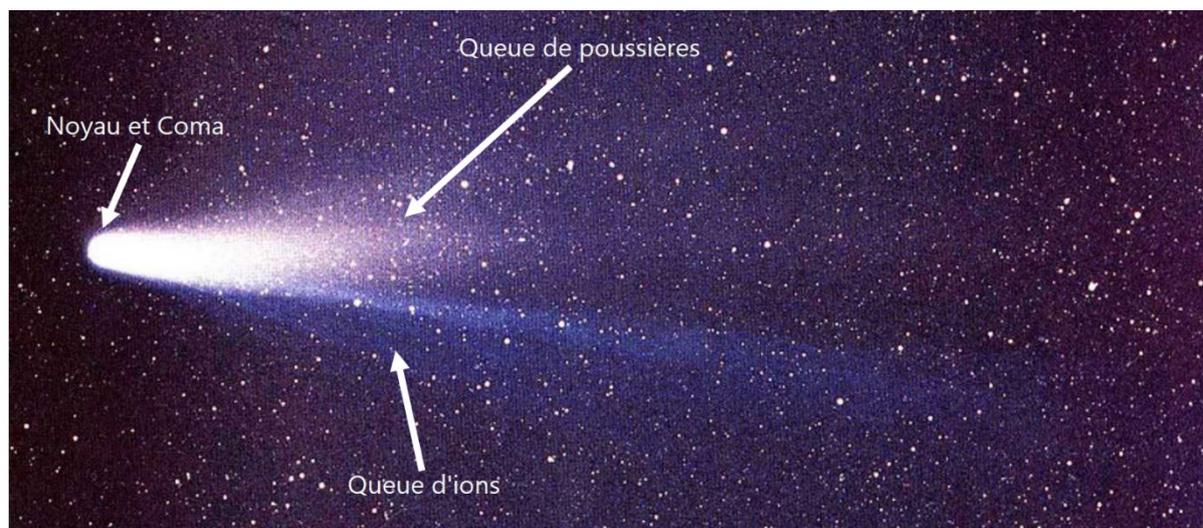


Figure 1.3 – Structure de la comète 1P/Halley. Crédits : W. Liller, NASA.

La taille des noyaux cométaires (de l'ordre du kilomètre ou de la dizaine de kilomètres pour la plupart) et la présence de la coma limitent considérablement leur observation depuis la Terre. Il aura fallu attendre les premières missions spatiales *in situ* pour visualiser l'allure d'un noyau cométaire, en l'occurrence celui de la comète 1P/Halley en 1986. Depuis, plusieurs autres missions ont permis de photographier différents noyaux cométaires, présentant une large gamme de morphologies assez singulières (voir Figure 1.4).

Le premier modèle proposé pour décrire la composition des noyaux cométaires les imageait telles des « boules de neige sale ». D'un point de vue chimique, ce modèle prévoyait que les comètes soient majoritairement composées d'un mélange de glaces ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  ou  $CO$  voire  $C_2N_2$ ) et d'un conglomérat de poussières (Whipple, 1950). Ce premier modèle a par la suite été peaufiné, suggérant que les noyaux cométaires seraient composés à 42% d'un mélange de glaces, 26% de silicates, 23% de composés organiques et 9% de particules carbonées (Greenberg, 1998). Des observations directes de noyaux cométaires, grâce aux missions spatiales, ont montré que la surface des noyaux cométaires est très sombre. Leur albédo se situe autour de 0.10 (mesuré sur 8 noyaux différents) (Kamoun et al., 2014; Lamy et al., 2015), ce qui classe les comètes parmi les objets les moins réfléchissants du Système Solaire. Les noyaux cométaires sont également décrits selon leurs propriétés physiques telles que leur porosité (autour 35% à 75%) et leur densité (autour de 500 à 2 000  $kg.m^{-3}$ ), qui varient fortement selon la comète étudiée (Lamy et al., 2015).

### 1.2.2.2 La coma et les queues cométaires

La coma commence à se former lorsque la comète se rapproche de son périhélie, et peut mesurer jusqu'à 100 000 km de diamètre. Également nommée chevelure ou atmosphère, elle se compose principalement de gaz ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ) provenant de la sublimation des glaces (Bockelée-Morvan, 2011; Mumma and Charnley, 2011), et de poussières éjectées du noyau sous forme d'amas compact ou poreux (Levasseur-Regourd et al., 2008).

La queue de poussières peut atteindre une dizaine de millions de kilomètres. Les particules de la queue diffusent la lumière solaire, nous permettant parfois d'observer à l'œil nu les comètes depuis la Terre. La queue d'ions (ou de plasma) est majoritairement composée d'ions moléculaires tels que  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{OH}^+$  et  $\text{N}_2^+$  (Petrie and Bohme, 2007; Wyckoff and Theobald, 1989; Wyckoff and Wehinger, 1976). Elle se forme suite à la photo-ionisation des gaz présents dans la coma par le flux ultraviolet du Soleil, et est orientée à l'opposé du Soleil, en suivant la trajectoire du vent solaire. Elle peut s'étendre sur plusieurs centaines de millions de kilomètres. La taille de ces queues dépend de l'activité de la comète (liée à sa taille et au rapport glace/poussière dans le noyau), qui évolue en fonction de la distance héliocentrique.

### 1.2.3 Intérêts d'étude

Les comètes représentent une source potentielle de matière primitive, quasi-inaltérée, depuis 4.56 milliards d'années. Du fait de leur petite taille, les comètes n'ont pas subi le phénomène de différenciation. De plus, le fait qu'elles aient été stockées dans les zones externes et froides du Système Solaire, aurait permis d'éviter les processus d'altérations thermiques et aqueuses. Pour exemple, l'étude de la comète 1P/Halley (développée plus en détails §1.4.1) a démontré que l'abondance en éléments volatils de la comète, C, N et O en particulier, était bien plus proche de celle de la photosphère solaire que ne l'est celle des chondrites carbonées (Jessberger et al., 1988). L'azote reste tout de même appauvri (Geiss, 1988b). Les comètes, ces planétésimaux non différenciés, seraient donc une ressource privilégiée pour étudier la matière primordiale à l'origine des corps massifs du Système Solaire. L'étude de ces objets permettrait de reconstruire les différents processus à l'origine de l'évolution de la matière primordiale au cours du temps (Caselli and Ceccarelli, 2012).

Les comètes seraient également riches en matériaux carbonés, plutôt sous forme de matière organique (Cottin and Despois, 2009; Cottin et al., 1999; Oró, 1961) à haut poids moléculaire (Fray et al., 2016). La chute d'objets interplanétaires, tels que les comètes, sur la Terre primitive aurait pu apporter ce type de matériau (Anders, 1989; Chyba and Sagan, 1992). Cet apport de matière organique sur la Terre primitive pourrait avoir contribué à l'émergence de la vie terrestre (Chyba et al., 1997; Cottin et al., 2015; Despois and Cottin, 2005; Oró, 1961).

L'étude des comètes présente d'une part, un intérêt planétologique pour contraindre les processus ayant contribué à la formation du Système Solaire, et d'autre part un intérêt exobiologique en raison de leur forte abondance en matière organique.

### 1.3 Moyens d'études

#### 1.3.1 Télédétection

Les premiers résultats concernant la composition chimique des comètes ont été obtenus par télédétection. Les analyses de différentes comètes par spectrométrie infrarouge, ultraviolet ou encore radio, ont permis conjointement de décrire au fur et à mesure la nature de ces objets (Crovisier and Bockelée-Morvan, 1999).

De nombreuses molécules ont été détectées puis quantifiées par télédétection (voir Tableau 1.1), couvrant une large gamme de familles chimiques : hydrocarbures, composés oxygénés, azotés ou encore soufrés. Ces composés volatils observés dans la coma proviennent en majorité de la sublimation de glaces à partir du noyau. L'abondance de ces composés peut être extrapolée à celle des molécules présentes dans la phase solide des noyaux cométaires. Dans le Tableau 1.1, on remarque que, pour une espèce donnée, l'abondance relative peut-être très variable selon la comète étudiée. Cette variabilité de composition pourrait témoigner d'une diversité de processus de formation des noyaux cométaires (A'Hearn et al., 1995; Bockelée-Morvan, 2011; Bockelée-Morvan and Biver, 2017; Mumma and Charnley, 2011).

Les poussières contenues dans la coma ont été elles aussi analysées par télédétection, très souvent par spectrométrie infrarouge. Ces données ont révélé pour la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) que les particules contiennent un mélange de silicates cristallins et de silicates amorphes (Crovisier et al., 1997; Hanner, 1999). Si la phase minérale réfractaire a pu être observée depuis la Terre, la détection de la fraction organique solide présente dans les particules est plus complexe. Quelques bandes d'émissions pourraient être associées à la matière organique. La bande d'émission à 3.4  $\mu\text{m}$ , par exemple, qui peut être associée aux vibrations de l'élongation de la liaison C-H, a été détectée dans plusieurs comètes (Baas et al., 1986; Brooke et al., 1991). Cependant, cette attribution est confrontée à de possibles interférences, et son interprétation reste donc délicate.

La composante minérale des poussières cométaires pourrait être un mélange entre un héritage de la poussière interstellaire et des matériaux formés dans la nébuleuse protosolaire (Wooden, 2008). Les silicates ont probablement été formés dans les atmosphères des étoiles géantes types AGB, puis dispersés dans le milieu interstellaire dans lequel ils ont évolués avant d'être incorporés dans le disque protoplanétaire (Gail and Sedlmayr, 1999). Au cours de leurs derniers instants d'existence, les étoiles de la branche asymptotique des géantes (AGB pour Asymptotic Giant Branch) délivrent dans le milieu interstellaire une portion, encore mal quantifiée, de leur masse sous forme de poussières (Demyk, 2011). Les observations de ces poussières en spectroscopie infrarouge ont montré la présence de bande d'émissions à 9.7 et 18  $\mu\text{m}$  pouvant être attribuées aux modes de vibrations de  $\text{SiO}_4$  retrouvés dans les silicates amorphes (Brucato et al., 2002). Grâce au satellite ISO, des bandes d'émission infrarouge ont été identifiées entre 30 et 45  $\mu\text{m}$  dans les enveloppes d'étoiles type AGB, qui peuvent être attribuées à la présence d'olivines cristallines ( $\text{Mg}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{SiO}_4$ ) et de pyroxènes ( $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_3$ ) (Waters et al., 1996). Les observations spectroscopiques effectuées par ISO (pour Infrared Space Observatory) et Spitzer ont montré la prédominance des silicates amorphes à hauteur de 98% dans la poussière interstellaire (Kemper et al., 2004, 2005). Les silicates ont donc été amorphisés dans le milieu interstellaire. Dans les comètes, la signature de silicates cristallins a été détectée (Campins and Ryan, 1989; Crovisier et al., 1997; Hanner et al., 1994a; Hanner et al., 1994b). Ces silicates cristallins auraient été formés dans les zones internes du disque protoplanétaire.

## Chapitre 1 : Les petits corps dans le Système Solaire

Tableau 1.1 – Abondances relatives (% par rapport à H<sub>2</sub>O) des molécules détectées par télédétection dans la coma de 6 comètes. Crédits : (Bockelée-Morvan et al., 2004) et références incluses ci-dedans.

Molécule	1P/Halley	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	C/1996 B2 (Hyakutake)	C/1999 H1 (Lee)	C/1999 S4 (LINEAR)	153P/2002 C1 (Ikeya-Zhang)
H <sub>2</sub> O	100	100	100	100	100	100
CO	11	23	19–30	1.8–4	0.9	4–5
CO <sub>2</sub>	3–4	6–15				
CH <sub>4</sub>			0.8			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.3	0.1–0.3	0.2–0.5	0.27	<0.12	0.18
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.4	0.6	0.6	0.67	0.11	0.62
CH <sub>3</sub> OH	1.8	2.4	2	2.1–4	<0.15	2.5
H <sub>2</sub> CO	4	1.1	1	1.3	0.6	0.4
HCOOH		0.09				<0.1
HCOOCH <sub>3</sub>		0.08				
CH <sub>3</sub> CHO		0.02				
NH <sub>2</sub> CHO		0.015				
NH <sub>3</sub>	1.5	0.7	0.5			<0.2
HCN	0.1	0.25	0.1–0.2	0.1–0.3	0.1	0.1–0.2
HNCO		0.1	0.07			0.04
HNC		0.04	0.01	0.01	0.02	0.005
CH <sub>3</sub> CN		0.02	0.01			0.01
HC <sub>3</sub> N		0.02				<0.01
H <sub>2</sub> S	0.4	1.5	0.8	<0.9	0.3	0.8
OCS		0.4	0.1			<0.2
SO <sub>2</sub>		0.2				
CS <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.1	0.08	0.12	0.06–0.1
H <sub>2</sub> CS		0.05				
NS		≥0.02				
S <sub>2</sub>			0.005	0.002	0.0012	0.004

### 1.3.2 Simulations en laboratoire

#### 1.3.2.1 Préparation d'analogues de la matière cométaire

Il n'est pas toujours évident d'étudier des échantillons naturels, et même si cela est possible, pour comprendre la formation et l'évolution de ces échantillons, il faut réaliser des expérimentations en laboratoire. Les simulations expérimentales sont un moyen de produire en laboratoire du matériau analogue aux échantillons extraterrestres. Ceci permet de contraindre les processus physico-chimiques à l'origine de la formation des matériaux d'intérêt. De plus, cela permet d'interpréter les observations *in situ* ou par télédétection et d'anticiper la présence potentielle de nouveaux composés encore jamais détectés.

Concernant les comètes, l'objectif est de simuler certaines propriétés de la coma et du noyau (Cottin et al., 1999). Étant donné que certaines comètes pourraient être un agrégat de poussières interstellaires, les premières simulations visant à reproduire la synthèse de la matière organique cométaire se sont basées sur la chimie régit par les conditions des nuages moléculaires (Hagen et

al., 1979; Muñoz Caro and Dartois, 2013). Pour ce faire, un mélange simple de glaces est placé dans une chambre froide et sous vide, puis photolysé (par des photons UV). En chauffant l'échantillon de glaces, un résidu organique réfractaire nommé « Yellow Stuff » finit par se former (Greenberg et al., 1995). Généralement, les échantillons de glaces sont constitués de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>OH, ce qui favorise davantage la formation des résidus organiques (Bernstein et al., 1997). L'analyse de ces résidus a révélé la présence d'une variété de familles de composés chimiques, dont des hydrocarbures, composés oxygénés et azotés ou encore des acides aminés (Despois and Cottin, 2005).

De même que pour la composante organique, caractériser au mieux la phase minérale est primordial pour contraindre les processus de formation des poussières, à partir desquelles les planétésimaux ainsi que les planètes se sont formés. Les observations infrarouge ont montré que la fraction minérale des noyaux cométaires est essentiellement composée de silicates cristallins et amorphes riches en fer et en magnésium (Hanner and Bradley, 2005). Les silicates cristallins sont formés à haute température dans les zones internes du disque protoplanétaire. Les grains de silicates amorphes sont quant à eux vraisemblablement des reliques issues du nuage moléculaire présolaire, préservés dans les zones externes du disque protoplanétaire jusqu'à leur incorporation dans les noyaux cométaires. L'un des objectifs en laboratoire est de reproduire les conditions initiales, puis évolutives, qui pourraient être à l'origine de la formation des minéraux silicatés (principalement des olivines et des pyroxènes) observés dans les particules de poussières cométaires.

Des études expérimentales menées sur la condensation de gaz riches en Fe, Mg et SiO ont été effectuées à haute température, autour de 1000 K, pour simuler la formation des particules de poussières dans un environnement circumstellaire (Rietmeijer et al., 1999). Les études ont montré que les composés formés à cette température n'évoluaient pas vers la formation de composés ferromagnésiens, mais plutôt vers la formation de composés « purs » en magnésium ou en fer (MgO·SiO<sub>2</sub> et Fe-oxide·SiO<sub>2</sub>). Ceci, semble indiquer qu'aucun grain « mixte » ne se forme dans un premier temps. Ces résultats coïncident avec les modèles prédisant la formation de Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> en premier lieu, suivie de celle des composés riches en fer, élément qui se condense à plus faible température (Sogawa and Kozasa, 1999). De plus, il semblerait que la formation de grains silicatés à haute température (à environ 1300 K) engendre une cristallisation rapide. L'abaissement de cette température, de quelques centaines de degrés seulement, suffirait pour que le processus de formation s'étende sur des millions d'années. Ainsi, la vitesse de cristallisation semble dépendre de la température environnante. Cette échelle de temps est un paramètre fondamental pour modéliser l'évolution des particules de poussière dans le Système Solaire (Brucato et al., 2002). Plus tard, il a été montré que les silicates cristallins, peuvent être formés par re-condensation après sublimation de grains amorphes (à partir de 1400 K), ou être formés après chauffage de ces grains amorphes (à partir de 1000 K) (Wooden, 2008). L'objectif étant de contraindre l'origine des minéraux observés, Thompson et al. (2003), par exemple, ont étudié la cristallisation de MgSiO<sub>3</sub> amorphe, en simulant des conditions de « recuit » à 1000 K. Les auteurs ont montré que cela pouvait favoriser la formation de structures de forstérites (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) cristallines, sans former d'enstatites (Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Ces expériences tentent de reproduire les processus de formation du matériau présent dans les particules de poussières cométaires, c'est-à-dire avant l'accrétion ayant donné naissance au noyau, afin de retracer son évolution.

D'autres études encore tentent de reproduire un noyau cométaire à l'échelle globale. L'expérience KOSI par exemple, a permis de mieux comprendre les propriétés physiques des agrégats de grains de silicates, la formation du manteau de poussières à la surface des noyaux cométaires ou encore les mécanismes d'éjection des poussières et des glaces. (Sears et al., 1999).

### 1.3.2.2 Modèles numériques

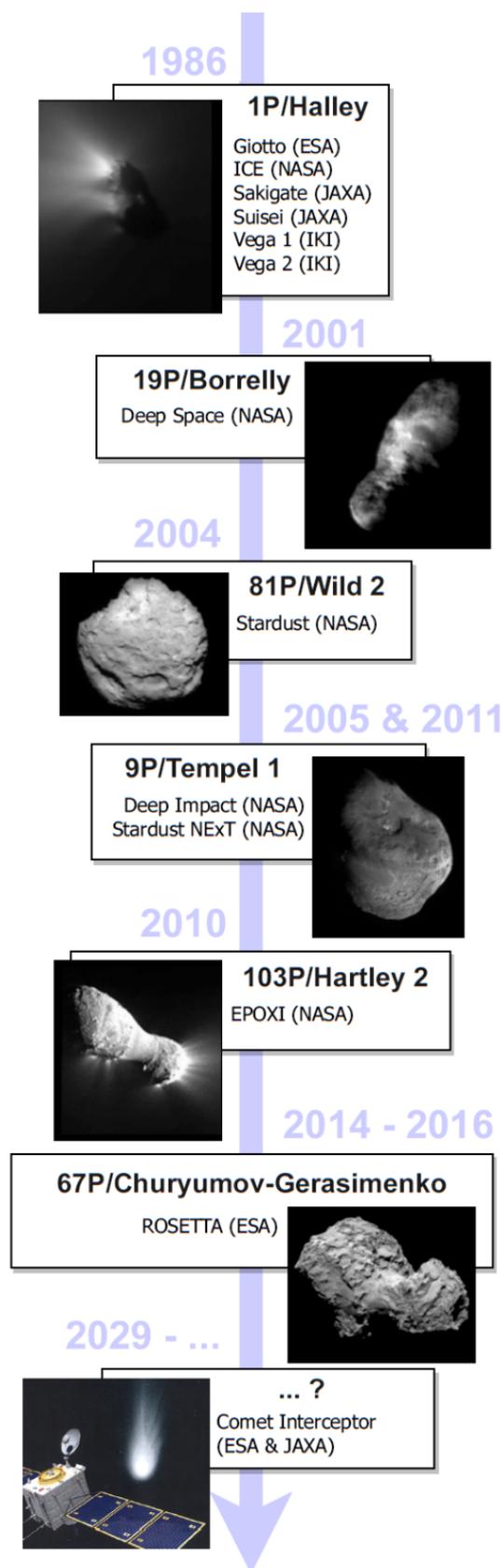
Les avancées technologiques ont permis de coupler les simulations expérimentales aux simulations numériques, permettant ainsi de prédire l'évolution des composés initiaux et de faciliter la comparaison aux observations.

Des modèles proposent, par exemple, que la formation des grains de silicates cristallins, présents dans les comètes, aurait probablement pu avoir lieu dans les régions internes du disque protoplanétaire (Ciesla, 2010, 2011a, b; Okamoto and Ida, 2022). D'autres modèles étudient les mécanismes de transports de matière, depuis les régions internes vers les régions externes du disque protoplanétaire, où les comètes se sont vraisemblablement formées. Les mécanismes de transports pourraient suivre une diffusion radiale, due aux turbulences du disque ou aux jets centrifuges (Bockelée–Morvan et al., 2002; Ciesla, 2007; Cuzzi et al., 2003; Desch, 2007; Gail, 2001; Keller and Gail, 2004; Shu et al., 1996). Ces modèles simulent la formation et l'évolution du matériau primitif du Système Solaire ; des étapes essentielles pour contraindre l'origine et l'évolution de la matière incorporée dans les noyaux cométaires. Des modèles, basés sur l'évolution des noyaux cométaires au cours de leurs orbites autour du Soleil, sont également développés. Ces modèles permettent d'étudier l'activité des comètes en intégrant les processus de transport de chaleur et de gaz, qui opèrent lorsqu'une comète se rapproche de son périhélie (Panale and Salvail, 1984).

Modélisation, observations et simulations expérimentales fonctionnent en synergie. Bien que toutes les hypothèses ne se rejoignent pas nécessairement, l'ensemble des propositions de mécanismes physico-chimiques, conduisant à la formation du matériau cométaire, est à envisager afin de limiter les biais d'interprétation.

### 1.3.3 Missions spatiales - mesures *in situ* et retour d'échantillons

Les missions spatiales dédiées à l'étude des comètes ont débuté avec le retour, à proximité de la Terre, de la comète 1P/Halley en 1986. Depuis, plusieurs comètes ont été visitées par sondes spatiales, révélant une diversité en termes d'activité, de structure du noyau, de composition chimique ou de caractéristiques physiques. La diversité morphologique du noyau cométaire de 6 de ces comètes est visible sur la Figure 1.4. Les études *in situ* de trois comètes, 1P/Halley, 81P/Wild 2 et 67P/Churyumov-Gerasimenko, ont permis des avancées scientifiques notables. Ces trois comètes, et les missions spatiales associées, sont présentées en détails dans la partie 1.4 de ce chapitre.



Chronologiquement, la comète 1P/Halley a été la première comète visitée et analysée *in situ*, en 1986. Six missions spatiales ont été envoyées pour l'étudier : la sonde américaine ICE, la sonde européenne Giotto, les deux sondes russes Vega 1 et Vega 2, et les deux sondes japonaises Sakigake et Suisei. Cette première expédition collective avait pour objectif de photographier le noyau de la comète et d'analyser la coma. En 1992, la sonde Giotto a également étudié la comète 26P/Grigg-Skjellerup. Malheureusement, aucune photographie du noyau n'a pu être effectuée car la caméra embarquée avait été détériorée lors du survol de la comète 1P/Halley. En 2001, la comète 19P/Borrelly a été visitée par la sonde de la NASA Deep Space 1. À l'origine, la sonde avait pour objet d'étude l'astéroïde (9969) Braille, approché en 1999. La mission fut étendue et permit de photographier, dans le visible et l'infrarouge, le noyau de la comète 19P/Borrelly (Soderblom et al., 2002). En 2004, la comète 81P/Wild 2 fut approchée par la sonde Stardust ; qui est la première mission de retour d'échantillons cométaire sur Terre. Cette sonde a en effet collecté des poussières cométaires et les a ramenés sur Terre, afin de les analyser en laboratoire. Par la suite, la comète 9P/Tempel 1 fut sondée par deux missions. D'abord, par la mission Deep Impact. L'objectif était de larguer l'impacteur SMART sur le noyau de la comète et d'éjecter la matière de surface, afin de découvrir puis d'analyser la matière en subsurface. Le spectromètre infrarouge à bord de la sonde a révélé, pour la première fois, la présence de glace d'eau à la surface d'un noyau cométaire (Sunshine et al., 2006). Et, en 2011, la mission Stardust-NExT (extension de la mission Stardust), tenta de photographier le cratère causé par l'impacteur sur la comète 9P/Tempel 1, six ans plus tôt. Presque en parallèle, en 2010, dans le cadre de l'extension de la mission Deep Impact (EPOXI), la comète 103P/Hartley 2 fut survolée et photographiée. Enfin, de 2014 à 2016, la sonde ROSETTA analysa la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko en suivant son orbite. La sonde largua l'atterrisseur Philae, qui se posa à la surface de la comète 67P. Jusqu'alors, seuls des survols avaient été effectués pour analyser les noyaux cométaires. Ce fut donc la première fois qu'une analyse *in situ* d'une comète, si loin du Soleil, fut réalisée. Pendant 26 mois, la sonde suivit l'évolution de la comète, dont sa mise en activité.

Figure 1.4 – Chronologie des missions spatiales ayant pour objet d'étude les comètes. Infographie inspirée de (Groussin et al., 2019).

Dans le futur, la mission Comet Interceptor, dont le lancement est prévu pour 2029, aura pour objectif d'intercepter une comète de type DNC (pour Dynamically New Comet), qui entrerait pour la première fois dans le Système Solaire interne depuis sa formation, avec la possibilité que cette dernière soit interstellaire (Snodgrass and Jones, 2019). La comète qui sera survolé pourrait aussi provenir du nuage d'Oort. Dans les deux cas, cela permettrait notamment d'étudier l'impact des premiers échauffements sur la composition cométaire. La sonde sera lancée pour se positionner au niveau du point de Lagrange L2 Terre-Soleil, en orbite stable, en attente d'un objet d'intérêt. Une fois ce dernier repéré, la sonde sera lancée afin de croiser l'orbite de l'objet à temps pour l'étudier. Le projet AMBITION, visant à rapporter sur Terre du matériau cryogénisé issu d'un noyau cométaire, a également été proposé par Bockelée-Morvan et al. (2021), dans le cadre du projet de l'ESA Voyage 2050, mais n'a finalement pas été retenu. Il illustre cependant la perspective de l'après-Rosetta : le retour, à froid, d'échantillons issus d'un noyau cométaire.

Brièvement introduites ici, les comètes 1P/Halley, 81P/Wild2 et 67P/Churyumov-Gerasimenko feront l'objet d'une présentation plus détaillée dans la partie suivante.

### 1.4 Composition du matériau cométaire

#### 1.4.1 1P/Halley

Tableau 1.2 – Abondances relatives moyennes des éléments détectés dans les particules de poussières de 1P/Halley par l'instrument Vega-1. Le magnésium est l'élément de référence. Ces données sont tirées de Jessberger et al. (1988).

Élément	Particules de 1P/Halley	CI	Halley/CI
H	2025 ± 385	492	4.1
C	814 ± 165	70.5	11.6
N	42 ± 14	5.6	7.5
O	890 ± 110	712	1.3
Na	10 ± 6	5.3	1.9
Mg	≡100	≡100	1.0
Al	6.8 ± 1.7	7.9	0.9
Si	185 ± 19	93	2.0
S	72 ± 23	47.9	1.5
K	0.2 ± 0.1	0.35	0.5
Ca	6.3 ± 1.9	5.68	1.2
Ti	0.4 ± 0.2	0.22	1.9
Cr	0.9 ± 0.2	1.25	0.7
Mn	0.5 ± 0.2	0.88	0.6
Fe	52 ± 9	83.7	0.6
Co	0.3 ± 0.2	0.21	1.2
Ni	4.1 ± 2.1	4.59	0.9

La comète 1P/Halley fut la première comète analysée *in situ*. Les spectromètres de masse PUMA-1, PUMA-2 et PIA (pour Particulate Impact Analyser), respectivement embarqués à bord des sondes Vega-1, Vega-2 et Giotto avaient pour objectif l'analyse des poussières cométaires (Kissel et al., 1986; Sagdeev et al., 1986). Grâce à une très grande vitesse relative (68 km/s pour PIA et 78 km/s pour PUMA-1 et 2) entre les poussières cométaires et les sondes, l'impact de ces poussières sur les cibles métalliques ionisa directement les particules collectées, ce qui permit d'analyser immédiatement ces dernières. La résolution en masse de ces trois spectromètres est comprise entre 50 et 200 (Lawler et al., 1989), ce qui limita les possibles interprétations. La masse totale de particules collectée par ces trois instruments serait comprise entre  $5 \times 10^{-17}$  et  $5 \times 10^{-12}$  g (Fomenkova et al., 1991; Fomenkova et al., 1992).

La composition élémentaire moyenne des particules de poussière de la comète 1P/Halley a été estimée par Jessberger et al. (1988) à partir de 79 spectres de masse mesurés par PUMA-1 (voir Tableau 1.2). La quantification nécessite d'une part, un facteur correctif pour passer des abondances ioniques aux abondances élémentaires. D'autre part, cela nécessite l'utilisation d'un élément de référence à partir duquel sont calculées les abondances relatives. Les éléments régulièrement employés comme référence sont le Fer, le Magnésium et le Silicium.

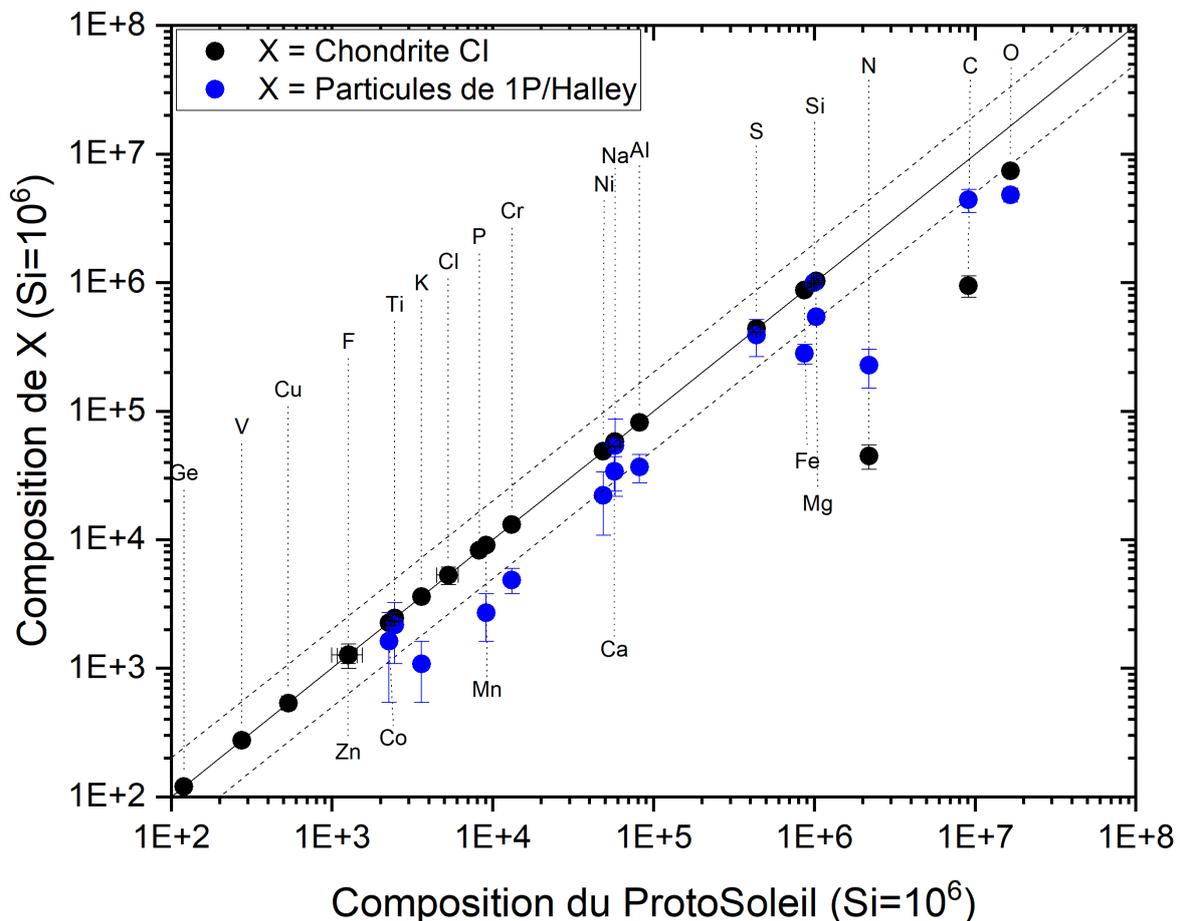


Figure 1.5 – Comparaison de la composition élémentaire des particules de la comète 1P/Halley (cercles bleus) (Jessberger et al., 1988), des chondrites de type CI (cercles noirs) avec la composition élémentaire de la photosphère solaire (Lodders, 2020).

On distingue deux groupes d'éléments présentés dans la Figure 1.5 :

- Les éléments majeurs : H, C, N, O, S, Mg, Si et Fe, les plus abondants dans les particules cométaires.
- Les éléments mineurs : Na, Al, Ca, K, Ni, etc..., moins abondants.

L'abondance des éléments plus lourds (c'est-à-dire autres que H, C, O et N) est très proche de celle de la photosphère solaire à un facteur deux près (Jessberger, 1999).

Dans le Tableau 1.2, on retrouve également la composition élémentaire de la comète comparée à celle des chondrites de type CI. Pour la majorité des éléments, la valeur du rapport est proche de 1, signifiant que les abondances élémentaires de ces deux objets sont quasiment identiques. Cette similitude est aussi montrée sur la Figure 1.5, dans laquelle les rapports élémentaires sont normalisés au silicium. Néanmoins, l'hydrogène, le carbone, l'oxygène et l'azote sont plus abondants dans les particules de poussières cométaires que dans les chondrites de type CI. La phase réfractaire des particules de poussières est donc à la fois minérale et organique, et la proportion de matière organique est plus élevée dans les poussières cométaires que dans les chondrites de type CI.

L'étude des spectres issus des instruments PUMA et PIA, a suggéré l'existence de trois familles de particules (Kissel et al., 1986), caractérisés par l'abondance spécifique de certains éléments dans les spectres :

- *Les grains mixtes* : caractérisés par un mélange homogène d'éléments associés aux phases organique (C, H, N et O) et inorganique (Na, Mg, Si, S, Fe et O).
- *Les grains organiques* : caractérisés par une abondance très élevée des éléments associés à la phase organique (C, H, N et O).
- *Les grains silicatés* : caractérisés par une abondance très élevées des éléments d'une phase minérale (Mg, Si, Fe et O).

Ces résultats ont alors introduit une nouvelle appellation pour qualifier les particules, ou grains, dominés par les éléments légers : les grains « CHON » (Clark et al., 1987). Quelques années plus tard, après un réexamen des spectres, il a été montré que les grains contenant uniquement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote n'existeraient finalement pas. En réalité, tous les grains contiendraient à la fois de la matière organique et des phases minérales (Jessberger, 1999; Lawler and Brownlee, 1992). De plus, les résultats tirés des spectres de PUMA-1 et PUMA-2 ont rendus possible la classification, ainsi qu'une quantification moyenne, des différentes familles chimiques associées au carbone, qui composeraient le matériau cométaire : 5% de polymères organiques, 5% de carbonates, 10% de carbone élémentaire, 20% d'hydrocarbures et 60% de matière organique complexe (Fomenkova, 1999). Cette dernière présente des similitudes avec la matière organique insoluble (IOM) retrouvée dans les météorites. D'après les travaux de Kissel and Krueger (1987), la composante organique réfractaire s'organiserait comme une coque (ou une enveloppe) autour de la matière minérale silicatée, en accord avec le modèle de formation des poussières interstellaires de Greenberg (1982).

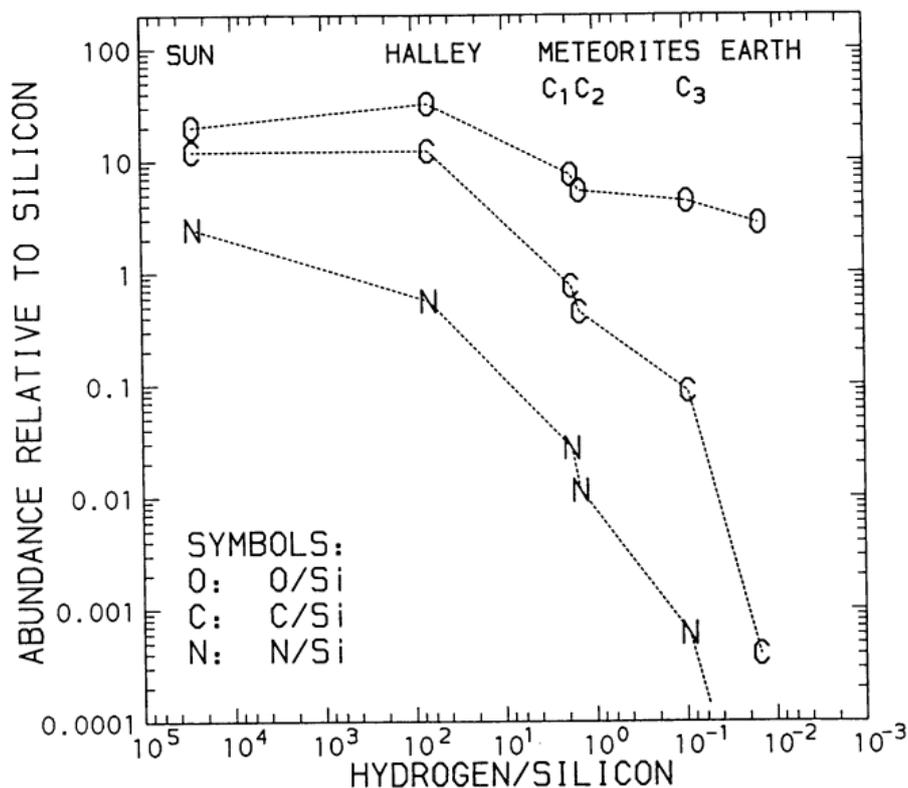


Figure 1.6 – Rapports élémentaires O/Si, C/Si et N/Si, en fonction du rapport H/Si, pour la comète 1P/Halley à partir des données de Giotto, le Soleil, des météorites carbonées et la Terre. Crédits : (Geiss, 1988a).

La Figure 1.6 permet de comparer les rapports élémentaires O/Si, C/Si et N/Si du Soleil, des particules de la comète 1P/Halley, et de certaines météorites carbonées. Ces rapports élémentaires sont très similaires dans le Soleil et la comète 1P/Halley, alors qu'ils présentent des valeurs significativement plus faibles dans les météorites. Cette comparaison est l'un des principaux arguments suggérant que 1P/Halley aurait été moins altérée que les météorites de type CI.

Il est d'usage de comparer l'abondance élémentaire d'un objet à celle du Soleil pour estimer son degré de primitivité. À titre d'exemple, les chondrites de type CI (voir §1.5.1) sont parmi les objets les plus primitifs du Système Solaire. Leur composition élémentaire est très proche de celle de la photosphère solaire, exceptée pour les éléments légers tels que C, N et O. La Figure 1.6 présente l'abondance (relative à Si) de ces trois éléments dans la comète 1P/Halley. Sur cette figure, on remarque que l'abondance cométaire est similaire à celle du Soleil, plus que ne l'est l'abondance des météorites carbonées.

D'après Lawler et al. (1989), la phase minérale des particules de Halley serait principalement composée de silicates, métaux, oxydes et sulfures. Le magnésium serait principalement contenu dans les silicates, tandis que le fer serait présent dans diverses phases (magnétite, sulfures, métaux et silicates). Il semblerait que les grains soient toujours constitués d'un mélange de différents minéraux. Aucun grain ne semble être constitué d'un unique type de minéral. Le meilleur analogue à la matière minérale contenue dans les particules de 1P/Halley sont les particules de poussière interplanétaires chondritiques et poreuses (ci-après CP-IDPs pour Chondritic and Porous Interplanetary Dust Particles, présentées §1.5.2.1). Les CP-IDPs, présentant des similarités avec les particules 1P/Halley, sont dominées par des minéraux anhydres tels que des silicates riches en magnésium. Les rapports Mg/Si et Fe/Si des particules cométaires

présentent une très large variabilité. Ces rapports sont compris entre 0.01 et 100 (voir Figure 1.7). Cependant, la variabilité de ces rapports a été centrée sur les valeurs solaires et chondritiques.

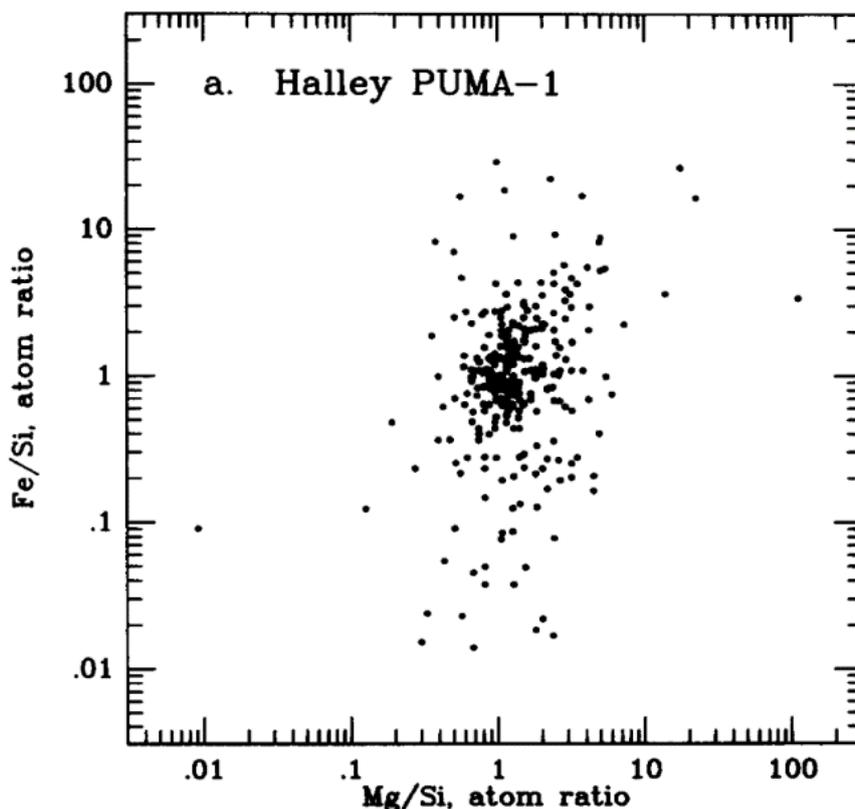


Figure 1.7 – Distributions des rapports élémentaires Mg/Si en fonction de Fe/Si des particules de Halley. Crédits : Lawler et al. (1989).

### 1.4.2 81P/Wild 2

La mission Stardust est le premier retour d'échantillons cométaires sur Terre. Des particules de poussières éjectées du noyau de la comète 81P/Wild 2 ont été collectées grâce au collecteur présenté sur l'image de gauche de la Figure 1.8. Ce dernier était constitué de 132 cellules remplies d'un aérogel composé majoritairement de silice (Sandford et al., 2010). L'objectif était de limiter l'altération des particules lors de la collecte en ralentissant leur vitesse d'impact, qui était de l'ordre de 6.1 km/s (Brownlee, 2014; Brownlee et al., 2006). De petites feuilles d'aluminium de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur étaient également disposées entre les compartiments d'aérogel. Certaines particules ont été collectées directement sur ces feuilles d'aluminium. Brownlee et al. (2006) ont estimé à plusieurs milliers le nombre de particules collectées (représentant quelques milligrammes), de tailles variables allant de 1 à 300  $\mu\text{m}$ .

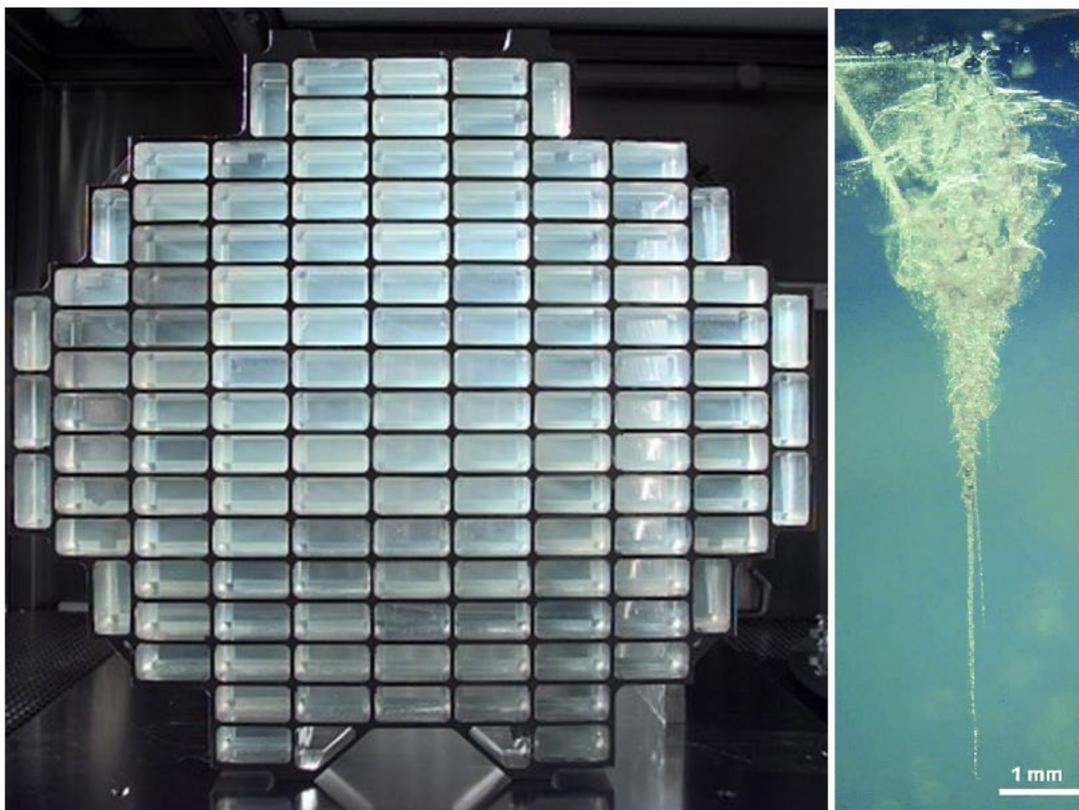


Figure 1.8 – Photo de gauche : collecteur de la mission Stardust et ses 132 cellules d'aérogel Crédits : (Tsou et al., 2003). Photo de droite : exemple de trainée laissée par une particule cométaire collectée dans l'aérogel (entrée par le haut de l'image). Crédits : (Marty et al., 2008)

Lors de la collecte, les particules ont été altérées thermiquement et ont donc évolué chimiquement (Leroux, 2012). D'après les auteurs, l'onde de choc due à l'implantation des particules dans l'aérogel aurait causé une augmentation de température comprise en 10 000 et 20 000 K. La profondeur de pénétration était au maximum de 2 cm, et la trainée laissée par les particules prenait généralement la forme d'un bulbe (voir panneau droit de la Figure 1.8). De plus au cours de la collecte dans l'aérogel, les particules se sont fragmentées et se sont dispersées le long des traînées d'impact, comme le témoigne l'image de droite sur la Figure 1.8.

La caractérisation de la phase organique des grains cométaires collectés dans l'aérogel est très complexe. Premièrement, l'échauffement thermique entraîné par la vitesse de collecte des particules défavorisa la conservation des éléments volatils constituant la matière organique, et modifia la phase réfractaire. De plus, les impacts engendrèrent une modification locale et inhomogène de la composition du gel collecteur (Sandford et al., 2010). La seconde raison empêchant la caractérisation de la matière organique réfractaire est justement liée à la composition de l'aérogel. En effet, l'aérogel est un mélange de silice et de composés organiques azotés, lesquels ont évolué lors de la collecte des particules cométaires. Il est donc difficile de distinguer la matière organique de l'aérogel préexistante, qui a été transformée lors de l'impact, de celle des particules cométaires (Stephan et al., 2007). En revanche, la caractérisation de la phase minérale des particules de 81P/Wild 2 fut surprenante et variée (voir Tableau 1.3). La découverte majeure fut la détection de minéraux formés à haute température ( $T > 2000$  K). Enfin, les particules terminales semblent être dominées par des olivines et des pyroxènes (Zolensky et al., 2006).

Tableau 1.3 – Liste des familles de minéraux identifiées dans les particules de poussières de 81P/Wild 2. Tableau adapté de Bardyn (2016); Le Roy (2011).

<b>Silicates anhydres</b>	<b>Silicates hydratés</b>	<b>Oxydes et Hydroxydes</b>
<b>Olivine</b>	<i>Smectite*</i>	<i>Ilémité / Ulvöspinelle</i>
<i>riche en Mg (Forstérite) (t)</i>	<i>Serpentine*</i>	<i>Brownmillérite</i>
<i>riche en Fe (Fayalite) (t)</i>	<i>Richtérite</i>	<i>Magnétite**</i>
<i>riche en Mg et Fe</i>		<i>Chromite</i>
	<b>Eléments et Alliages</b>	<i>Pérovskite</i>
<b>Pyroxène pauvre en Ca</b>	<i>Kamacite</i>	<i>Spinelle</i>
<i>riche en Mg (Enstatite)</i>	<i>Taénite</i>	<i>Ferrihydrite</i>
<i>constitué de Mg et Fe (Orthopyroxène)</i>	<i>Osbornite</i>	<i>Corindon</i>
<b>Pyroxène riche en Ca</b>	<b>Halides</b>	<b>Carbonates</b>
<i>Diopside</i>	<i>Halite</i>	<i>Calcite*</i>
<i>Pigeonite</i>		<i>Dolomite*</i>
<i>Wollastonite</i>	<b>Sulfures</b>	<i>Breunnerite</i>
<i>Clinopyroxène riche en Ca, Al et Ti</i>	<i>Troïlite</i>	
<i>Fassaïte</i>	<i>Pyrrhotite</i>	<b>Phases amorphes</b>
<i>Augite</i>	<i>Pentlandite</i>	<i>Olivine*</i>
	<i>Sphalérite</i>	<i>Pyroxène*</i>
<b>Melilite</b>	<i>Cubanite</i>	<i>GEMS*</i>
<i>Gehlénite</i>		<i>Carbone</i>
<i>Akermanite</i>	<b>Sulfates</b>	
	<i>Fe-sulfate</i>	
<b>Feldspath</b>		
<i>riche en K (type Orthose)</i>	<b>Phosphates</b>	
<i>riche en Na (type Albite)</i>	<i>Fluorapatite</i>	
<i>riche en Ca (type Anorthite)</i>	<i>Merrillite</i>	
<b>Feldspathoïde</b>	<b>Phosphures</b>	
<i>Néphéline</i>	<i>Schreibersite*</i>	
<b>Eifelite - Roedderite</b>		
<b>Quartz</b>		
<i>Cristobalite</i>		
<i>Tridymite</i>		

**Notes.** \* signifie que l'identification de ces minéraux reste incertaine ou que la quantité détectée est faible. \*\* désigne un minéral ayant une identification incertaine voire très faible.

Les analyses des échantillons piégés dans l'aérogel et des résidus présents dans les cratères formés sur les feuilles d'aluminium suggèrent que les particules de 81P/Wild 2 contiennent des composants réfractaires. Ces derniers semblent similaires à ceux trouvés dans les météorites primitives : inclusions riches en Calcium et Aluminium (CAIs) (Schmitz et al., 2009; Simon et al., 2008; Zolensky et al., 2006) et fragments de chondres (Leroux et al., 2008; Nakamura et al., 2009). Les CAIs sont formés à haute température, dans les zones internes du disque protoplanétaire, très tôt dans l'histoire du Système Solaire. La surprenante coexistence de ces minéraux avec des glaces cométaires implique alors qu'un transport de matière ait eu lieu, entre les zones internes et externes du disque protoplanétaire (voir Figure 1.9), avant l'accrétion du noyau de 81P/Wild 2 (Brownlee, 2014). La faible teneur en grains présolaires dans les particules analysées de 81P/Wild2 supporte également l'hypothèse d'un transfert de matière au sein du disque protoplanétaire (Floss et al., 2013).

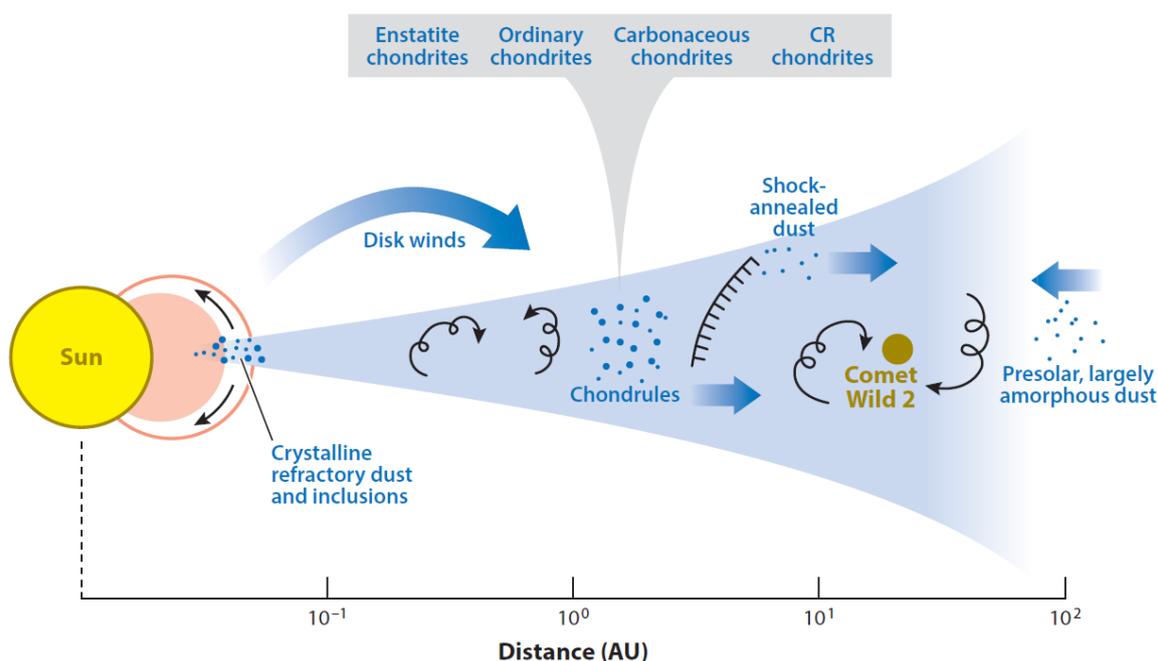


Figure 1.9 – Schéma indiquant les principaux mécanismes physico-chimiques à l'œuvre dans le disque protoplanétaire. Le transport turbulent de matière des régions internes du disque protoplanétaire aux régions externes où se formeraient les comètes est schématisé par les différentes flèches noires. Cette figure a été publiée par Brownlee (2014).

Parmi les minéraux détectés (Tableau 1.3), des oxydes de fer (magnétite), ainsi que des sulfures (cubanite, pyrrhotite et pentlandite) ont été identifiés et pourraient être les témoins d'une altération aqueuse. Cependant, les phyllosilicates, des minéraux hydratés fréquemment présents dans les IDPs ou météorites, n'ont pas été identifiés (Joswiak et al., 2012; Wooden, 2008; Wozniakiewicz et al., 2012; Zolensky et al., 2006). Au vu de la diversité des minéraux observés, il est envisagé que ces quelques minéraux, produits par altération aqueuse, aient une origine différente du reste du matériau cométaire. Ces derniers pourraient être les débris d'un corps parent hydraté, transportés vers les zones externes et froides du disque protoplanétaire (Brownlee, 2014).

Les minéraux prédominants (>50%) dans les particules de 81P sont cristallins. Plus précisément, ces minéraux sont des silicates anhydres et des sulfures (Horz et al., 2006; Zolensky et al., 2006). Consensuellement, il semblerait que les comètes et les CP-IDPs soient apparentées. De ce fait, il

était donc attendu que les particules cométaires soient porteuses de GEMS (pour Glass with Embedded Metal and Sulfides, voir §1.5.2.1.2), minéraux très abondants dans les CP-IDPs (Ishii et al., 2008). Des matériaux nommés « GEMS-like » ont effectivement été identifiés dans les échantillons Stardust, mais leur composition s'éloigne de celle des GEMS extraits de CP-IDPs. La morphologie de ces minéraux est similaire à celles des GEMS, avec un cœur métallique entouré d'une coque de sulfures. Cependant, les *GEMS-like* retrouvés dans les trainées des particules de Wild 2 auraient pu être produits lors de l'échauffement des particules au contact de l'aérogel. Ces *GEMS-like* pourraient tout aussi bien être le produit de réactions entre GEMS et SiO<sub>4</sub> (composant majoritaire de l'aérogel). Enfin, des expériences de laboratoire montrent que l'impact à 6km/s de particules de pyrrhotite (minéral différent des GEMS) sur l'aérogel formerait également des sphérules de métal entouré d'une pellicule de sulfures, très similaire à ce qui est observé dans les trainées Stardust. Considérer les *GEMS-like* tels que d'authentiques GEMS cométaires dans ces échantillons est donc assez délicat (Ishii et al., 2008).

Tableau 1.4 – Composition élémentaire moyenne des particules de poussières de la comète 81P/Wild 2 capturées dans l'aérogel et impactées sur les feuilles d'aluminium. Les abondances sont comparées à celles des Chondrites de type CI. Adaptation du tableau de Stephan (2008).

Élément	Wild2 <sub>[aérogel]</sub>	Wild2 <sub>[feuilles-Al]</sub>	$\sigma$	CI	Wild2 <sub>[aérogel]</sub> /CI	Wild2 <sub>[feuilles-Al]</sub> /CI
Li	0.0096	0.015	0.0054	0.0053	1.8	2.8
Na	13	20	7	5.3	2.5	3.8
Mg	≡ 100	≡100	—	≡100	1.0	1.0
Al	16	—	—	7.9	2.0	—
Si	—	71	—	93	—	0.8
P	—	0.17	—	0.97	—	0.2
S	7.9	3.7	4.2	48	0.2	0.1
K	2.9	1.6	1.3	0.35	8.3	4.6
Ca	2.8	6	3.2	5.7	0.5	1.1
Sc	0.0093	0.0089	0.0004	0.0032	2.9	2.8
Ti	0.34	0.12	0.22	0.22	1.5	0.5
V	0.031	—	—	0.027	1.1	—
Cr	1.3	0.48	0.82	1.26	1.0	0.4
Mn	0.8	0.49	0.31	0.89	0.9	0.6
Fe	81	18	63	84	1.0	0.2
Co	0.45	0.15	0.3	0.21	2.1	0.7
Ni	5.2	2.1	3.1	4.6	1.1	0.5
Cu	0.12	—	—	0.049	2.4	—
Zn	0.15	—	—	0.117	1.3	—
Ga	0.011	—	—	0.0035	3.1	—

La composition élémentaire des particules de poussières de 81P/Wild 2 a été mesurée à partir des particules extraites de l'aérogel et des cratères d'impacts sur les feuilles d'aluminium. Les éléments volatils (C, H, O et N) n'ont pas été quantifiés pour les raisons exposées plus tôt. Certains éléments n'ont pas été quantifiés en raison des interférences de mesure causées par le support de collecte. Le silicium n'a pas été quantifié dans les particules extraites de l'aérogel, et l'aluminium n'a pas été quantifié dans les résidus présents au fond des cratères des feuilles d'aluminium. Les deux compositions élémentaires ont été comparées à celle des Chondrites de type CI. Le Tableau 1.4 présente la comparaison de ces abondances élémentaires, et met en exergue la similarité, à un

facteur 4 près, entre la composition des particules de 81P/Wild 2 et celle des chondrites de type CI. Seul le potassium présente une surabondance qui reste à ce jour inexpliquée.

### 1.4.3 67P/Churyumov-Gerasimenko

#### 1.4.3.1 La mission Rosetta, ses instruments et ses objectifs

La mission Rosetta, est une mission spatiale du programme Horizon 2000 de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) ayant pour objectif l'étude de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Sélectionnée en 1993 et lancée en 2004, la sonde Rosetta a atteint la comète 67P en août 2014 et l'étudia 26 mois durant, avant que la mission ne s'achève le 30 septembre 2016.

À l'origine, la mission baptisée Comet Nucleus Sample Return (CNSR), avait pour objectif de rapporter sur Terre un échantillon de glace cométaire. Cependant, après le désistement de la NASA, l'ESA repensa la mission et modifia quelques peu le cap : apporter le laboratoire à la comète ! La mission Rosetta était née. La comète cible était initialement 46P/Wirtanen (Schwehm and Schulz, 1999), cependant face à la défaillance du lanceur Ariane 5 en décembre 2002, le lancement fut retardé et la comète cible modifiée. La nouvelle comète sélectionnée fut 67P/Churyumov-Gerasimenko. La mission Rosetta est l'unique mission à ce jour à avoir analysé *in situ* le noyau d'une comète en ayant fait « acométir » un atterrisseur nommé Philae. Les étapes majeures du périple de Rosetta sont synthétisées dans le Tableau 1.5 et schématisées sur la Figure 1.10.

Tableau 1.5 – Dates événementielles de la sonde Rosetta. Adaptation de Glassmeier et al. (2007) et Isnard (2019).

<b>Date</b>	<b>Évènement</b>
02/03/2004	Lancement de la sonde Rosetta
04/03/2005	Première assistance gravitationnelle terrestre
25/02/2007	Assistance gravitationnelle de Mars
13/11/2007	Deuxième assistance gravitationnelle de la Terre
05/09/2008	Survol de l'astéroïde Steins
13/11/2009	Troisième et dernière assistance gravitationnelle de la Terre
10/07/2010	Survol de l'astéroïde Lutetia
08/06/2011	Entrée en hibernation de la sonde pour économie d'énergie
20/01/2014	Sortie d'hibernation de la sonde (après 31 mois)
01/05/2014	Début des manœuvres de ralentissement à l'approche de la comète
28/06/2014	Première image de la comète (à 86 000 km)
14/07/2014	Mise en évidence de la forme bilobée de la comète (12 000 km)
06/08/2014	Rendez-vous avec la comète : mise en orbite cométaire de la sonde (100 km)
01/10/2014	Cartographie du noyau pour repérer le lieu d'atterrissage de Philae (16 km)
12/11/2014	Atterrissage (et rebond) de Philae sur la comète (0 km)
09/07/2015	Fin des communications entre Rosetta et Philae
13/08/2015	Périhélie de la comète (1,24 ua)
30/09/2016	Fin de la mission avec l'atterrissage de la sonde Rosetta sur la comète

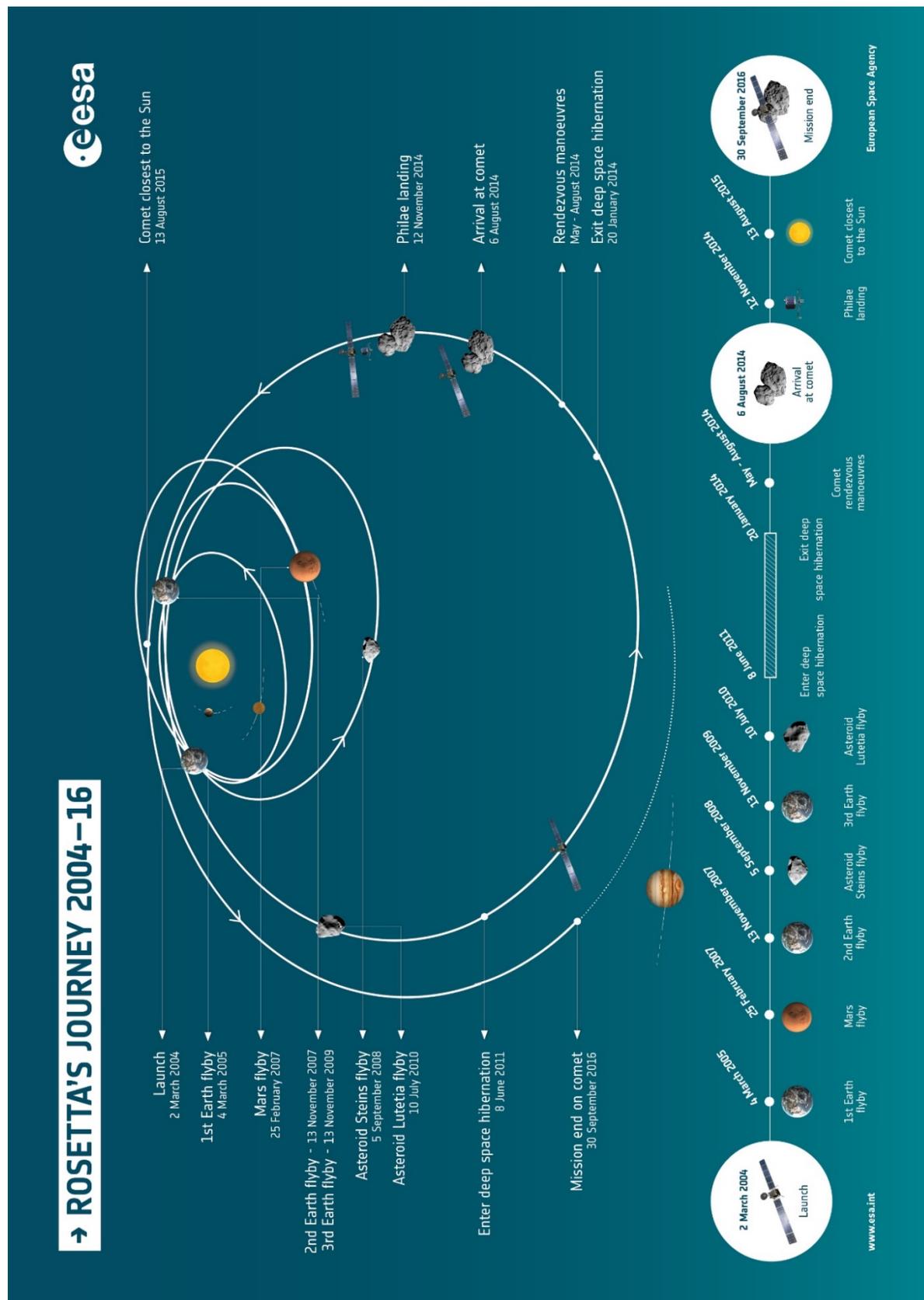


Figure 1.10 – Déroulé des évènements marquants de la sonde Rosetta au cours de son voyage vers la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Crédits : ESA/Rosetta

L'objectif de la mission était une caractérisation globale du noyau, permettant de décrire ses propriétés dynamiques et morphologiques, ainsi que sa composition chimique. L'étude des propriétés chimiques, minéralogiques et isotopiques des phases volatile et réfractaire était également un point crucial. Cette mission visait à suivre la mise en activité de la comète afin d'étudier les interactions gaz/poussières, s'opérant entre la surface du noyau et la coma interne. Enfin, le dernier objectif était d'étudier les processus et les interactions qui régissent les régions exposées au vent solaire, avec l'éjection de gaz et de matière lors de l'approche du périhélie (Glassmeier et al., 2007).

À bord de la sonde Rosetta, 21 instruments répartis sur l'orbiteur et l'atterrisseur ont analysé le noyau cométaire avant, pendant et après le périhélie de 67P. L'orbiteur était équipé de 11 instruments présentés brièvement sur la Figure 1.11, dont l'instrument COSIMA (pour COmetary Secondary Ions Mass Analyzer, détaillé §2.2.1). L'atterrisseur Philae était équipé de 10 instruments présentés en Figure 1.12. Une description approfondie des instruments est proposée par Glassmeier et al. (2007).

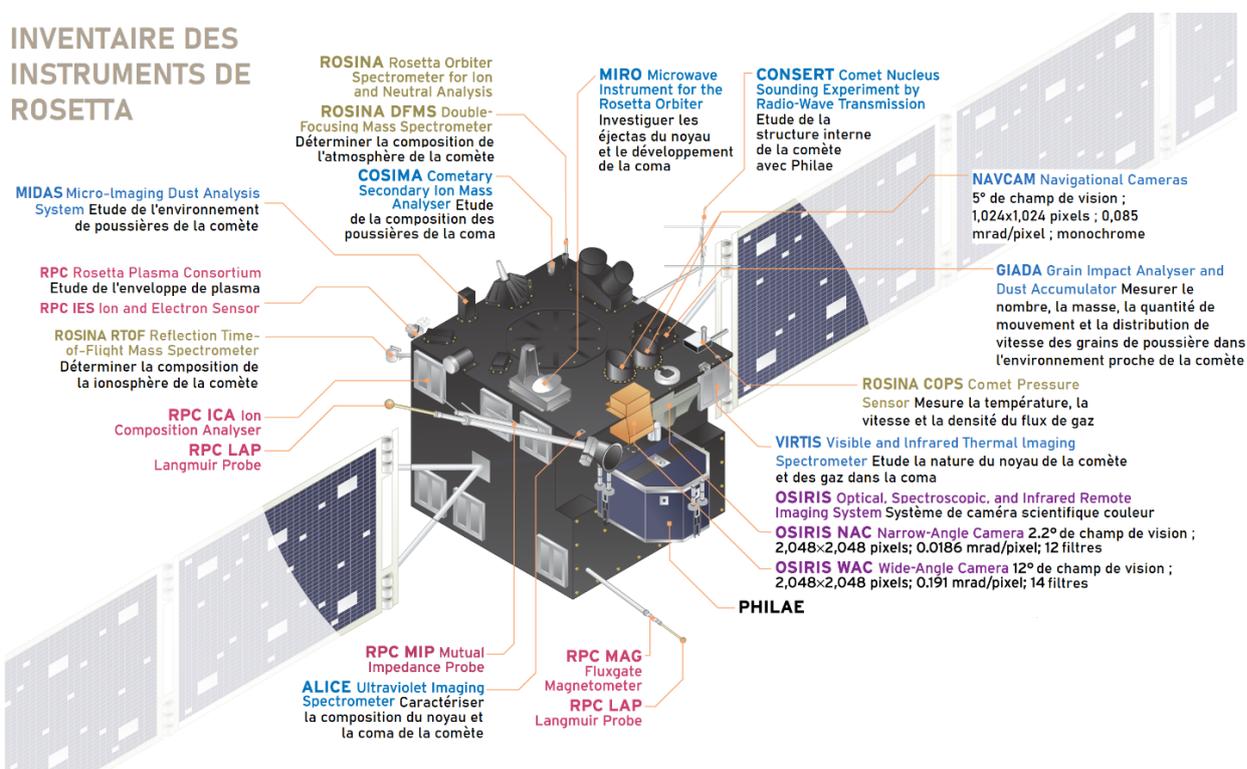


Figure 1.11 – Schéma illustrant la sonde Rosetta et les caractéristiques principales de ses 11 instruments. Adaptation de la figure de Emily Lakdawalla, Charles H. Braden, and Loren A. Roberts for The Planetary Society : <https://www.planetary.org/space-images/rosetta-instrument-inventory>

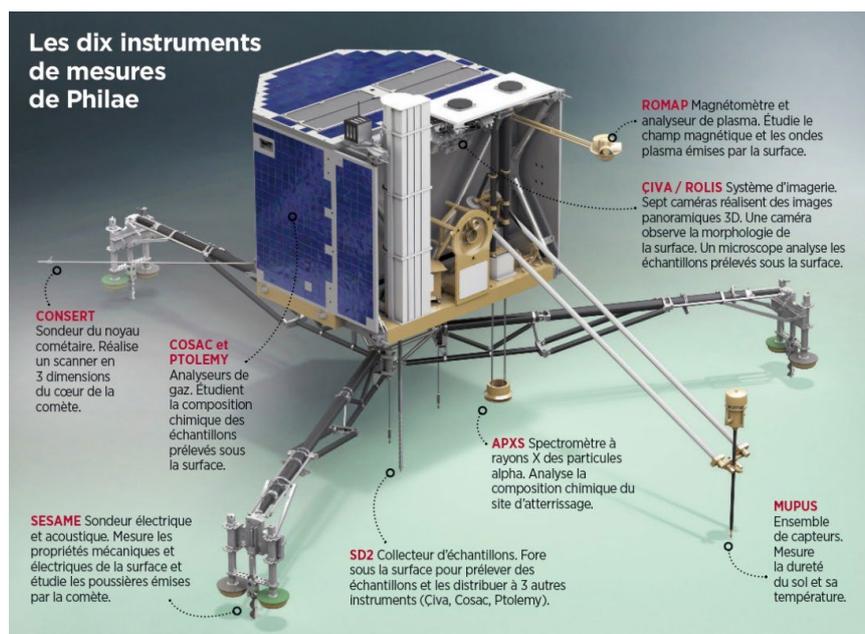


Figure 1.12 – Schéma illustrant l'atterrisseur Philae et les caractéristiques principales des 10 instruments.  
Crédits : ESA.

### 1.4.3.2 Principaux résultats de la mission Rosetta

Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons davantage à la matière réfractaire cométaire, qu'elle soit organique ou minérale. La mission Rosetta a permis l'étude de ces deux composantes grâce à l'analyse complémentaire d'instruments à bord de la sonde et de l'atterrisseur Philae. Bien que l'objectif soit de caractériser la phase réfractaire, les résultats concernant la phase gazeuse de la comète peuvent aider à l'interprétation, permettant d'avoir une vue d'ensemble sur la composition de la comète.

#### 1.4.3.2.1 Composition de la phase gazeuse

L'instrument COSAC, chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (ou CPG-SM) à temps de vol à bord de l'atterrisseur, analysa la matière soulevée par le premier rebond de Philae à la surface du noyau (Goesmann et al., 2015). La faible résolution en masse de cet instrument ( $m/\Delta m = 300$ ) compliqua l'attribution des pics à chaque masse. Un spectre fut tout même mesuré. La comparaison de ce spectre avec différents spectres de référence NIST (National Institute of Standards and Technology), permis de proposer une première composition potentielle, faisant intervenir plusieurs familles chimiques, dont des composés jusqu'alors jamais détectés dans les comètes (Goesmann et al., 2015). Altwegg et al. (2017) proposèrent une composition alternative en s'appuyant sur les résultats obtenus à partir de l'instrument ROSINA. Leseigneur et al. (2022) ont également proposé une composition alternative avec 12 molécules organiques, dont 9 étaient déjà candidates dans la première étude du spectre de masse de COSAC (Goesmann et al., 2015) que sont ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CHONH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  et  $\text{CH}_3(\text{OH})\text{CH}_3(\text{OH})$ . Dans les trois cas, les molécules proposées pour reconstituer le motif spectral suggèrent qu'une grande diversité de familles chimiques pourrait constituer la phase organique des particules cométaires.

En parallèle, l'instrument Ptolemy, le deuxième GC-MS de Philae ayant une résolution en masse de 1 unité de masse (u) (Morse et al., 2016), analysa le gaz issu du noyau après le premier le rebond. Ce spectre de masse pourrait présenter la signature du motif de fragmentation d'un polymère organique très spécifique : le Polyoxyméthylène (POM) (Wright et al., 2015). D'après les auteurs,

certaines fragments pourraient provenir de la fragmentation du POM, comme  $\text{CH}_2\text{O}$  qui est le monomère du POM. Ce polymère est souvent cité dans le contexte des études cométaires car il pourrait être à l'origine de sources distribuées du formaldéhyde, et pourrait expliquer les profils d'abondances de cette molécule dans la coma de plusieurs comètes (Cottin and Fray, 2008; Hadraoui, 2020). Cependant, d'autres attributions sont également envisageables pour l'interprétation de ce spectre, n'impliquant pas la présence du POM (Altwegg et al., 2017).

L'instrument DFMS (pour Double Focusing Mass Spectrometer) est un spectromètre de masse à secteur magnétique à haute résolution ( $m/\Delta m = 9000$ ). Il fait partie de l'expérience ROSINA qui est à bord de l'orbiteur. Cet instrument a analysé les gaz présents dans la coma de 67P. Dès les toutes premières semaines de la mission, l'abondance (relative à l'eau) de 23 molécules a été mesurée (Le Roy et al., 2015a). Parmi ces molécules, des hydrocarbures, des composés oxygénés, azotés et soufrés ont été détectés et leur abondance présente des variations selon l'orientation du noyau. Ceci pourrait témoigner d'une inhomogénéité d'un hémisphère à l'autre de la comète (Le Roy et al., 2015a). De plus, l'instrument DFMS a également permis l'identification de composés particulièrement intéressants quant à l'origine du vivant ; la glycine et le phosphore (Altwegg et al., 2016). Le phosphore est un élément essentiel dans la structure des macromolécules telles que l'ADN ou l'ARN. La glycine est le plus petit acide aminé contenu dans les protéines. Sa détection avait déjà été rapportée dans les échantillons de 81P/Wild 2, mais cela avait été largement controversé (Elsila et al., 2009). Le 5 septembre 2016, alors que l'orbiteur Rosetta se rapprochait du noyau de la comète, une particule de poussière entra accidentellement dans l'instrument DFMS ROSINA et sublima en son sein. Cet événement singulier permit l'analyse de la matière « fraîchement » sublimée. Altwegg et al. (2017) ont ainsi confirmé la présence de certaines molécules précédemment proposées pour interpréter les spectres des instruments COSAC et Ptolemy (Goesmann et al., 2015; Wright et al., 2015). En plus de ces confirmations, l'identification d'autres molécules organiques ont été mises en évidence (voir Figure 1.13). De récentes études ont identifié la présence d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques allant jusqu'à 140 u (Schuhmann et al., 2019), qui semblent s'apparenter à la matière organique soluble météoritique (Hänni et al., 2022). Depuis, d'autres composés continuent d'être identifiés, élargissant, par exemple, la gamme des familles chimiques aux composés organosulfurés (Mahjoub et al., 2023).

La Figure 1.13 présente également d'autres espèces, non organiques, ayant été détectées par ROSINA. Parmi les dernières espèces répertoriées se trouvent des gaz rares (Marty et al., 2017) ou plus récemment encore, des sels d'ammonium (Altwegg et al., 2020). Ces sels sont d'ordinaire complexes à détecter en phase gazeuse en raison de leur instabilité, mais aussi à cause des interférences, causées par les liaisons OH des minéraux, dans l'infrarouge. Leur détection représente une découverte majeure d'un point de vue exobiologique et planétologique. D'une part, certains de ces sels d'ammonium pourraient intervenir dans la chimie prébiotique (Sanchez et al., 1966). Et d'autre part, ils pourraient représenter un réservoir important d'azote dans les comètes (Poch et al., 2020) et pourraient expliquer l'appauvrissement en azote habituellement mesuré dans les comètes (Altwegg et al., 2020).



Figure 1.13 – Liste des espèces identifiées par ROSINA dans la phase gazeuse de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko en septembre 2016. On peut noter que la présence de nombreuses autres molécules a été proposée depuis. Crédits : ESA.

### 1.4.3.2.2 Structure et composition de la phase réfractaire

Les instruments MIDAS et COSIMA ont fourni des images permettant de visualiser la structure morphologique des particules de poussières de la comète 67P. L'instrument MIDAS a identifié des particules de taille allant de 1 à 10  $\mu\text{m}$  (Bentley et al., 2016), tandis que COSIMA a obtenu des images résolues de particules de poussière allant de 30  $\mu\text{m}$  à 1 mm (Hilchenbach et al., 2016). La classification des particules par COSIMA s'articule autour de 2 familles distinctes. D'une part les particules compactes, et d'autre part les agrégats poreux, eux-mêmes déclinés en trois sous-catégories. Ces 4 typologies de particules sont présentées dans la Figure 1.14 et explicitées ci-dessous :

- **Particules compactes (a)** : Particules ayant des bords bien définis, d'une taille allant de 10 à 100 microns, sans sous-unité éparse. La surface de contact entre la particule et le support de collecte est faible et l'ombre de la particule est nette et bien définie.
- **Agrégats poreux** : Particules fragmentées, dont les sous-unités constitutives sont visibles. Des sous catégories de ces particules ont été identifiées :
  - o **Amas fragmentés (b)** : particule très fragmentée, groupement localisé de sous-unités, sans limites bien définies.
  - o **Amas liés (c)** : particule peu fragmentée, groupement de sous-unités liées et assez bien définies.
  - o **Agglomérats lâches (d)** : particule fragmentée dont les sous unités restent liées mais éparées

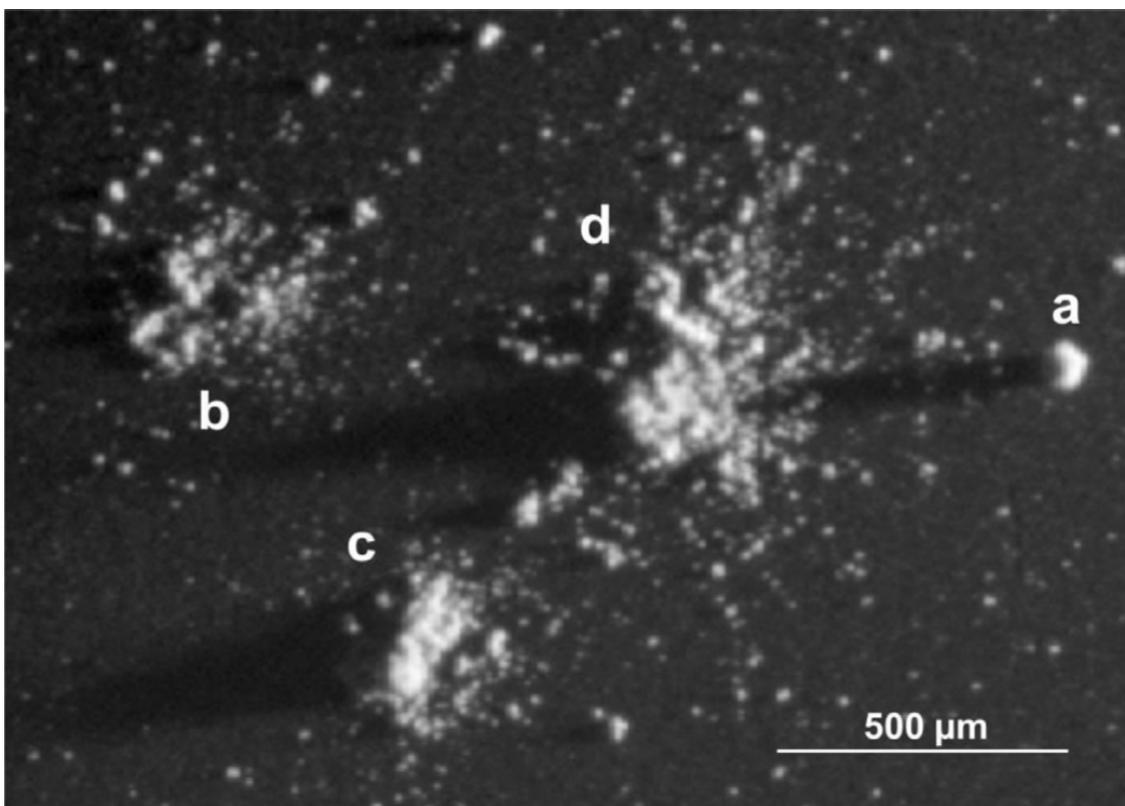


Figure 1.14 – Ensemble des 4 typologies de particules cométaires collectées par COSIMA. : une particule compacte (a), un amas fragmenté (b), un amas lié (c), et un agglomérat lâche (d). Crédits : (Langevin et al., 2016).

Bien que les sous catégories des agrégats poreux soient parfois complexes à distinguer, elle représenteraient 50% en nombre et 75% en masse des particules collectées par COSIMA (Merouane et al., 2017). Langevin et al. (2016) expliquent que la structure morphologique des particules présente une similarité avec celles des particules de poussière interplanétaires chondritiques et poreuses (CP-IDPs) ou encore celle des micrométéorites ultra carbonées d'Antarctique (UCAMMs). De plus, les images du système d'analyse de poussières cométaires par micro-imagerie (MIDAS) ont montré que la structure des particules pouvait s'apparenter à certaines IDPs. Les similarités de taille et l'agencement des sous-structures (voir Figure 1.15), renforcent l'hypothèse d'une parenté entre ces objets et les comètes (Mannel et al., 2019).

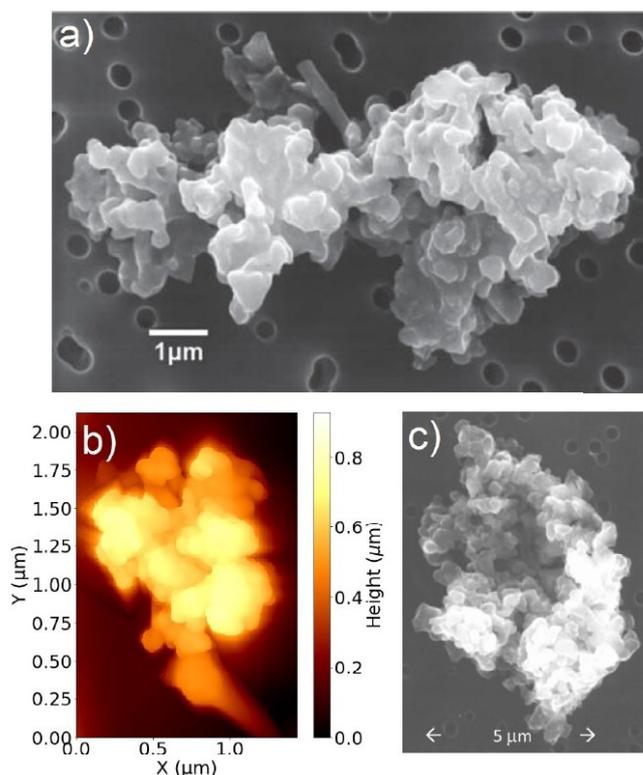


Figure 1.15 – Comparaison de la structure morphologique d'une particule de poussière de 67P (panneau b) à deux IDPs (panneaux a et c). Crédits : (Mannel et al., 2019)

Le spectromètre de masse à temps de vol COSIMA, à bord de la sonde Rosetta, avait pour objectif de caractériser la composition de la phase réfractaire des particules de poussières de 67P (Kissel et al., 2007). Cet instrument a collecté près de 35 000 particules ou fragments de particules cométaires réparties sur 21 cibles à une vitesse relative proche de  $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Merouane et al., 2017).

La composition élémentaire moyenne de la phase réfractaire des particules de poussières établie par Bardyn et al. (2017) est présentée dans le Tableau 1.6. Elle a été calculée pour 12 éléments, à partir de la somme de spectres acquis sur 30 particules différentes analysées par l'instrument COSIMA. Cette composition a été obtenue à partir des spectres d'ions positifs, excepté pour l'oxygène et l'azote pour lesquels l'abondance a été mesurée à partir des spectres d'ions négatif (Bardyn et al., 2017; Fray et al., 2017).

## Chapitre 1 : Les petits corps dans le Système Solaire

Tableau 1.6 – Composition élémentaire moyenne des particules de poussières de 67P, des Chondrites de type CI (Lodders, 2010) utilisées par Bardyn et al. (2017) pour calculer la composition relative des particules de 67P aux CI. Adaptation de (Bardyn et al., 2017)

Élément	67P	$\sigma^-$	$\sigma^+$	CI	$\sigma+/-$	67/CI	$\sigma^-$	$\sigma^+$
<b>C</b>	19	14	25	0.87	0.11	21.84	18.85	31.50
<b>N</b>	0.66	0.69	1.1	0.064	0.011	10.31	12.55	18.96
<b>O</b>	19	11	22	8.8	1.1	2.16	1.52	2.77
<b>Na</b>	0.28	0.18	0.56	0.07	0.01	4.00	3.14	8.57
<b>Mg</b>	0.4	0.2	0.4	1.2	0.1	0.33	0.19	0.36
<b>Al</b>	0.061	0.037	0.095	0.1	0.01	0.61	0.43	1.01
<b>Si</b>	3.5	1.7	3.7	1.1	0.1	3.18	1.83	3.65
<b>K</b>	0.0074	0.0035	0.0069	0.0042	0.0003	1.76	0.96	1.77
<b>Ca</b>	0.019	0.008	0.015	0.069	0.006	0.28	0.14	0.24
<b>Cr</b>	0.0093	0.0035	0.0062	0.015	0.001	0.62	0.27	0.45
<b>Mn</b>	0.015	0.003	0.003	0.011	0.001	1.36	0.40	0.40
<b>Fe</b>	$\equiv 1$			$\equiv 1$		$\equiv 1$		

Le tableau ci-dessus compare la composition élémentaire des particules de poussières de 67P avec celle des chondrites de type CI. L'abondance du carbone et de l'azote est très nettement supérieure dans les particules de poussières que dans les chondrites CI. Le rapport moyen N/C =  $0.035 \pm 0.011$  (Fray et al., 2017) est cohérent avec celui des particules de la comète 1P/Halley N/C =  $0.051 \pm 0.020$  (Jessberger et al., 1988). Ce rapport est également cohérent avec celui de la matière organique insoluble (IOM) des chondrites carbonées, mais ne correspond pas à celui de l'IOM issu de chondrite ordinaires (Alexander et al., 2007). Ceci suggère que la matière cométaire aurait vécu une évolution similaire à celle des chondrites riches en carbone, c'est-à-dire, ayant subi peu d'altération depuis leur formation (Fray et al., 2017).

La Figure 1.16 compare le rapport moyen C/Si =  $5.5^{+1.4}_{-1.2}$  des particules cométaires (Bardyn et al., 2017) avec celui du Soleil, des particules de 1P/Halley, d'IOM météoritiques ainsi que celui des IDPs. À nouveau, ce rapport est cohérent avec la valeur des particules de poussières de 1P/Halley. Cependant, il est significativement supérieur à la valeur des IDPs et celui des chondrites de type CI. Les chondrites de type CI sont des objets dont la composition est très proche de celle de la photosphère solaire, excepté pour les éléments volatils. L'appauvrissement en éléments volatils pourrait être dû à l'échappement de ces derniers au cours d'événement d'échauffement, ou aux possibles altérations (aqueuse et thermique) qu'auraient subi les chondrites de type CI (Braukmüller et al., 2018). Ainsi, le rapport C/Si élevé mesuré dans les particules de 67P tend à indiquer que la matière carbonée de ces dernières aurait été mieux préservée que la matière chondritique ou interplanétaire.

Les travaux de Isnard et al. (2019) ont également montré que le rapport H/C =  $1.04 \pm 0.16$  est supérieur aux valeurs des IOMs les plus primitifs des chondrites carbonées, tel que celui de la météorite d'Orgueil qui est de H/C =  $0.673 \pm 0.014$  (Alexander et al., 2007). D'après Isnard et al. (2019), cela impliquerait que le matériau cométaire réfractaire soit moins insaturé et donc probablement plus primitif que celui des CI. De plus, le rapport D/H =  $(1.57 \pm 0.54) \times 10^{-3}$  (Paquette et al., 2021) mesuré dans les particules cométaires témoignerait d'un matériau moins altéré que les IOMs, présentant des rapports D/H compris entre 1 et  $7 \times 10^{-4}$ .

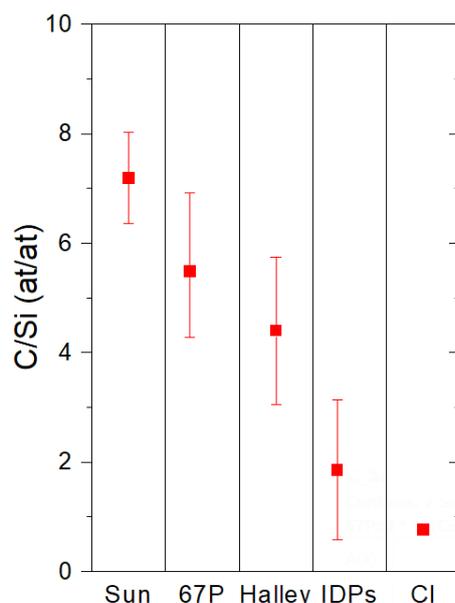


Figure 1.16 – Comparaison du rapport élémentaire C/Si moyen des particules de 67P (Bardyn et al., 2017), avec celui du Soleil et des chondrites de type CI (Lodders, 2010), des IDPs (Thomas et al., 1993) et de la comète 1P/Halley (Jessberger et al., 1988). Crédits : (Bardyn et al., 2017)

L'étude de la phase réfractaire a montré une abondance conséquente de matière organique par rapport à la matière minérale. Bardyn et al. (2017) ont estimé que les particules de poussières cométaires sont environ composées à 45% de matière organique et 55% de minéraux, en masse. La quantité de matière organique dans les particules cométaires est très élevée, comparativement à celle mesurée dans la plupart des objets du Système Solaire. Cette matière organique possède une signature spécifique (dans le mode positif de l'instrument) décrite par Fray et al. (2016) qui se décline en trois points majoritaires :

- Signature essentiellement marquée dans les faibles masses  $m/z < 60$
- Les fragments ioniques majoritaires sont :  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $C_2H_3^+$
- L'ion organique le plus intense est  $C^+$  dans la plupart des spectres.

Ces caractéristiques spectrales sont très différentes de celles observées dans les nombreuses molécules organiques étudiées par l'instrument de référence (COSIMA RM), avant l'arrivée de la sonde Rosetta à proximité de la comète 67P (Le Roy et al., 2015b). Deux échantillons d'IOM, issus de la météorite d'Orgueil et la météorite de Murchison, ont également été analysés avec l'instrument COSIMA RM. Les caractéristiques spectrales de ces IOMs météoritiques, sont comparables à celles des particules cométaires, suggérant la présence de matériau de haut poids moléculaire dans la phase organique réfractaire de ces dernières (Fray et al., 2016). À ce jour, l'IOM météoritique est le meilleur analogue extra-terrestre de la phase organique réfractaire des particules de 67P. Les travaux menés par Isnard (2019) ont également montré que la matière organique cométaire pouvait être comparée à la structure chimique des kérogènes. Dans les deux cas, IOM ou kérogènes, la matière organique cométaire présente une signature spectrale analogue à celle des réseaux macromoléculaires de haut poids moléculaire. En parallèle, l'abondance élevée d'éléments volatils dans les particules cométaires, suggère que le matériau organique ait été mieux préservé dans les comètes que dans les IOMs. En somme, la matière organique réfractaire des particules cométaires serait un réseau macromoléculaire moins altéré que celui des IOMs.

La nature minéralogique des constituants inorganiques présents dans ces particules cométaires reste à ce jour peu caractérisée. Avec l'instrument COSIMA ; aucune signature spectrale de particule cométaire n'a suggéré la présence de silicates hydratés dans les particules de 67P

(Bardyn et al., 2017; Stenzel et al., 2017). La phase minérale des particules de poussières peut alors supposément être associée à la présence de silicates tels que les olivines ou les pyroxènes, des minéraux anhydres communs dans les objets peu altérés. L'étude de la composition élémentaire moyenne des particules de 67P a révélé que les éléments lourds (tels que Si, Fe, Mg, Ca et Al, pouvant constituer la phase inorganique) sont appauvris par rapport à l'abondance chondritique, excepté le Si qui est enrichi.

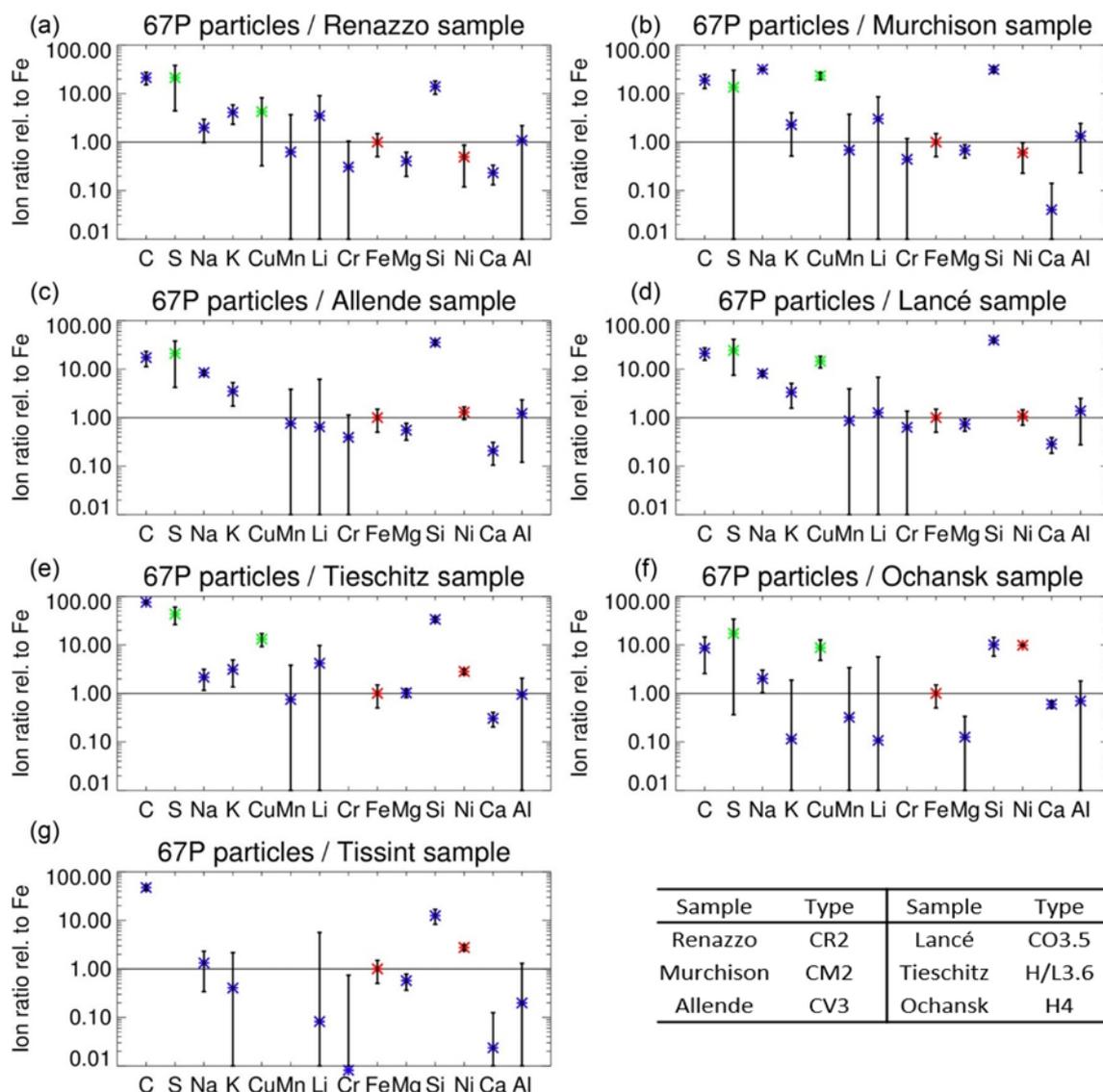


Figure 1.17 – Comparaison de la signature spectrale des particules de poussières de 67P avec celle de différentes météorites. Tous les panneaux sont une double normalisation telle que  $(X^+/Fe^+)_{67P}/(X^+/Fe^+)_{météorite}$ . Crédits : (Stenzel et al., 2017)

Stenzel et al. (2017) ont comparé la signature spectrale des particules cométaires de 67P à celle de différents types de météorites présentés en Figure 1.17. Les auteurs comparent les rapports ioniques mesurés sur les particules cométaires avec ceux mesurés sur les différentes météorites analysées sur l'instrument de référence (COSIMA RM). Dans cette étude, on constate que les éléments C, Si et S sont beaucoup plus abondants dans les particules cométaires que dans les météorites étudiées. On note également une récurrence dans l'appauvrissement des éléments Mg et Ca dans les particules par rapport aux météorites. D'après les auteurs, l'enrichissement en

éléments volatils (C, S, Na et K) dans les particules cométaires par rapport à celui des météorites, indiquerait un moindre traitement thermique dans les particules cométaires (Stenzel et al., 2017).

Enfin, à partir de la mesure de l'albedo du noyau ( $0.060 \pm 0.003$ ) effectuée par l'instrument VIRTIS (pour Visible and Infrared Thermal Imaging Spectrometer), Capaccioni et al. (2015) ont suggéré qu'un matériau réfractaire sombre et anhydre, composé de matière carbonée polyaromatique associée à des minéraux opaques, pourrait constituer les couches superficielles du noyau (Quirico et al., 2016; Raponi et al., 2020). Des expériences de laboratoires ont montré qu'un mélange de charbon, de pyrrhotites et de silicates reproduiraient de façon satisfaisante les propriétés optiques des premiers micromètres de la surface du noyau cométaire, avec des tailles de grains cohérentes aux observations des instruments GIADA, MIDAS et COSIMA (Rousseau et al., 2018). De plus, Poch et al. (2020) suggère la présence de sels d'ammonium pour expliquer certaines des bandes infrarouges observées par VIRTIS à la surface du noyau de 67P, ce qui est cohérent avec l'identification de ces sels par ROSINA (Altwegg et al., 2020; Altwegg et al., 2022).

### 1.5 Matériau extraterrestre analysés en laboratoire

Les seuls échantillons, dont l'origine cométaire est avérée, ont été rapportés par la mission Stardust : des particules de poussière issues de la comète 81P/Wild 2. Par ailleurs, les particules de poussière interplanétaires poreuses et chondritiques (CP-IDPs), les micrométéorites poreuses et chondritiques (CP-MM), ainsi que les micrométéorites antarctiques ultracarbonées (UCAMMs), sont souvent présentées comme ayant une origine cométaire probable (Duprat et al., 2010; Engrand et al., 2023). Ces échantillons, collectés dans l'atmosphère terrestre (pour les IDPs) ou à la surface de la Terre (pour les micrométéorites), sont une matière extraterrestre bien conservée, disponible pour l'analyse en laboratoire. Les chondrites de type CI, ayant une composition élémentaire proche de celle de la photosphère solaire, représentent également une quantité importante de matière extraterrestre, disponible pour l'analyse en laboratoire. Enfin, les retours d'échantillons issus des astéroïdes Ryugu et Bennu, respectivement collectés par les missions Hayabusa 2 de la JAXA et Osiris-Rex de la NASA, permettront très vraisemblablement de contraindre davantage l'hypothèse d'un continuum reliant comètes et astéroïdes.

Tous ces objets d'origine extraterrestre, dont l'analyse est possible en laboratoire, peuvent être considérés comme des matériaux de référence, auxquels les particules cométaires de 67P analysées avec COSIMA seront comparées. Ces objets sont donc présentés ci-dessous.

#### 1.5.1 Les Chondrite de Type CI

Les météorites sont des petits corps extraterrestres ayant atteint la surface terrestre, dont les corps parents sont principalement des astéroïdes. Il existe deux grandes familles de météorites ; les météorites différenciées et non différenciées. La différenciation est un phénomène physico-chimique impliquant une migration des éléments, dans le corps parent, en fonction de leur densité (explicité précédemment § 1.1). Les météorites non différenciées sont aussi appelées chondrites, en opposition aux achondrites, aux météorites ferreuses et aux mésosidérites, qui sont des météorites différenciées. Les comètes n'étant vraisemblablement pas différenciées, les particules cométaires pourront être comparées aux chondrites, ou à certaines d'entre elles. Il existe 3 classes principales de chondrites : les chondrites ordinaires, les chondrites à enstatite, et les chondrites carbonées, bien que certaines chondrites ne fassent pas partie de ces trois classes. Les 3 principales catégories de chondrites sont présentées sur la Figure 1.18.

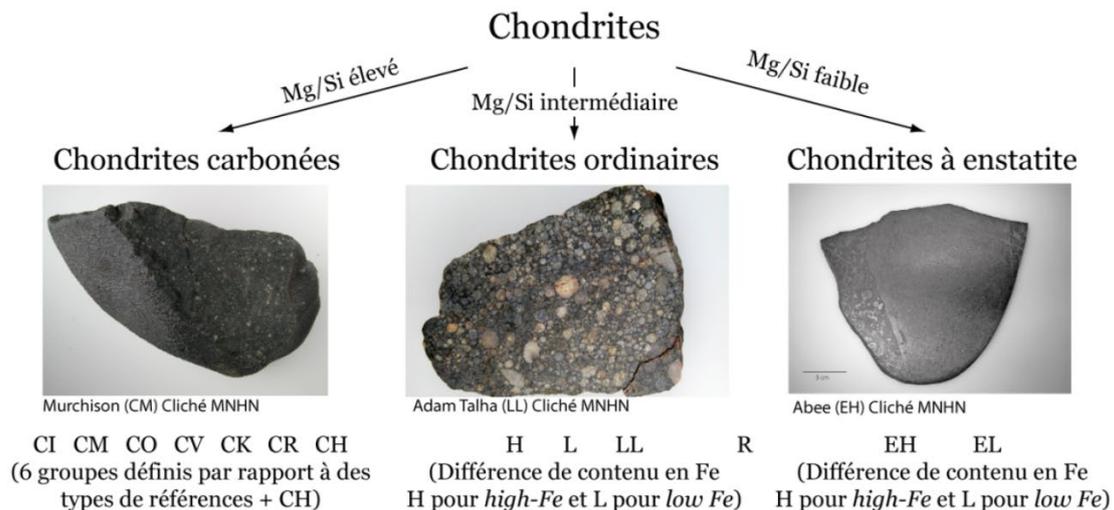


Figure 1.18 – Classifications des catégories de chondrites. Crédits : Laurette Piani, <https://cosmolau.com/meteorites-et-cosmochimie/meteorites-classifications/>

Les chondrites carbonées sont, comme leur nom l'indique, riches en carbone et en matière organique, jusqu'à 5% en masse. Les chondrites carbonées seront plus précisément explicitées ci-après, car elles sont vraisemblablement celles pouvant présenter le plus de similarités avec les particules cométaires. Ces dernières se déclinent en 8 sous catégories : CI (Ivuna), CM (Mighei), CR (Renazzo), CH ("Highmetal"), CB (Bencubbin), CV (Vigarano), CO (Ornans) et CK (Karoonda), Le degré d'altération aqueuse et le degré de métamorphisme thermique distinguent les chondrites entres-elles (voir Figure 1.19).

Chd./type	Increase in degree of aqueous alteration			Increase in degree of thermal metamorphism			
	1	2	3	4	5	6	7
CI							
CM							
CR							
CH							
CB							
CV							
CO							
CK							

Figure 1.19 – Classification des chondrites carbonées en fonction de leur degré d'altération. Les chondrites les moins altérées sont numérotées 3. Le degré d'altération thermique d'une chondrite est numéroté de 4 à 7, tandis que le degré d'altération aqueuse est numéroté de 2 à 1. Crédits : (Weisberg et al., 2006)

La matière organique des chondrites carbonées est présente sous deux formes : la matière organique soluble (SOM) et la matière organique insoluble (IOM). La première est généralement de faible poids moléculaire et peu abondante. A l'inverse, l'IOM est de haut poids moléculaire et représente entre 75 et 98% de la matière organique chondritique (Alexander et al., 2007). Les chondrites de type CI sont des météorites issues d'un corps parent non différencié. Elles présentent une composition très similaire à celle de la photosphère solaire (Lodders, 2021), bien

que les éléments volatils (H, C, N, O et les gaz rares) y sont significativement appauvris. Ces objets sont usuellement utilisés comme référence pour estimer le caractère primitif d'un matériau. Les chondrites de type CI ont une composition hétérogène constituée de phases minérales piégées dans une matrice. Les silicates majeurs sont des olivines et des pyroxènes, des minéraux abondants dans les particules de poussières d'origine cométaires.

### 1.5.2 Les particules de poussières interplanétaires

Les poussières interplanétaires sont présentes dans tout le Système Solaire, et atteignent parfois la Terre. Elles pourraient tout aussi bien provenir d'astéroïdes que de comètes. La majeure partie de ces poussières, dont la taille est généralement inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , survit lors de l'entrée dans l'atmosphère terrestre, sans subir d'altération thermique significative (Brownlee, 2016). Les particules de poussières interplanétaires, directement collectées dans la stratosphère, sont appelées « IDPs » pour Interplanetary Dust Particles. Les poussières qui atteignent la surface terrestre sont quant à elles appelées micrométéorites. Les IDPs sont d'une taille généralement inférieure à 50  $\mu\text{m}$  (entre 2 et 15  $\mu\text{m}$  majoritairement, voir Figure 1.20). Certaines IDPs pourraient provenir de noyaux cométaires, tandis que d'autres pourraient provenir de la fragmentation d'astéroïdes (Rietmeijer, 2002). La composition chimique de ces particules de poussières sert de critère de classification. Les CP-IDPs (pour Chondritic and Porous Interplanetary Dust Particles) ont une composition proche des chondrites, et ont probablement subi peu d'altération. En opposition, l'autre famille comprend les IDPs non-chondritiques.

#### 1.5.2.1 Les CP-IDPs

Près de 40 % des IDPs sont des particules poreuses dont les minéraux sont anhydres et la composition élémentaire similaire à celle des chondrites de type CI. Ces dernières pourraient être d'origine cométaire (Ishii et al., 2008). Les CP-IDPs sont constituées de sous-unités, elles-mêmes composées de dizaines, voire de centaines de milliers de grains submicroniques (Flynn et al., 2016).

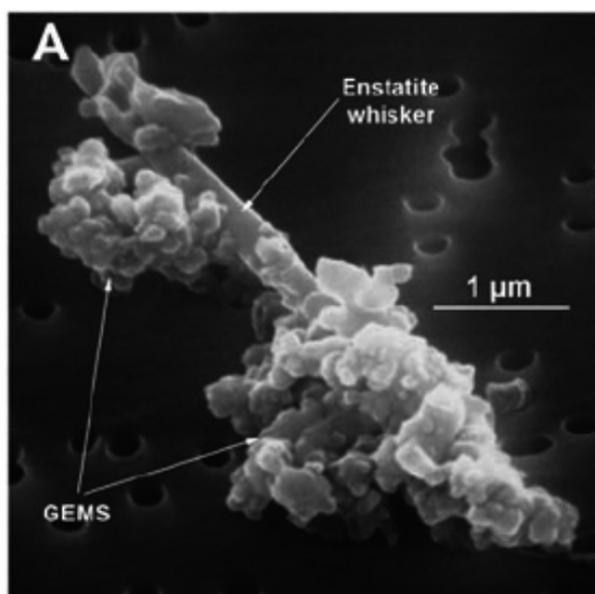


Figure 1.20 – Image de la CP-IDP U25A30B. Crédits : (Ishii et al., 2008)

### 1.5.2.1.1 La phase organique

La teneur en carbone dans les CP-IDPs est très variable. Certaines présentent une teneur en carbone proche de celle des chondrites (3 à 5% en masse), tandis que d'autres présentent près de 45% de carbone en masse (Schramm et al., 1989; Thomas et al., 1993). La teneur élevée en carbone de certaines CP-IDPs pourrait s'expliquer par la présence de matière organique amorphe (Matrajt et al., 2013), une structure qui permettrait de souder les différentes phases minérales entre-elles (Flynn et al., 2003). Cette matière organique amorphe serait essentiellement composée de groupements aliphatiques, aromatiques et de carbonyles, regroupés sous la forme d'un réseau macromoléculaire (Flynn et al., 2003; Schramm et al., 1989). Les CP-IDPs présentent un enrichissement en carbone, comparé aux chondrites de type CI. L'abondance élevée des éléments volatils dans les CP-IDPs semblent signifier que ces dernières auraient peu ou pas subi d'altération thermique intense (Flynn et al., 2003). Les CP-IDPs auraient alors mieux préservé leur matériau primordial que les chondrites de type CI.

Matrajt et al. (2012) ont montré que le matériau carboné des CP-IDPs présentait une diversité morphologique et isotopique, qui pourrait témoigner d'origines et/ou de processus de formation différents. Certaines phases organiques auraient pu être formées par irradiation de glaces dans un environnement froid, telles que les zones externes du disque protoplanétaire ou dans le nuage moléculaire présolaire (Nakamura-Messenger et al., 2006).

### 1.5.2.1.2 La phase minérale

La minéralogie des CP-IDPs est essentiellement dominée par les phases cristallines anhydres silicatées (olivines et pyroxènes) riches en magnésium. La phase minérale des CP-IDPs est généralement plus riche en pyroxènes que les chondrites carbonées (Engrand et al., 2023). De plus, les CP-IDPs contiennent également des phases vitreuses nanométriques contenant des sulfures et des métaux en leur cœur, que sont les GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides) (Bradley et al., 2005). Ces phases vitreuses ont la forme de sphérules, et sont liées entre elles par un constituant organique amorphe (Keller and Messenger, 2011). Keller and Messenger (2011) proposent que les GEMS se soient formés à haute température ( $T \leq 1000\text{K}$ ), dans la nébuleuse protosolaire, tandis que Bradley (1994); Bradley et al. (2022) suggèrent qu'ils aient été formés par irradiation, dans les zones froides du milieu interstellaire ( $T < 50\text{K}$ ).

Les spectres infrarouges des CP-IDPs présentent des similitudes avec ceux des comètes de 1P/Halley et C/ 1995 O1 (Hale-Bopp) (Brunetto et al., 2011; Hanner and Zolensky, 2010). Pour vérifier le possible lien de parenté, les particules de poussières collectées dans la stratosphère après que la comète 26P/Grigg-Skjellerup ait croisé l'orbite de la Terre en 2003, ont fait l'objet d'une étude spécifique (Busemann et al., 2009). Les analyses ont révélé que ces particules présentaient des anomalies isotopiques conséquentes, probablement liées à la présence de grains présolaires, suggérant ainsi une origine interstellaire.

## 1.5.3 Les micrométéorites

### 1.5.3.1 Les UCAMMs

Les micrométéorites sont un apport régulier et important de matière extraterrestre sur Terre, dont la gamme de taille est comprise entre 100 à 200  $\mu\text{m}$  (Taylor et al., 1998). Depuis les années 2000, des micrométéorites sont collectées dans la neige d'Antarctique (Duprat et al., 2007), ainsi que dans le dôme Fuji, au Japon (Noguchi et al., 2006). Des particules contenant principalement de la matière organique ont été identifiées dans les collections de ces micrométéorites. On les

appelle les micrométéorites ultracarbonées d'Antarctique (UCAMM) (Dobrica et al., 2010; Duprat et al., 2010). Jusqu'à présent, seules les particules de 1P/Halley et 67P/Churyumov-Gerasimenko présentaient une abondance de matière organique aussi prononcée, comparément aux phases minérales. La matière organique des UCAMMs présente un rapport D/H élevé, pouvant atteindre jusqu'à 30 fois la valeur terrestre (c'est-à-dire 300 fois la valeur protosolaire) (Engrand et al., 2016). Ceci indiquerait que la synthèse de la matière organique aurait eu lieu à faible température ( $T < 50$  K), potentiellement dans les régions extérieures du disque protoplanétaire, ou dans le nuage présolaire (Duprat et al., 2010). La matière organique des UCAMMs se compose d'au moins deux phases carbonées distinctes. Elle présente une phase carbonée polyaromatique, parfois assez riche en azote, avec des rapports atomiques N/C allant jusqu'à 0.12 (Dartois et al., 2013), et une phase pauvre en azote.

Les principales phases minérales des UCAMMs sont des olivines, des pyroxènes riches en magnésium, des sulfures de Fe-Ni ainsi que de GEMS. Les GEMS identifiés dans les UCAMMs sont similaires à ceux des CP-IDPs, bien que certains d'entre eux contiennent des cœurs de composition légèrement différentes. Aucun carbonate ni phyllosilicates n'a été identifié dans les UCAMMs jusqu'à présents, supportant l'idée que ces objets n'auraient pas subi d'altération aqueuse depuis leur formation (Engrand et al., 2023).

### 1.5.3.2 Les CP-MMs

L'existence de micrométéorites poreuses chondritiques (CP-MM) a été suggérée pour la première fois par Noguchi et al. (2015). Les caractéristiques de ces particules sont très intéressantes du fait de leurs similarités, à la fois morphologique, typologique et compositionnelle, avec les CP-IDPs (voir Figure 1.21).

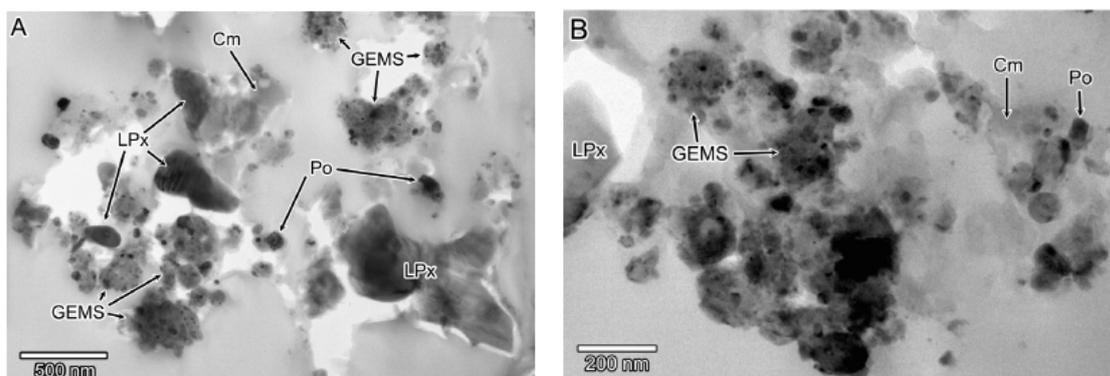


Figure 1.21 – Comparaison d'une CP-IDP et d'une CP-MM. L'image A présente la CP-MM D05IB13 et l'image B la CP-IDP L2021. Les mêmes minéraux sont présents dans ces deux objets ; des GEMS, des pyroxènes appauvris en calcium (LPx), de la pyrrhotite (Po) tous reliés entre eux par une matrice carbonée (Cm). Crédits : (Noguchi et al., 2015).

La phase minérale des CP-MMs est principalement constituée de GEMS, de pyroxènes à faible teneur en calcium, d'olivines et de pyrrhotites, et est donc très similaire à celle des CP-IDPs. Ces minéraux ont des formes et des tailles variées, allant de 200 nm à 1  $\mu$ m. Certaines olivines et certains pyroxènes sont pauvres en fer et peuvent avoir des compositions allant de  $(Mg/Mg+Fe) = 0,7$  à 1 (Engrand et al., 2023). Des pyroxènes riches en calcium coexistent avec des pyroxènes appauvris en calcium dans les CP-MMs (Noguchi et al., 2015; Noguchi et al., 2017). Enfin, des silicates amorphes ont également été identifiés dans ces objets. Ces minéraux sont également observés dans des matériaux primitifs du Système Solaire, tels que les CP-IDPs, les UCAMMs ou encore les particules issues de la comète 81P/Wild2.

### 1.5.4 Les astéroïdes Ryugu et Bennu

Les retours d'échantillons, provenant des petits corps du Système Solaire, permettent d'étudier la composition de ces objets, vraisemblablement primitifs, en laboratoire avec davantage d'instrumentation. Les missions Hayabusa2 (JAXA) et OSIRIS-REx (NASA) avaient pour cible d'étude deux astéroïdes; respectivement (162173) Ryugu et (101955) Bennu. La mission Hayabusa2 a effectué deux collectes d'échantillons de surface de l'astéroïde Ryugu en 2019, et a rapporté ces échantillons sur Terre en décembre 2020 (Yokoyama et al., 2022). Le retour des échantillons collectés à la surface de l'astéroïde Bennu par la sonde OSIRIS-Rex, a été réalisé le 24 septembre 2023 (Lauretta et al., 2017).

L'instrumentation embarqué à bord de ces deux sondes a permis de caractériser les deux astéroïdes dans leur ensemble, afin de contextualiser les interprétations de l'analyse des échantillons rapportés sur Terre. Concernant les échantillons rapportés de l'astéroïde Ryugu, couleur, forme et morphologie correspondent à ce qui avait été analysé depuis l'orbite par la sonde Hayabusa2. Ceci permet d'assurer que les échantillons rapportés sur Terre sont bel et bien représentatifs de l'astéroïde. Ryugu est un astéroïde de type C de la ceinture d'astéroïdes, dont le très faible albédo mesuré (compris entre 0.20-1.88 %) avait déjà permis de postuler qu'une forte abondance de composés organiques pouvait constituer ce dernier (Potiszil et al., 2020). L'analyse des échantillons rapportés sur Terre a permis de confirmer ces suppositions (Yabuta et al., 2023). De plus, la composition isotopique, élémentaire et la texture des échantillons rapportés sur Terre ont permis de mettre en évidence la proximité entre Ryugu et les chondrites de type CI (Naraoka et al., 2023; Oba et al., 2023; Yabuta et al., 2023; Yokoyama et al., 2022).

La matière organique des grains de Ryugu est sous forme de sphérules sub-micrométriques ou dispersée dans la matrice minérale. La matière organique s'organise de façon très hétérogène dans les grains de Ryugu, avec des régions principalement composées de sphérules riches en aromatiques, et des régions où la matière est enchevêtrée dans la matrice minérale de phyllosilicates riches en Mg. Cette matière organique macromoléculaire dispersée dans les phases minérales ressemble fortement à l'IOM primitif des chondrites carbonées (Yabuta et al., 2023). De plus, les grains de Ryugu présentent une large diversité de composés organiques solubles (SOM pour Soluble Organic Matter), qui s'apparentent à ce qui est observé dans les chondrites carbonées. Des amines aliphatiques, des acides carboxyliques, des sels organiques, ou encore des hydrocarbures aromatiques sont observés dans les grains de Ryugu (Naraoka et al., 2023; Yabuta et al., 2023). D'après les auteurs, la présence d'hydrocarbures aromatiques implique que des processus hydrothermaux aient eu lieu dans le corps parent de Ryugu. Néanmoins, l'altération aqueuse de Ryugu semble être moindre que celle des Chondrite de Type CM, s'apparentant ainsi davantage aux CI.

D'un point de vue exobiologique, il est intéressant de noter que des acides aminés (dont la glycine et l'alanine) et une base nucléique (l'uracile) en quantité racémique (caractéristique d'une signature abiotique) ont été identifiés dans les grains de Ryugu (Naraoka et al., 2023; Oba et al., 2023). La présence de ces composés, potentiellement prébiotiques, à la surface de l'astéroïde laisse suggérer que le transport de ces molécules est effectivement envisageable à travers le Système Solaire, c'est-à-dire jusqu'à la Terre primitive (Naraoka et al., 2023).

Le matériau de surface de Ryugu a pourtant été exposé à différents types d'altérations spatiales depuis sa formation (aussi appelées *space weathering*, voir § 1.5.5). Néanmoins, la matière organique des grains de Ryugu semble avoir été plutôt bien préservée, probablement du fait de

son enchevêtrement avec la phase minérale (Naraoka et al., 2023; Yabuta et al., 2023). La phase minérale de Ryugu est essentiellement constituée de composés hydratés, tels que les phyllosilicates et les carbonates (Yabuta et al., 2023; Yokoyama et al., 2022). L'omniprésence de ces minéraux avait déjà été mesurée grâce à l'analyse infrarouge de la surface de Ryugu par l'instrument NIRS3 (Near-Infrared Spectrometer) de la sonde Hayabusa2 (Kitazato et al., 2019). La présence d'eau est essentiellement reliée aux phyllosilicates dans les échantillons de Ryugu. Bien que la quantité d'eau soit similaires à celle des chondrites de type CI, l'eau interstitielle d'ordinaire retrouvée entre les strates des phyllosilicates, est largement absente dans les échantillons de Ryugu. Yokoyama et al. (2022) suggèrent que la perte de cette eau pourrait être responsable de l'activité, similaire à celle des comètes, de certains astéroïdes carbonés tels que Ryugu (Busarev et al., 2018).

L'étude comparative de ces grains primitifs avec les particules cométaires permettrait de contraindre les processus liés à la formation et à l'évolution de la matière incorporée dans le Système Solaire, au sortir de l'effondrement gravitationnel.

### 1.5.5 Le « space weathering » : l'altération superficielle cosmique

Le « space weathering » (ou altération spatiale en français) est un terme générique pour regrouper l'ensemble des modifications et altérations physico-chimiques se produisant à la surface des corps sans atmosphère (Chapman, 2004; Clark et al., 2002; Hapke, 2001). Ces processus peuvent avoir lieu dans le Système Solaire ou dans le milieu interstellaire. Il existe plusieurs types d'altérations spatiales : l'irradiation par le vent solaire, le bombardement de micrométéorites, le bombardement d'ions provenant des magnétosphères, et le bombardement par les rayons cosmiques galactiques (Bennett et al., 2013). Ces processus engendrent une modification superficielle de la surface des objets touchés, et peuvent se cumuler les uns aux autres. Une description détaillée de ce processus est fournie par Bennett et al. (2013).

#### 1.5.5.1 Les « rims »

Tous les objets cosmiques qui séjournent dans l'environnement interplanétaire et interstellaire sont exposés aux altérations spatiales (Noble et al., 2005). Des processus d'altération superficielle, modifiant la matière primitive en surface, peuvent s'être produits dans le disque protoplanétaire ou dans le milieu interstellaire, avant même la formation du Système Solaire. L'irradiation par des ions énergétiques forme généralement une « rim » à la surface des plus petits objets exposés. Ces rims prennent la forme de fines enveloppes ayant une épaisseur de quelques dizaines ou d'une centaine de nanomètres entourant les minéraux (voir Figure 1.22).

Les rims formées à la surface des minéraux silicatés possèdent une forte abondance de silicium, du fait que certains cations (tels que  $Mg^+$ ,  $Ca^+$  et  $Fe^+$ ) aient été préférentiellement pulvérisés par l'irradiation par des ions. Ces rims pourraient être nommées « Mg-poor-rims », car les plus grands appauvrissements observés sont ceux en magnésium. Il semblerait que ces rims soient principalement amorphes, et formées par l'irradiation d'ions  $H^+$  et  $He^+$ , dont l'énergie est comprise entre 4 et 20 keV (Carrez et al., 2002; Demyk et al., 2001; Demyk et al., 2004; Dukes et al., 1999; Loeffler et al., 2009). L'amorphisation des silicates par une irradiation ionique peut aussi bien avoir eu lieu dans les zones internes du disque protoplanétaire (Loeffler et al., 2009), que dans le milieu interstellaire (Carrez et al., 2002; Demyk et al., 2001; Demyk et al., 2004).

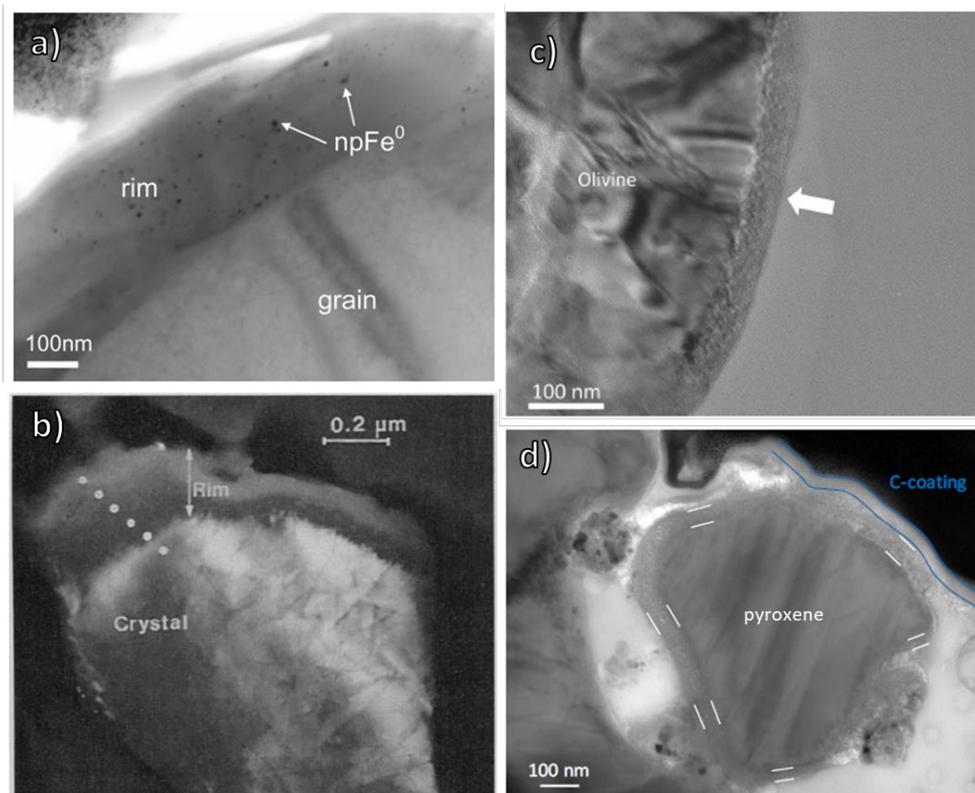


Figure 1.22 – Exemples de différents minéraux portant une rim. L'image a) présente une rim formée sur un échantillon de sol lunaire d'anorthite (Noble et al., 2005). L'image b) présente une rim formée à la surface d'un cristal de pyroxène issu de l'IDP W7027C4 (Bradley, 1994). L'image c) présente une rim formée sur un grain d'olivine dans un échantillon de l'astéroïde Itokawa (Chaves and Thompson, 2022). L'image d) présente une rim formée autour d'un grain de pyroxène issu d'une UCAMMs (Engrand et al., 2020).

La présence de rims a d'abord été révélée par l'étude réalisée sur le régolithe des sols lunaires (Keller and McKay, 1997). La structure des rims lunaires peut être amorphe, vésiculaire ou riche en inclusions, et il semble exister un continuum entre ces différentes structures. Ces rims semblent toutes être formées par altérations spatiales (Keller and McKay, 1997). Des études récentes montrent que des rims ont été identifiées dans les échantillons de l'astéroïde Itokawa rapportés sur Terre par la mission Hayabusa (Noguchi et al., 2014), dans les chondrites carbonées de Tagish Lake (Greshake et al., 2005), dans certaines météorites comme Fayetteville et Kapoeta (Bennett et al., 2013), dans certaines IDPs autour de pyroxènes, d'olivines et de GEMS (Bradley, 1994), autour de certains minéraux dans les UCAMMs (Engrand et al., 2020; Engrand et al., 2019), et dans certains grains présolaires (Bernatowicz et al., 2006; Stroud et al., 2005). Certaines de ces rims se trouvent à la surface de grains minéraux imbriqués dans une matrice organique, suggérant que la formation de ces rims ait eu lieu avant la formation des particules micrométriques (Bradley, 1994; Engrand et al., 2020; Engrand et al., 2019); il s'agirait de rims pré-accrétionnelles.

L'épaisseur des rims est assez variable, pouvant aller de plusieurs dizaines à quelques centaines de nanomètres (voir Figure 1.22) (Bradley, 1994; Chaves and Thompson, 2022; Engrand et al., 2020; Keller and McKay, 1997; Noble et al., 2005; Noguchi et al., 2014). Cette épaisseur semble correspondre au temps d'irradiation qu'aurait subi le minéraux parent, portant la rim (Carrez et al., 2002; Christoffersen and Keller, 2015; Poppe et al., 2018). Plus le minéral aura été exposé à l'irradiation plus la rim sera épaisse, jusqu'à atteindre un plateau, qui semble correspondre environ à une épaisseur de 100 nm. À partir de cette valeur seuil, il est plus difficile de corrélérer le temps d'irradiation avec l'épaisseur (Poppe et al., 2018).

Les rims amorphes, dépourvues en cations, sont formées par des particules chargées ( $H^+$  et  $He^+$ ) qui irradient aussi bien le milieu interstellaire que les zones internes du disque protoplanétaire. Dans les deux cas, il est pertinent de s'interroger sur l'existence potentielle de ces structures minérales amorphes dans les comètes. Qu'il soit hérité du MIS ou transporté des zones internes aux zones externes du disque protoplanétaire, comme le suggèrent les résultats de la mission Stardust, le matériau cométaire a très probablement été exposé à ce type d'irradiation.

### 1.6 Conclusion

Les comètes sont constituées d'un matériau ayant peu évolué depuis la formation du Système Solaire il y a 4,56 milliards d'années. Les comètes se sont très probablement accrétées dans les zones externes du disque protoplanétaire, au-delà des lignes des glaces, là où les espèces volatiles ont pu rester condensées ou bien se condenser à la surface du matériau réfractaire. Ce matériau peut être d'origine diverse, traduisant des processus, lieux et donc conditions de formation bien distinctes. La diversité minéralogique et structurale du matériau cométaire pourrait s'expliquer par la nature des procédés physico-chimiques régissant les zones de formations du matériau cométaire. Le matériau cométaire peut avoir des origines diverses, pouvant être hérité du MIS ou provenir du brassage de la matière dans le disque protoplanétaire des zones internes aux régions externes. Il est possible que ce matériau ait subi du « space weathering » avant d'être accrété dans les noyaux cométaires.

Des particules de poussières séjournent dans l'espace interplanétaire jusqu'à croiser l'orbite terrestre. Parmi ces dernières, certaines pourraient avoir une origine cométaire et sont collectées sur Terre (CP-MMs et UCAMMs) ou dans l'atmosphère terrestre (CP-IDPs) ; une opportunité pour étudier et contraindre les origines potentielles des comètes, ainsi que leur évolution. Des objets de plus grande taille tels que les chondrites carbonées, constituent des objets de référence, car elles possèdent une composition élémentaire extrêmement similaire à celle de la photosphère solaire. Les phases minérales et organiques de l'ensemble de ces objets permettent également de reconstruire l'histoire de la matière primitive du Système Solaire. L'étude comparative et cumulative de la composition de ces objets est nécessaire pour interpréter les résultats obtenus au cours de mes travaux de thèse.

L'objectif de cette thèse est d'étudier, de la manière la plus exhaustive possible, la composition élémentaire des poussières de la comète 67P qui ont été collectées puis analysées par l'instrument COSIMA. La composition de ces poussières cométaires sera comparée à celles des objets du Système Solaire, présentés dans ce chapitre, afin de contraindre au mieux les processus de synthèse et/ou d'altération de la matière cométaire.

## **Chapitre 2 : Matériels et méthode d'analyse des données**

---

## 2.1 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

### 2.1.1 La spectrométrie de masse d'ions secondaires.

La spectrométrie de masse d'ions secondaires ou SIMS (pour Secondary Ions Mass Spectrometry), est une technique analytique visant à caractériser la composition élémentaire, isotopique et moléculaire de la surface d'un échantillon (Vickerman and Briggs, 2013). Son principe repose sur l'ionisation de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires puis la séparation des ions en fonction de leur rapport masse sur charge. Pour ce faire, le matériau va tout d'abord être bombardé par un faisceau d'ions primaires qui provoque l'éjection, la fragmentation et l'ionisation partielle des espèces contenues dans les premières monocouches de la surface de l'échantillon. Le faisceau d'ions primaires transfère son énergie aux premières couches monoatomiques de l'échantillon par un processus de collisions en cascade. L'implantation des ions primaires dans l'échantillon a également lieu lors de l'ionisation. Parmi les espèces émises, 99% sont électriquement neutres mais 1% sont chargées positivement ou négativement ; ce sont les ions secondaires (Stephan, 2001). Ces ions secondaires sont par la suite séparés en fonction de leur rapport masse sur charge noté  $m/z$ . La Figure 2.1 illustre l'émission des ions secondaires, ainsi que l'implantations des ions primaires dans l'échantillon.

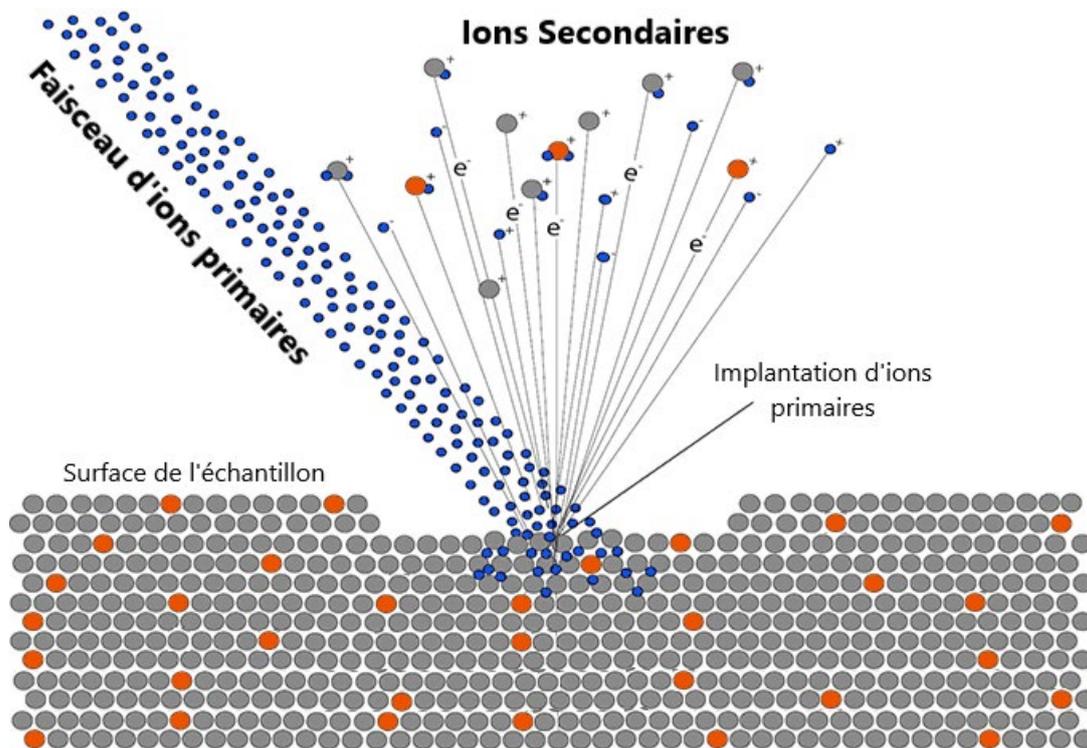


Figure 2.1 – Schéma illustrant l'émission des ions secondaires provenant de la surface de l'échantillon, lors du bombardement par le faisceau d'ions primaires. Ce schéma est une adaptation de celui présent sur <https://www.cameca.com/products/sims/technique>

Il existe deux régimes de SIMS : le mode statique et le mode dynamique. Ces deux modes se distinguent par la quantité d'ions reçus par une unité de surface de l'échantillon (aussi appelée dose d'ions ou fluence d'ions). La dose d'ions primaires d'un régime dynamique est généralement comprise entre  $10^{16}$  et  $10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup>. L'énergie transmise est telle, que les premières monocouches de la surface de l'échantillon sont entièrement pulvérisées. Pour un régime statique, la dose d'ions n'excède généralement pas  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Dans ce cas, l'énergie transmise est plus

faible et n'induit qu'une pulvérisation partielle des premières monocouches de l'échantillon (Briggs and Hearn, 1986; Vickerman and Briggs, 2013). Le mode dynamique est donc une analyse plus destructrice que le mode statique du fait qu'il engendre une érosion plus importante. Le mode dynamique est une analyse de volume, pouvant permettre d'obtenir des profils de concentrations en fonction de la profondeur. À contrario, le mode statique est une analyse de surface et dans ce cas 95% des ions secondaires émis proviendraient des premières couches monoatomiques, caractéristiques de l'extrême surface de l'échantillon (Vickerman and Briggs, 2013).

### 2.1.2 La spectroscopie de masse d'ions à temps de vol (TOF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol, aussi appelée TOF-SIMS (pour Time-Of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry), permet de séparer les ions en fonction de leur temps de vol qui est lié à leur rapport  $m/z$ . L'intérêt de l'analyseur TOF permet la mesure de la totalité des ions secondaires émis, dans une polarité donnée, sur une large gamme de masses (Henkel and Gilmour, 2014). Lorsque le faisceau d'ions primaires pulsé atteint l'échantillon, les ions secondaires sont émis. Ces derniers sont d'abord accélérés par une différence de potentiel  $V$  entre la surface de l'échantillon et une grille d'extraction, avant de traverser un tube de vol dans lequel ils seront séparés selon leur rapport  $m/z$  (voir Figure 2.2). Les équations suivantes explicitent la relation entre l'énergie, la masse  $m$ , la charge  $z$  et le temps de vol  $t$  d'un ion donné.

La différence d'énergie potentielle électrostatique  $\Delta E_p$  d'un ion entre l'échantillon et la grille d'extraction s'exprime en fonction de la charge électrique  $z$  de l'ion et la différence de potentiel (ou tension)  $V$  entre l'échantillon et la grille d'extraction, telle que :

$$\Delta E_p = zV \quad (2.1)$$

L'énergie cinétique d'une particule donnée s'exprime selon sa masse  $m$  et sa vitesse  $v$ , telle que :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.2)$$

Dans la zone d'accélération, l'énergie potentielle des ions est convertie en énergie cinétique. En supposant que les ions sont émis avec une vitesse initiale nulle, l'énergie cinétique des ions au niveau de la grille d'extraction est donc :

$$\begin{aligned} E_c &= \Delta E_p \\ \Leftrightarrow \frac{1}{2}mv^2 &= zV \end{aligned} \quad (2.3)$$

La vitesse des ions au niveau de la grille d'extraction, c'est-à-dire à l'entrée de l'analyseur ToF, dépend donc de leur rapport  $m/z$ .

Dans l'analyseur TOF, le champ électrique est nul, la vitesse des ions est donc constante. Le temps de parcours de l'analyseur TOF, de la grille d'extraction jusqu'au détecteur est donc :

$$t = \frac{d}{v} \quad (2.4)$$

avec  $d$  la longueur de l'analyseur TOF.

En intégrant le temps de vol (2.4) dans l'équation (2.3), on peut écrire:

$$zV = \frac{1}{2} m \left( \frac{d}{t} \right)^2 \quad (2.5)$$

En réarrangeant l'équation (2.5), on peut exprimer le rapport masse sur charge ( $m/z$ ) des ions en fonction de leur temps de parcours, ou temps de vol, dans l'analyseur:

$$\frac{m}{z} = \frac{2V}{d^2} t^2 \quad (2.6)$$

Ainsi, les ions secondaires présentant un même rapport  $m/z$  devraient théoriquement atteindre le détecteur simultanément. Dans la pratique, des décalages sont observés et peuvent s'expliquer au moins par quatre phénomènes :

- L'énergie transmise par les ions primaires aux ions secondaires peut induire une vitesse initiale non nulle aux ions secondaires : décalage induit cinétiquement.
- Les impulsions d'ions primaires (ou « pulses ») ont une durée non nulle, ce qui engendre l'éjection d'ions secondaires sur une plage de temps équivalente : décalage induit temporellement.
- Les ions secondaires émis proviennent de différentes zones de l'échantillon pouvant se situer à différentes « altitudes » si l'échantillon n'est pas plat, car le faisceau d'ions primaires n'est pas ponctuel : décalage induit spatialement.
- Lors de l'émission, les ions secondaires sont émis dans différentes directions et ont une trajectoire différente jusqu'à la grille d'extraction : décalage induit directionnellement.

Ces quatre phénomènes induisent une diminution de la résolution spectrale de l'analyseur. Pour pallier certains de ces décalages et augmenter la résolution spectrale de l'analyseur, l'utilisation d'un réflectron est d'usage. La Figure 2.2 présente le fonctionnement d'un TOF muni d'un réflectron. Ce dernier est doté d'un miroir électrostatique dans lequel règne un gradient de potentiel. Ceci a pour conséquence de modifier la trajectoire des ions secondaires.

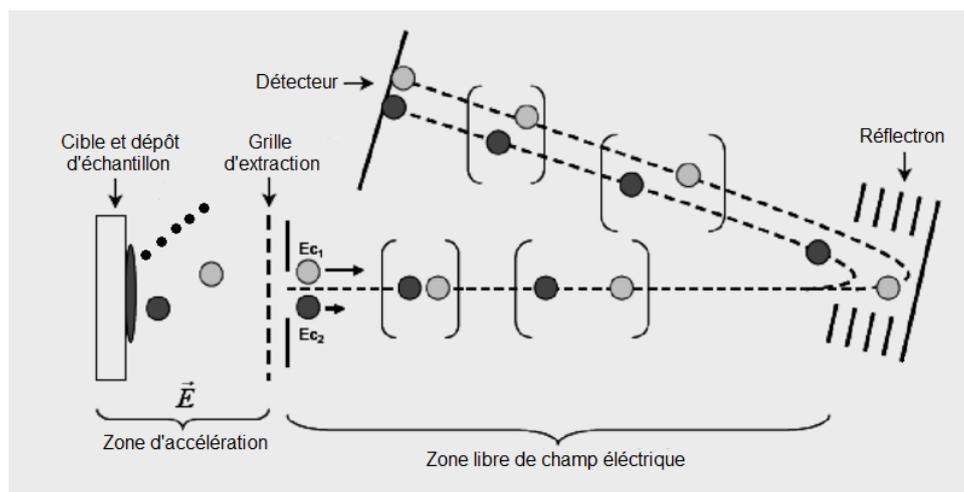


Figure 2.2 – Trajectoire des ions dans un analyseur TOF muni d'un réflectron. Voir le texte pour la description. Adaptation de Mesmin (2012).

Parmi les ions de même  $m/z$ , ceux possédant l'énergie cinétique initiale la plus importante pénètrent plus profondément dans le réflectron. Ceci est illustré dans la Figure 2.2 ; les ions noir et gris présentent un même  $m/z$  mais des énergies cinétiques initiales différentes. L'énergie cinétique initiale de l'ion gris (notée  $E_{c1}$ ) est supérieure à celle de l'ion noir ( $E_{c2}$ ). L'ion gris atteint alors le réflectron avant l'ion noir mais y pénètre également davantage. À la sortie, l'ion noir devance l'ion gris mais ce dernier, circulant plus rapidement, le rattrapera pour que tous deux atteignent simultanément le détecteur.

L'utilisation d'un réflectron corrige essentiellement les décalages cinétiques et augmente la résolution en masse de l'instrument.

### 2.1.3 La résolution en masse

En spectrométrie de masse, l'un des paramètres fondamentaux est la résolution en masse. Cette dernière, notée  $R$ , caractérise la capacité d'un instrument à séparer des ions ayant des rapports  $m/z$  proches. Elle s'exprime telle que :

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.7)$$

La masse  $m$ , située au centroïde du pic considéré, et un écart de masse  $\Delta m$  (illustrés Figure 2.3) sont utilisés pour mesurer la résolution en masse. Dans le cas de COSIMA, l'écart de masse est défini comme la largeur à mi-hauteur du pic à la masse nominale considérée (aussi appelé FWHM pour Full Width at Half Maximum).

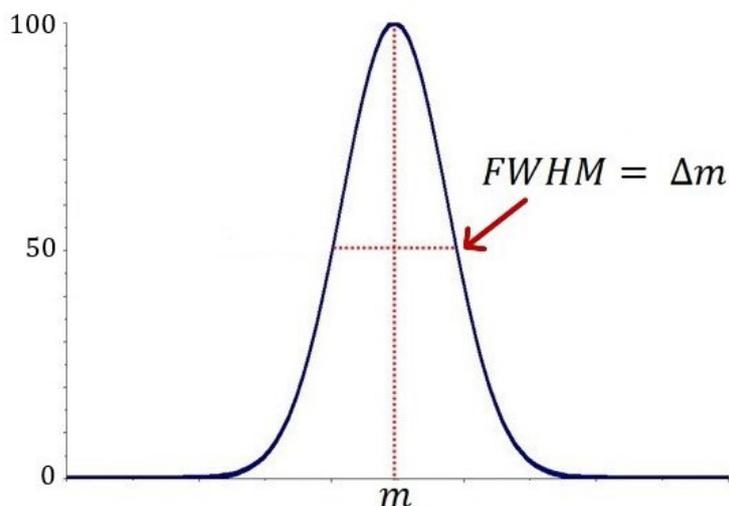


Figure 2.3 – Schéma illustrant la résolution en masse d'un pic en fonction de la largeur à mi-hauteur (FWHM).

#### 2.1.3.1 Défaut de masse

En spectrométrie de masse, les ions sont séparés selon leur rapport  $m/z$ , où  $m$  est la masse exacte de l'ion exprimée en unité de masse atomique notée  $u$ . L'atome de carbone 12 sert de référence pour définir cette unité, telle que  $1 u = 1/12^{\text{ème}}$  de la masse de l'atome  $^{12}\text{C}$ . Ainsi, la masse de ce dernier est égale à  $12 u$ .

La masse nominale est la masse entière la plus proche de la masse exacte de l'ion, l'atome ou la molécule considéré(e).

Chaque atome possède un défaut de masse qui est défini comme la différence entre la masse exacte et la masse nominale de l'atome considéré. La Figure 2.4 illustre le défaut de masse, qui peut être positif ou négatif, des éléments allant de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) au cobalt ( $^{59}\text{Co}$ ). Les éléments plus légers que le  $^{12}\text{C}$  et l'azote ( $^{14}\text{N}$ ) présentent tous un défaut de masse positif, tandis qu'à partir de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ), tous les éléments présentent un défaut de masse négatif.

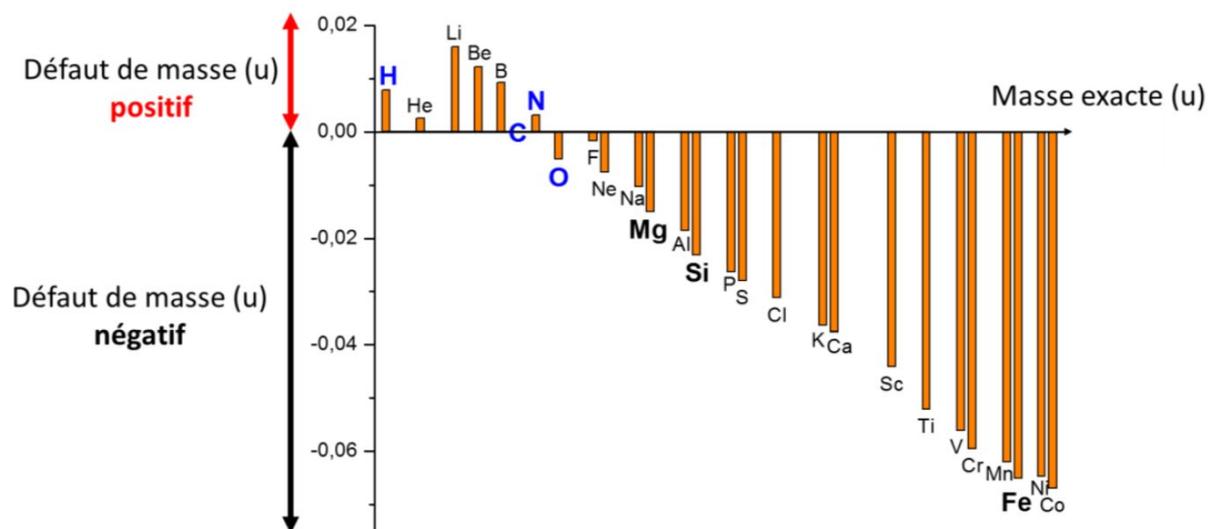


Figure 2.4 – Défaut de masse pour les éléments (isotope principal) allant de l'hydrogène au cobalt. Les éléments en bleus sont les principaux constituants de la matière organique (H, C, N et O). Les éléments en gras et en noir sont les principaux constituants des phases inorganiques (Mg, Fe et Si). Crédits : Bardyn et al. (2017)

Qu'il soit positif ou négatif, le défaut de masse est un facteur essentiel en spectrométrie de masse, car il permet notamment de séparer les espèces organiques des espèces inorganiques. En effet, la matière organique est principalement constituée d'éléments légers (H et C) dont le défaut de masse est nul ou positif. À l'inverse, la matière minérale est davantage composée d'éléments lourds (Si, Mg, Fe) ayant un défaut de masse négatif. La masse exacte des molécules caractéristiques de phases organiques est donc quasi-systématiquement supérieure à la masse nominale, tandis que celle des molécules des phases minérales y est inférieure.

Ainsi, si la résolution d'un spectromètre de masse, tel COSIMA présenté ci-après, est suffisante alors il est possible de distinguer, pour une masse nominale donnée, les fragments ioniques des composantes organiques de celle des inorganiques.

## 2.2 L'instrument COSIMA

À bord de l'orbiteur Rosetta, le spectromètre d'ions secondaires à temps de vol COSIMA (COmetary Secondary Ion Mass Analyzer) avait pour objectif de collecter, imager et caractériser *in situ* la composition chimique des particules de poussières éjectées du noyau de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (Kissel et al., 2007).

### 2.2.1 Les instruments COSIMA

Trois instruments COSIMA existent ; le modèle de vol (XM), le modèle de référence (RM) et le modèle de laboratoire (OM). Ces derniers sont présentés sur la Figure 2.5.

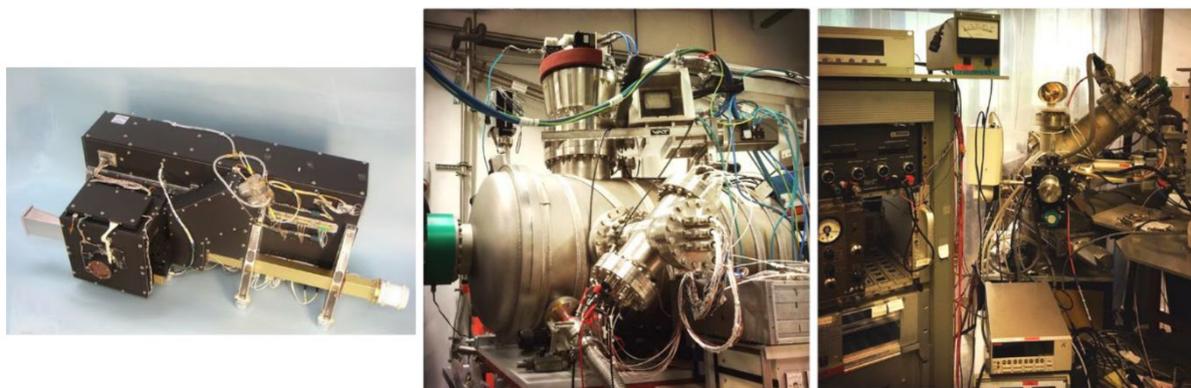


Figure 2.5 – Les 3 instruments COSIMA. La photo de gauche montre le modèle de vol (XM) présent à bord de l'orbiteur Rosetta. La photo du milieu montre l'enceinte à vide contenant le modèle de référence (RM) qui est une copie conforme de l'instrument de vol. Le modèle de référence est localisé au MPS (Göttingen – Allemagne). La photo de droite montre un modèle de laboratoire (OM) possédant des caractéristiques instrumentales similaires au modèle de vol. Ce modèle de laboratoire est localisé au LPC2E (Orléans - France). Crédits : Bardyn et al. (2017)

Le modèle de vol – COSIMA XM (Flight model) – a été conçu pour collecter, photographier et analyser les particules cométaires *in situ*, tout en répondant aux contraintes spatiales. Il devait pouvoir résister aux variations de température, aux chocs, aux vibrations ou encore aux radiations, tout en respectant des limites de poids, de dimensions et d'énergies imposées par l'instrumentation spatiale (Kissel et al., 2007). Grâce au microscope optique COSISCOPE (présenté en partie 2.2.2.3 ci-après) embarqué dans COSIMA, près de 10 000 images des particules cométaires de 67P ont été capturées (Merouane, 2016), permettant de les dénombrer. COSIMA XM a donc collecté près de 35 000 particules ou fragments de particules, sur lesquelles près de 35 000 spectres de masses ont été acquis, entre aout 2014 et septembre 2016 (Merouane et al., 2017). La vitesse d'impact des particules cométaires sur les cibles collectrices n'a pas excédé les 10 m.s<sup>-1</sup> (Rotundi et al., 2015). Cette faible vitesse d'impact a permis de préserver la composition des particules de toutes altérations chimiques significatives lors de leur capture. (Hornung et al., 2016).

Le modèle de référence – COSIMA RM (Reference model) – est une réplique exacte de COSIMA XM, situé au MPS (Max-Planck-institut für Sonnensystemforschung) à Göttingen en Allemagne, qui a servi de modèle de qualification. Cet instrument a également permis l'analyse d'échantillons de calibration avec des conditions techniques identiques à celles de COSIMA XM (Krüger et al., 2015; Le Roy et al., 2015b). Par ailleurs, à la différence du model XM qui collecte les particules

directement sur les cibles prévues à cet effet, les échantillons analysés par le RM étaient introduits avec les cibles (identiques à celles du XM) préparées en amont.

Le modèle de laboratoire – COSIMA OM (Orléans model) – est situé au LPC2E (Laboratoire de Physique Chimie de l'Environnement et de l'Espace) à Orléans en France, d'où son nom. Cet instrument est similaire, mais pas identique, au modèle de vol. Il est doté d'un TOF-SIMS de laboratoire, non commercial, et d'une réplique du canon à ions primaires PIBS (Primary Ions Beam Subsystem) identique à celui du modèle de vol. COSIMA OM a été développé en partie pour qualifier le canon à ions. COSIMA OM possède une résolution spectrale comparable à celle du modèle de vol, mais n'est pas équipé du bras robotique et du microscope optique. Bien qu'il ne soit pas une copie parfaite du modèle de vol XM, le modèle OM présente des caractéristiques techniques similaires, permettant de l'utiliser comme instrument de référence du XM.

Les modèles COSIMA RM et OM sont tous deux des instruments analogues au modèle de vol, ayant permis la caractérisation d'échantillons de calibration, et ont facilité la comparaison de données issues du XM.

## 2.2.2 Caractéristiques et fonctionnement

Dans cette partie, le fonctionnement général ainsi que les caractéristiques principales (Tableau 2.1) de l'instrument COSIMA sont présentées. Par la suite, est développée la description détaillée des éléments majeurs de COSIMA XM : les cibles collectrices, le bras robotique, le microscope optique COSISCOPE, le canon à ions primaires et enfin le spectromètre de masse. L'agencement général de ces 5 éléments principaux est présenté en Figure 2.6.

Tableau 2.1 – Caractéristiques principales de l'instrument COSIMA XM.

<b>Instrument de vol COSIMA</b>	Volume (L x l x h)	0,127 m <sup>3</sup> (986 x 356 x 362 mm <sup>3</sup> )
	Poids	19,8 kg
	Résolution en masse $m/\Delta m$	1400 à $m/z = 100$
	Gamme de masse	1 à 3500 u
	Température au sein de COSIMA	283 K
	Type d'analyse	Surface de l'échantillon
<b>Ions primaires</b>	Nature des ions	Indium <sup>115</sup> In <sup>+</sup>
	Energie	8 keV
	Nombre d'ions par impulsion	~ 1000
	Durée des impulsions	< 3 ns
	Fréquence des impulsions	1,5 kHz
	Empreinte du faisceau sur la cible	35 x 50 μm <sup>2</sup>
<b>Cibles</b>	Surface	10 x 10 mm <sup>2</sup>
	Nombre	72

Dans la Figure 2.6, l'étape ① correspond à la collecte des particules de poussières issues de la coma de 67P. En position de collecte, le bras robotique place les cibles devant une sorte d'entonnoir ouvert sur la coma, afin de collecter les particules cométaires. Au cours de l'étape ②, le bras robotique déplace les cibles jusqu'au microscope. Ici, les cibles, et donc les particules collectées, sont photographiées. Les cibles sont finalement acheminées jusqu'à la position d'analyse (étape

③), où sont analysées les particules cométaires d'intérêt. Le choix des particules à analyser découle des photographies. Les particules choisies sont alors bombardées par le faisceau d'ions primaires  $^{115}\text{In}^+$ . Les ions secondaires émis, provenant des particules cométaires, sont ensuite accélérés et séparés dans les tubes de vol, puis réajustés temporellement grâce au réflectron (étape ④) avant d'atteindre le détecteur. La dernière étape ⑤ consiste à mesurer le nombre d'ions détectés, puis à transférer les spectres de masse sur Terre.

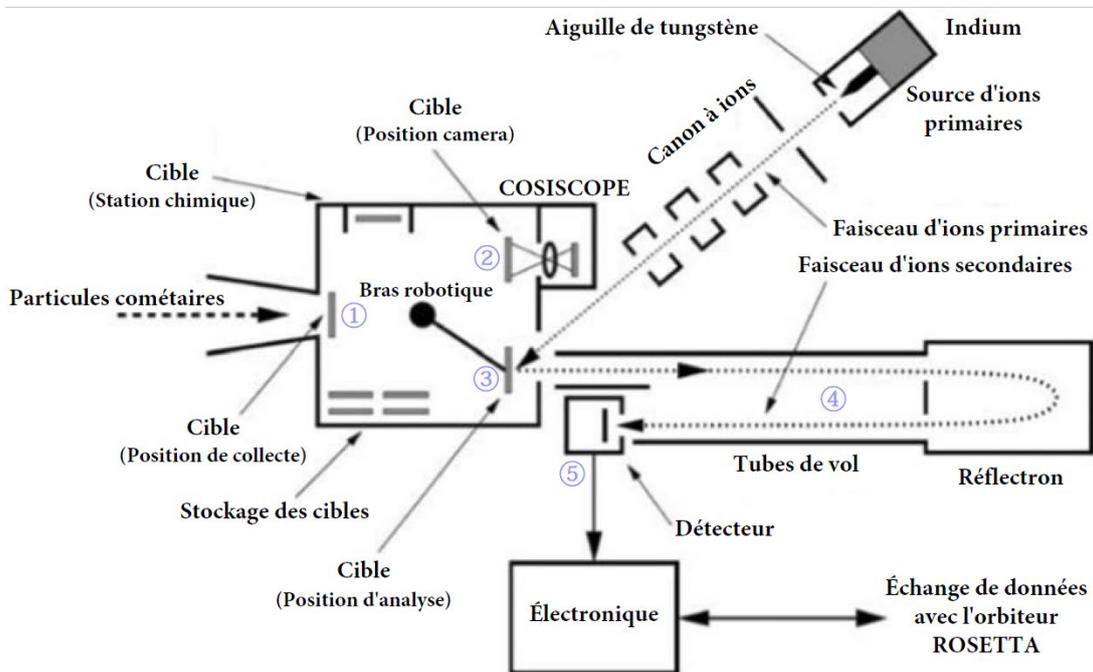


Figure 2.6 – Fonctionnement et structure interne de l'instrument COSIMA. Le détail des étapes numérotées est explicité dans le texte. Adaptations de Kissel et al. (2007).

### 2.2.2.1 Cibles de collecte

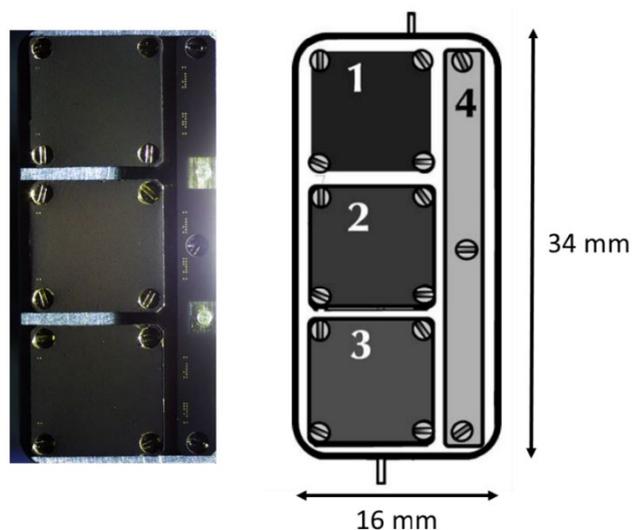


Figure 2.7 – Photographie (à gauche) et schéma (à droite) d'un assemblage de trois cibles collectrices (1, 2 et 3) et de la bande de référence (4). Crédits : Bardyn et al. (2017); Kissel et al. (2007).

Un total de 24 assemblages de cibles de collecte étaient disponibles dans la zone de stockage de COSIMA XM (Figure 2.6). Chacun de ces assemblages est constitué de 3 cibles, soit 72 cibles au total, et d'une bande protégée de l'exposition à la poussière cométaire, utilisée comme référence (voir Figure 2.7). La bande de référence mesure  $3 \times 30 \text{ mm}^2$  et les cibles font  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  sur 0,5 mm d'épaisseur. Ces cibles sont généralement constituées d'un métal pur, tel que l'or, l'argent, le platine ou encore le palladium.

Les cibles en platine et palladium n'ont pas été utilisées pendant la mission. Les précédentes analyses des données COSIMA ont montré que les cibles en argent présentaient une forte contamination en éléments inorganiques. Dans cette thèse, seules les particules collectées sur les cibles en or ont donc été étudiées. Ces cibles en or ont été recouvertes d'une couche de *noir d'or*, une couche très poreuse déposée par sublimation sous atmosphère d'argon à faible pression. L'épaisseur de cette couche varie entre 5 et 32  $\mu\text{m}$ . Cette fine couche très poreuse a été déposée afin d'optimiser l'adhérence des particules cométaires sur les cibles lors de la collecte (Hornung et al., 2014; Kissel et al., 2007).

Au cours de la mission Rosetta, 7 assemblages ont été exposés aux poussières cométaires, soit 21 cibles, dont 17 étaient recouvertes de *noir d'or* (voir Annexe A). C'est sur ces 21 cibles que les 35 000 particules ou fragments de particules ont été collectés. Presque toutes les particules ont un numéro d'identification (autour de 28 000), un nom de famille (pour identifier la date de collecte) et les plus grosses particules se sont vues attribuer un prénom (Merouane, 2016; Merouane et al., 2016).

### 2.2.2.2 Le bras robotique

Le bras robotique aussi appelé TMU (Target Manipulator Unit) est situé au centre de la zone d'échantillonnage de COSIMA, et a pour objectif de déplacer les assemblages de cibles au sein de l'instrument. Dans la Figure 2.6, le bras robotique sert essentiellement à disposer les cibles au niveau des zones de collecte des particules (étape ①), puis au niveau du COSISCOPE (étape ②) et enfin au niveau de la zone d'analyse (étape ③).

### 2.2.2.3 COSISCOPE : le microscope optique

COSIMA est un instrument spatial particulièrement audacieux, notamment par la présence du bras robotique qui déplace les cibles, mais aussi et surtout par la présence d'un microscope optique appelée COSISCOPE. Ce microscope a été élaboré à l'IAS (Institut d'Astrophysique Spatiale) à Orsay.

COSISCOPE est munit d'une caméra et a permis de photographier *in situ* les particules collectées. Le champ de vue de COSISCOPE est de  $14 \times 14 \text{ mm}$  avec un détecteur de  $1024 \times 1024$  pixels ce qui lui confère une résolution spatiale de  $13,7 \mu\text{m}/\text{pixel}$  (Kissel et al., 2007). Les images acquises grâce à ce microscope ont permis de sélectionner les particules d'intérêt et d'en définir la position précises, afin de les analyser. De plus, en réalisant des photographies des cibles avant et après collecte, mais également entre les différentes analyses des particules, COSISCOPE apporte de précieuses informations sur la date de collecte et l'évolution morphologique des particules cométaires.

### 2.2.2.4 Canon à ions primaires

Les ions primaires sont générés par le canon à ion, aussi appelé PIBS (Primary Ion Beam Subsystem). C'est au LPC2E, à Orléans, que le PIBS de COSIMA a été développé. Équipé de deux sources d'indium (source A et C), ce système génère un faisceau d'ions primaires  $^{115}\text{In}^+$  pulsé (à

une fréquence de 1,5 kHz). Ce faisceau est ensuite compressé par un chopper, formant alors des paquets de 500 à 2000 ions/impulsion (Kissel et al., 2007). Ces paquets d'ions sont ensuite focalisés temporellement à l'aide d'un buncher, c'est-à-dire comprimés de manière à former des pulses de 3 ns maximum. Ceci a pour objectif d'améliorer la résolution en masse de l'instrument (Spool, 2016). Ces différentes étapes sont présentées sur la Figure 2.8. L'énergie des ions primaires dans le faisceau est de 8 keV. L'intérêt de cette énergie relativement faible est de limiter les dommages de surface lors de l'impact des ions, et de peu fragmenter les molécules organiques.

Pendant presque l'intégralité de la mission, la durée d'acquisition des spectres était de 150 secondes, soit 2 min et 30 s. En fin de mission, suite à des restrictions sur le volume des données transmissent sur Terre, le nombre de spectre a dû être diminué. Néanmoins, la source d'indium fonctionnant toujours correctement la durée d'intégration des spectres a été augmentée jusqu'à 20 minutes. La fréquence des impulsions (ou « pulses ») étant de 1,5kHz, un spectre de 2 min 30s correspond donc de 225 000 impulsions. Sachant que le nombre d'ions par pulsation est d'environ 1000, alors le nombre d'ions incidents sur la surface de l'échantillon, lors de l'acquisition d'un spectre, est d'environ  $2.25 \cdot 10^8$  ions. Le faisceau d'ions a un profil gaussien et son empreinte à la surface est une ellipse de  $35 \times 50 \mu\text{m}$  (Hilchenbach et al., 2016). Ces dimensions correspondent au grand axe et au petit axe de l'ellipse et à la largeur à mi-hauteur du profil gaussien. Cette ellipse a une surface de  $1,37 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ . En supposant que tous les ions incidents sont compris dans cette ellipse, un spectre d'une durée d'intégration de 2 min 30s correspond à une fluence de  $1.64 \times 10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ . Un spectre de 20 min correspond lui à une fluence d'environ  $1.31 \times 10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$ .

Durant un spectre de 2 min 30 s, les particules analysées ont subi une fluence comprise entre  $2,0 \cdot 10^{12}$  et  $8,2 \cdot 10^{12} \text{ ions In}^+/\text{cm}^2$ . Pour les particules dont le temps d'acquisition des spectres était de 20 min (1200s), la fluence perçue était de 1 800 000 pulsations/spectres. Dans ce cas, la fluence est comprise entre  $1,6 \cdot 10^{13}$  -  $6,5 \cdot 10^{13} \text{ ions In}^+/\text{cm}^2$ . Le régime SIMS est qualifié de statique lorsque la dose (ou fluence) d'ions par unité surfacique est inférieure à  $10^{13} \text{ ions/cm}^2$  et de dynamique lorsque la fluence est supérieure à  $10^{16} \text{ ions/cm}^2$  (voir §2.1.1). Le régime utilisé par COSIMA peut donc être qualifié de *pseudo-statique*.

Le canon à ions possède deux sources d'indium. Cependant, les tests effectués en vol sur COSIMA ont révélé une anomalie dans le système de chauffage de la source A. Cette source n'était donc pas fonctionnelle. Par conséquent, seule la source C a été utilisée à partir d'août 2014. La Figure 2.8 illustre le parcours des ions primaires générés par la source C en bleu.

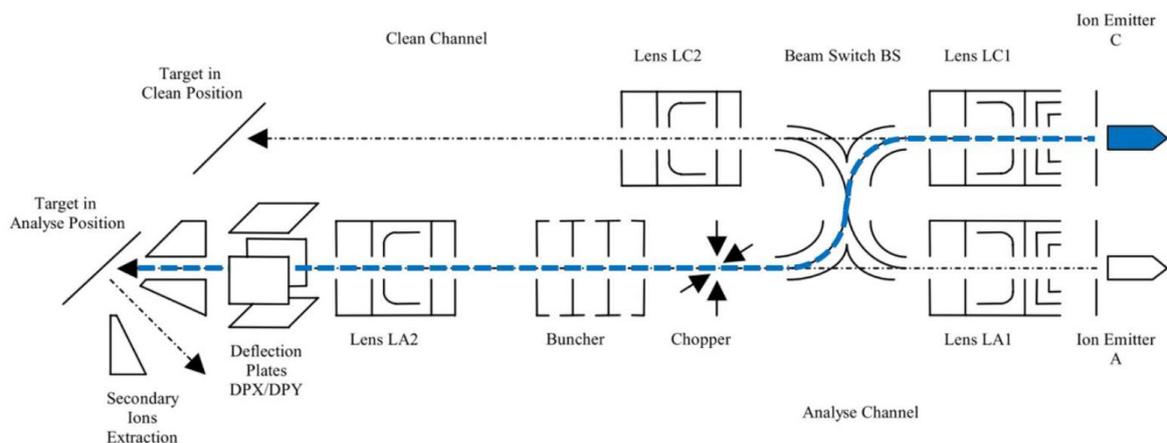


Figure 2.8 – Schéma du canon d'ions primaires de l'instrument COSIMA. Le trajet des ions primaires  $\text{In}^+$  issus de la source C est représenté en bleu. Crédits : Bardyn et al. (2017); Kissel et al. (2007).

Au cours des premiers mois d'utilisation de COSIMA, la qualité des spectres s'est très rapidement dégradée. Le profil des pics était très complexe et le rapport signal/bruit diminuait au fur et à mesure de l'utilisation. La déconvolution et l'attribution des pics devenaient de plus en plus complexes. En novembre 2014, le spectromètre de masse n'était plus opérationnel. À partir de cette date, l'acquisition des spectres de masse n'était plus possible. Néanmoins, la collecte et l'imagerie des particules s'est poursuivie. L'équipe technique de COSIMA a très vite décelé l'origine du problème. Un dépôt d'ions primaires d'indium au niveau de la lentille LC1 (voir Figure 2.8) a progressivement dévié le faisceau d'ions primaires. Les paramètres du canon à ions ont donc été optimisés afin de corriger cette anomalie, ce qui sauva l'expérience COSIMA ! Cette anomalie explique pourquoi dans la partie 2.3.3.1 les analyses de particules effectuées avant la « résurrection » en mai 2015 de COSIMA n'ont pas été considérées.

### 2.2.2.5 Méthode analytique

Les particules cométaires sélectionnées sont d'abord analysées en mode négatif, puis en mode positif. Les analyses étaient programmées pour tenter de les effectuer exactement à la même position dans les deux modes (mêmes coordonnées d'analyses). Dans ce manuscrit, seules les analyses en mode positif ont été étudiées, car elles contiennent l'essentiel de l'information concernant la composition élémentaire. Le déroulé des étapes présentées dans la Figure 2.6 est variable, ce qui signifie qu'il est possible d'effectuer les trois premières étapes ①, ② et ③, puis d'exposer à nouveau l'assemblage des cibles afin de collecter davantage de particules. La durée de la période de collecte, pendant laquelle les cibles sont en contact avec l'atmosphère cométaire, dépend des objectifs scientifiques. Cela dépend également de la densité volumique de particules cométaires collectées, qui varie avec la distance entre la comète et le Soleil et la distance entre la sonde et le noyau cométaire. Cette durée varie de quelques heures à plus d'une semaine. Dans tous les cas, une photographie des trois cibles est prise après chaque période de collecte afin de suivre l'évolution du nombre de particules entre chaque collecte. Une particule peut être soumise à plusieurs analyses si sa composition est jugée intéressante. En fonction des objectifs scientifiques, la durée et le nombre d'analyses de ladite particule peuvent varier. Le terme « analyse » définit un ensemble de spectres acquis successivement à une position donnée ou à différentes positions. Dans le second cas, les spectres sont caractéristiques de différentes positions sur la particule cométaire analysée. Chaque spectre est associé à ses coordonnées (X ; Y) permettant de le localiser. L'origine du repère de localisation étant situé à l'angle inférieur gauche des cibles, un spectre dont les coordonnées sont X = 2000 et Y=6000 est situé à 2000  $\mu\text{m}$  à droite du bord vertical gauche et à 6000  $\mu\text{m}$  au-dessus du côté inférieur.

Durant la mission, l'instrument COSIMA XM a fonctionné en régime que nous qualifions de pseudo-statique, en raison de la fluence légèrement supérieure à la valeur seuil du mode statique traditionnel (voir §2.2.2.4). En début de mission, les particules étaient uniquement analysées telles quelles, sans aucun traitement préalable, c'est-à-dire sans pulvérisation. Le temps d'acquisition des spectres relatifs à ces particules était relativement faible (2 min 30 s à 5 min). En fin de mission, un échantillon réduit de particules a été soumis à une pulvérisation (ou « sputtering »). Cette pulvérisation des particules a pour effet d'éjecter les premières couches monoatomiques et d'atteindre la subsurface des particules cométaires. Dans ce cas, des analyses ont été effectuées avant et après la phase de pulvérisation. Étant donné que le volume de données téléchargeables sur Terre a été réduit en fin de mission, peu de positions différentes des particules étaient analysées, cependant la durée d'acquisition des spectres était bien plus longue (entre 15 et 20min). Lors de la pulvérisation, un faisceau continu d'ions primaires  $^{115}\text{In}^+$  est utilisé. D'après Kissel et al. (2007), l'intensité de ce faisceau continu est comprise en 10 et 100  $\mu\text{A}$ , et impacte une surface équivalente à un disque de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces valeurs correspondent à un flux

compris entre  $8 \times 10^{17}$  et  $8 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>/s. Kissel et al. (2007) estiment que ce flux permet la pulvérisation d'environ 10 monocouches par seconde. Sachant que la durée de pulvérisation est comprise entre 2 min et 42min, la fluence perçue par les échantillons est comprise entre environ  $10^{20}$  et  $10^{22}$  ions/cm<sup>2</sup>, ce qui permettrait d'éjecter entre 1 200 et 25 200 monocouches en fonction de la durée de pulvérisation. Le faisceau continu d'ions primaires a été initialement conçu pour retirer la contamination de surface. Néanmoins, les longs temps de pulvérisation utilisés lors de la mission permettent de retirer un nombre conséquent de monocouches, et donc de mesurer la composition des particules cométaires à des profondeurs différentes.

#### 2.2.2.5.1 Cas des particules analysées sans pulvérisation impliquée

Le premier type d'analyses effectuées par COSIMA XM est une analyse de surface à différentes positions des particules cométaires. Ce type d'analyses a été utilisé sur toutes les cibles sur lesquelles des particules cométaires ont été collectées.

Pour ces analyses, deux spectres de masse de 2,5 minutes sont toujours acquis successivement aux mêmes positions, c'est-à-dire aux mêmes coordonnées (X ; Y). L'agencement spatial des spectres d'une même analyse forme une matrice, un segment, une croix, etc.... Lorsqu'une particule cométaire est analysée une seconde fois, l'analyse peut être identique ou différente de la première (nombre de spectres, temps d'acquisition, localisation des spectres, etc...).

À titre d'exemple, la particule Günter a été collectée entre le 29 février et le 1<sup>er</sup> mars 2016 sur la cible de noir d'or 1D2. Cette particule a été analysée à deux reprises ; le 15 avril 2016 puis le 8 mai 2016. Les deux analyses sont identiques, à savoir une matrice rectangulaire de 7x11 spectres doublés à chaque coordonnées (X ; Y), soit un total de 154 spectres par analyse (voir Figure 2.9). Les analyses sont ensuite nommées chronologiquement : Günter(1) correspond à l'analyse du 15 avril 2016 et Günter(2) correspond à l'analyse du 8 mai 2016.

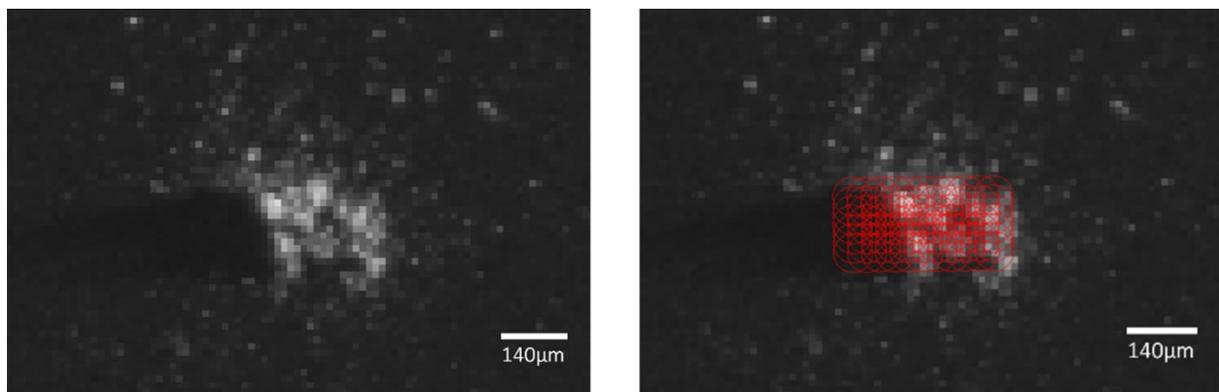


Figure 2.9 – Images du COSISCOPE de la particule Günter. À gauche, image de la particule seule. À droite, image de la matrice rectangulaire de 7x11 positions, appliquée pour les analyses Günter(1) et Günter(2).

Comme deuxième exemple, la particule Kenneth a été collectée entre le 11 et le 12 mai 2015 sur la cible 2D1. Cette particule a été analysée une première fois le 18 juin 2015. Lors de cette première analyse, les spectres étaient localisés à 31 positions formant un segment rectiligne (aussi appelé *linescan*). Lors de la seconde analyse réalisée le 2 juillet 2015, les spectres étaient localisés à 29 positions formant une croix (voir Figure 2.10). Ainsi, d'une analyse à l'autre, différentes zones d'une même particule peuvent être échantillonnées.

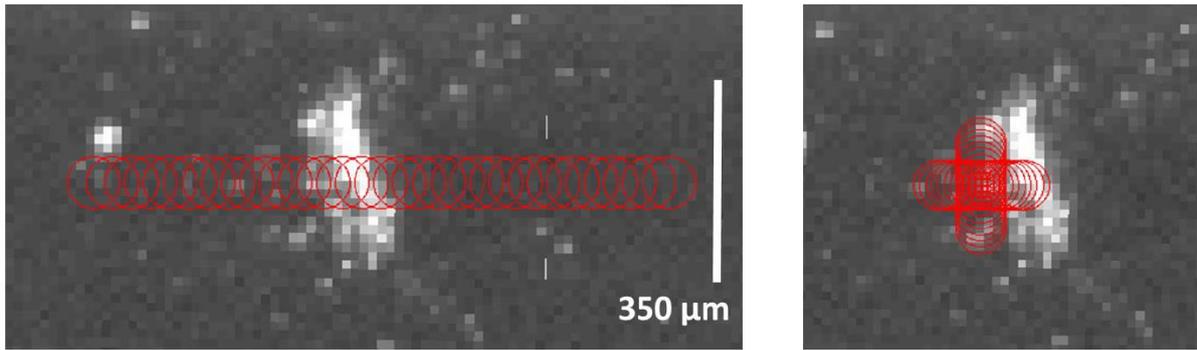


Figure 2.10 - Images COSISCOPE de la particule Kenneth. À gauche, l'analyse rectiligne du 18 juin 2015. À droite, l'analyse en croix du 18 juin 2015.

### 2.2.2.5.2 Cas des particules analysées avec pulvérisation impliquée

L'instrument COSIMA XM est également capable d'éroder la surface des particules cométaires avec le mode pulvérisation. En fin de mission, un petit nombre de particules cométaires, réparties sur seulement 3 cibles collectrices (2D1, 1C3 et 2C3) ont été analysées avant et après pulvérisation. Cette méthode permet d'analyser la surface et la subsurface des particules cométaires. Certaines particules ont été pulvérisées plusieurs fois, permettant d'étudier la composition de subsurface de ces dernières plus amplement.

La pulvérisation a pour conséquence de former des tâches brillantes sur les cibles de collecte. Sur les images COSISCOPE des cibles prises après les plus longues opérations de pulvérisation, des tâches sont visibles. La Figure 2.11 présente deux images de la cible 1C3 ; à gauche la dernière image capturée avant les opérations de pulvérisation et à droite la première image des analyses post-pulvérisation. La taille des tâches est approximativement de  $1000 \times 1600 \mu\text{m}^2$ . La présence de ces tâches témoigne de l'efficacité de la pulvérisation, qui a également impacté la surface des cibles en même temps que celle des particules cométaires. Les tâches pourraient témoigner de la modification de la structure poreuse des cibles (modification de l'albedo du matériau), et/ou au décapage des premières monocouches de la cible.

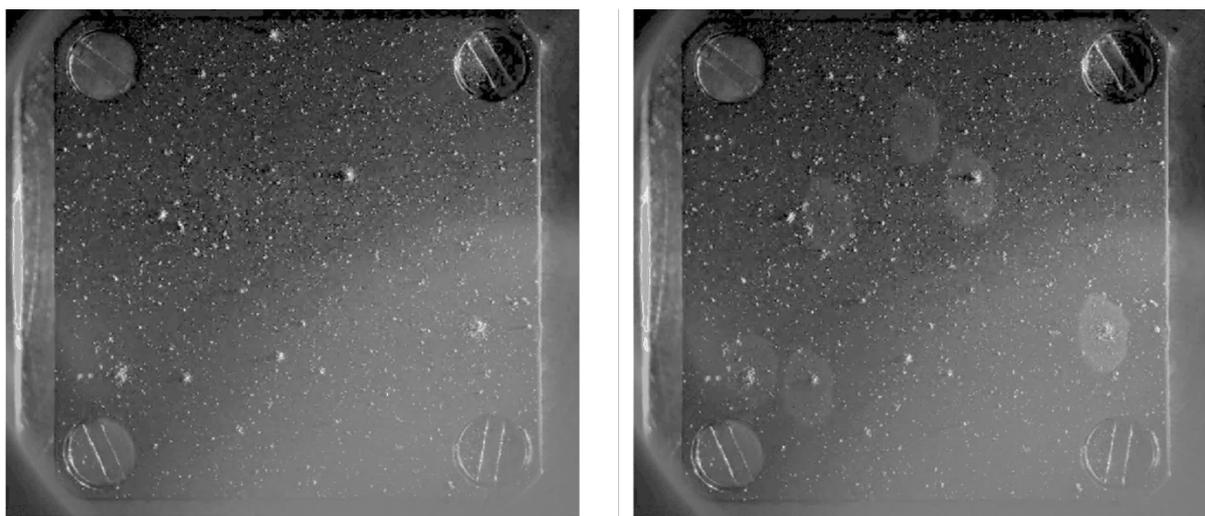


Figure 2.11 - Images de la cible 1C3 avant (à gauche) et après (à droite) pulvérisation. Les tâches sur l'image de droite sont témoin des zones de pulvérisation effectuées entre ces deux photos.

Dans les quelques cas d'emploi du procédé de pulvérisation de la surface, une analyse était menée avant et après, rendant possible la comparaison de la composition de surface et de subsurface des particules. Le référencement des différentes opérations de pulvérisation sont notées « CLEAN » sur les bases de données COSIMA. Pour les trois cibles sur lesquelles des analyses impliquant pulvérisation ont été réalisées, une fiche détaillant la chronologie des opérations est présentée dans une archive dédiée<sup>4</sup>. Par la suite, les analyses relatives aux particules ayant été analysées avant et après pulvérisation seront respectivement nommées *pré-pulvérisation* et *post-pulvérisation*. Les spectres de ces analyses étaient généralement acquis à une position fixe (X ; Y) avec une durée d'acquisition comprise entre de 15 et 20 minutes.

### 2.2.2.6 Spectres de masse

Le spectromètre de masse à temps de vol de COSIMA est constitué d'un réflectron à deux étages et d'un détecteur (Kissel et al., 2007). La gamme de masses des spectres acquis par COSIMA s'étend de 1 à 3500 u. La majorité des ions secondaires émis, qu'ils soient positifs ou négatifs, sont principalement mono chargés,  $z = \pm 1$ , en raison des mécanismes de formation (Kissel et al., 2007).

La résolution spectrale ( $R = m/\Delta m$ ) de l'instrument est de 1400 à  $m/z = 100$  (Hilchenbach et al., 2016). Cette résolution s'avère suffisamment élevée pour distinguer les ions organiques (défaut de masse positif) des ions inorganiques (défaut de masse négatif) aux masses nominales telles que  $m/z < 100$  (Hilchenbach et al., 2016). La Figure 2.12 illustre la distinction entre l'ion  $\text{Ca}^+$  et l'ion  $\text{C}_3\text{H}_4^+$ , dont COSIMA est capable à la masse nominale  $m/z = 40$ .

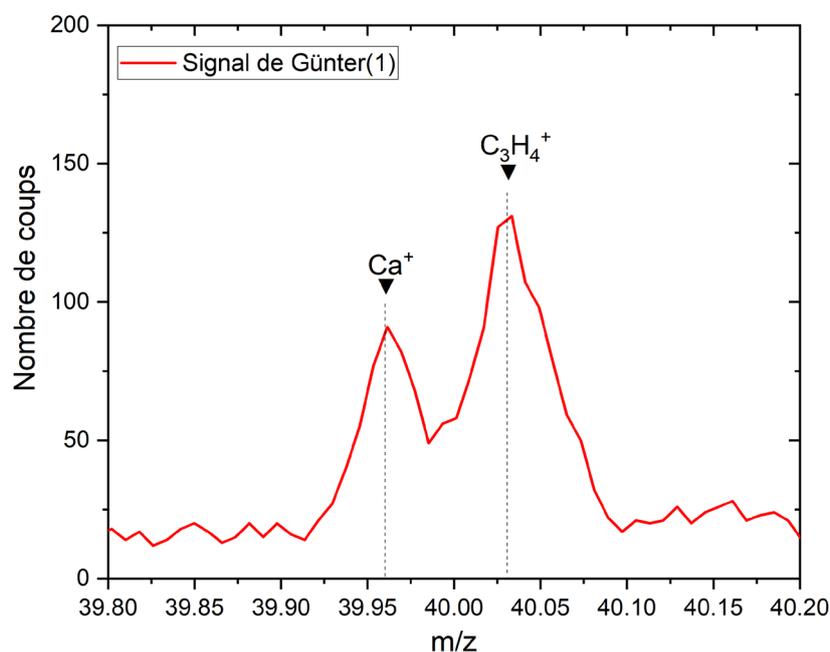


Figure 2.12 – Somme de 100 spectres positifs acquis sur l'analyse (1) de la particule cométaire Günter. La composante inorganique  $\text{Ca}^+$  ( $m/z = 39,96$ ) est séparée de la composante organique  $\text{C}_3\text{H}_4^+$  ( $m/z = 40,03$ ) à la masse nominale 40 u.

<sup>4</sup> Cette archive contiendra la liste des opérations COSIMA, les noms des spectres sélectionnés à partir de la méthodologie développée dans ce manuscrit, et d'autres informations relatives aux travaux présentés ici. Elle sera rendue disponible pour les membres de l'équipe COSIMA, afin de faciliter les futures études.

La durée d'acquisition des spectres ayant variée en cours de mission, dans ces travaux tous les spectres ont été normalisés à un temps d'acquisition de 2,5 min correspondant à 225 000 impulsions d'ions primaires par spectre afin de faciliter les comparaisons.

## 2.2.3 Traitement des données

### 2.2.3.1 Données brutes

Les spectres de masse obtenus par COSIMA XM et calibrés en masse sont accessibles aux membres de l'équipe COSIMA sur un site internet spécifique : <http://cosimamps-db1.mps.mpg.de/>. Depuis, ces données ont été rendues publiques et sont disponibles et téléchargeables depuis la base de données de l'ESA, accessible sur le site : <https://www.cosmos.esa.int/web/psa/rosetta>. Sur ce site, il est possible de télécharger la totalité des spectres.

Une liste de données relatives à chaque cible, aussi appelée *Peak List*, est fournie, donnant le nombre d'ions présents à toutes les masses nominales de 0 à 300 u pour chaque spectre de la cible. Ce nombre d'ions est calculé en sommant tous les ions présents dans une fenêtre d'intégration centrée autour de la masse entière. Aucune attribution n'est possible à partir de cette *Peak List*. Par exemple, à la masse 28, les ions  $\text{Si}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  sont sommés ensemble. Néanmoins chaque spectre étant réduit à 300 valeurs, il devient très rapide de comparer les différents spectres entre eux et d'estimer s'ils présentent un bon rapport signal/bruit.

### 2.2.3.2 Outils numériques

Plusieurs outils numériques ont été développés spécifiquement pour l'équipe scientifique COSIMA dans le but de simplifier le traitement de données. Ces outils sont regroupés dans la « pipeline » COSIMA toujours opérationnelle, qui a été régulièrement mise à jour et optimisée par John Paquette et Oliver Stenzel (MPS), et qui permet des traitements automatisés en masse des données.

La récupération des données s'effectue en soumettant une demande par mail (aussi appelée *request*), en spécifiant les noms des spectres ainsi que les opérations à effectuer sur ces derniers. Un exemple de demande est illustré dans la Figure 2.13. Une fois les opérations réalisées, les données sont téléchargeables depuis un site internet dédié. Ce système de demandes par mail, simple et rapide, facilite la récupération et l'analyse des spectres d'intérêt.

Toutes les opérations réalisables sur les spectres sont consignées dans un document mis à jour à chaque modification, et ce document est partagé au sein de l'équipe. Quelques exemples d'opérations utilisées dans le cadre de cette thèse sont décrits ci-après : la calibration en masse, la somme de spectres, l'ajustement des pics et la factorisation par matrices non négatives.

#### 2.2.3.2.1 Calibrations en masse

Un spectre de masse est généré à partir du temps de vol des ions ayant atteint le détecteur, qui converti ce temps en un rapport  $m/z$ . Cette conversion constitue la calibration en masse des spectres. Il est essentiel que ce rapport  $m/z$  soit le plus précis possible afin d'assurer une attribution fiable des ions.

Différents niveaux de calibration en masse sont disponibles sur la pipeline. Dans cette thèse, seuls les spectres calibrés au niveau 21 (ou L21 pour Level 21) ont été considérés. Ce niveau 21 est le dernier à avoir été mis en place. Il s'agit de la calibration en masse la plus précise des données

COSIMA. Cette calibration en masse est basée sur des pics facilement identifiables et pour lesquels l'attribution est non ambiguë : H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, <sup>115</sup>In<sup>+</sup> et <sup>197</sup>Au<sup>+</sup>. La commande utilisée pour générer les spectres calibrés au niveau L21 est **REBIN\_SPECTRA21** (illustrée dans l'exemple de la Figure 2.13). La calibration des spectres est une fonction de base, permettant par la suite d'appliquer d'autres opérations mathématiques, comme celles présentées ci-après.

#### 2.2.3.2 Somme des spectres

L'une des opérations fréquemment utilisée consiste à effectuer la somme de plusieurs spectres d'intérêts. L'addition de plusieurs spectres a pour effet d'augmenter le rapport signal/bruit et peut mettre en évidence des fragments ioniques jusque-là encore non détectés dans les spectres individuels. La commande utilisée pour réaliser cette opération est **MATRIX\_SUM\_SPECTRA**. Cette opération fournit à la fois les détails des spectres individuels et la somme de ces derniers.

#### 2.2.3.3 Ajustement des pics

L'opération permettant d'ajuster et de déconvoluer, est essentielle. Cette fonction utilise un algorithme Levenberg–Marquardt pour générer l'ajustement. Pour chaque masse nominale inférieure à 300, cette fonction analyse la forme du pic afin de déconvoluer au mieux ce dernier, et de caractériser les différents ions présents. Plus l'ajustement sera précis plus l'identification des ions, et leur quantification relative, sera précise.

L'ajustement de chaque pic, relatif à un ion spécifique, est modélisé par la somme de trois gaussiennes. Le détail des calculs et des paramètres utilisés est présenté en Annexe B. Pour tous les pics ajustés, on obtient la position du centroïde et le nombre de coups (correspondant à l'aire sous le pic) de l'ion d'intérêt. Cette fonction permet ainsi d'obtenir la quantité de chaque ion d'intérêt. L'incertitude sur ces grandeurs est également fournie par cette fonction.

La commande **PEAK\_FIT** est utilisée pour réaliser cet ajustement. Cette opération possède également un mode itératif, nous permettant d'optimiser manuellement les paramètres de l'ajustement. Dans ce cas, il faudra utiliser la fonction **PEAK\_FIT\_XXX**, où XXX fait référence au nom du fichier dans lequel les nouveaux paramètres de l'ajustement sont renseignés (voir Figure 2.13 pour exemple). Dans le cas d'une demande itérative, une request supplémentaire est nécessaire en amont, afin de soumettre, via la commande **FITPARAMS** un fichier texte contenant les nouveaux paramètres dans la pipeline, pour qu'ils soient applicables.

#### 2.2.3.4 Factorisation par matrices non négatives

La dernière fonction que j'ai utilisée pour traiter les spectres de masse, est la factorisation par matrices non négatives (aussi appelée NMF pour Non-Négative Matrix Factorisation) (Gillis and Luce, 2014; Trindade et al., 2017). Cette fonction mathématique permet de décomposer une matrice  $X$  (un spectre par exemple) en plusieurs composantes  $i$ , qui approximent au mieux la matrice de données initiales  $X$ . Ces composantes  $i$  résultent de la multiplication de sous matrices non négatives ( $W$  et  $H$ ), tel que  $i = W_i * H_i$ . Chaque spectre est alors approximé par la somme de 2 ou 3 composantes (ne contenant que des valeurs positives, comme tous les spectres de masse). Ces composantes sont identiques pour tous les spectres considérés. Il est parfois possible d'attribuer à une composante donnée une interprétation. Une composante peut par exemple refléter la signature de la contamination de surface des cibles, quand une seconde caractérise, quant à elle, la signature des particules cométaires. Cette analyse a été mise en place par Johan Silen, un membre de l'équipe COSIMA.

```
(a) Ines Sansberro, LISA
    1D2_POS_Gunter(1)_15.04.16_MSyst_ON_100sp
(b) REBIN_SPECTRA21
    PEAK_FIT_Test1b_Gunter(1)_MSyst_ON.txt
(c) CS_1D2_20160415T050906_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T053452_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T053715_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T053954_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T054219_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T054500_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T054724_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T055004_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T055229_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T055510_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T055734_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T060012_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T060236_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T060628_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T063212_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T063435_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T063714_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T063938_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T064216_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T064440_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T064724_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T064949_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T065230_SP_P.TAB
    CS_1D2_20160415T065454_SP_P.TAB
```

Figure 2.13 – Exemple de request adressée à la pipeline COSIMA. L'utilisateur demande de calibrer en masse, au niveau 21, ainsi que d'ajuster les pics de la somme des spectres spécifiés. L'ajustement est une procédure itérative. Dans la présente demande, l'ajustement sera réalisé en tenant compte des paramètres inclus dans le fichier `Test1b_Gunter(1)_MSyst_ON.txt` qui a été soumis préalablement. La request se décompose en trois parties : (a) deux lignes décrivant l'utilisateur et la request, (b) deux lignes de commandes faisant références aux opérations désirées, et (c) liste des spectres à considérer (ici, la liste a été réduite par soucis de clarté).

## 2.3 Méthodologie de sélection des données

Des analyses de composition des particules de la comète 67P à partir des données COSIMA ont déjà été publiées (Bardyn et al., 2017; Fray et al., 2017; Isnard et al., 2019; Paquette et al., 2017; Paquette et al., 2021; Stenzel et al., 2017). Mais jusqu'à présent, chaque étude traitait d'éléments particuliers sur des particules souvent différentes d'un article à l'autre, et avec des méthodologie de traitement des données distinctes. L'objectif final de mon travail est de mesurer la composition élémentaire du plus grand nombre possible de particules de poussières de la comète 67P collectées par l'instrument COSIMA. Pour ce faire, j'ai développé une méthodologie systématique, basée sur les méthodes de sélection empiriques des travaux antérieurs effectués par Bardyn et al. (2017) et Isnard et al. (2019). L'objectif est d'appliquer une seule méthodologie à tous les spectres et toutes les particules, pour la quantification d'un maximum d'éléments, afin que toutes les données soient parfaitement comparables. Dans cette partie, cette méthodologie optimisée est présentée.

### 2.3.1 Contaminations : le PolyDiMéthylSiloxane

Lorsque le SIMS fonctionne en mode statique, près de 95 % des ions secondaires émis proviennent des deux premières couches monoatomiques de la surface de l'échantillon (Vickerman and Briggs, 2013). La nature et la structure de la surface des particules cométaires, ainsi que les contaminants de surface, sont des paramètres auxquels les analyses effectuées par COSIMA sont très sensibles. L'évaluation des contaminants principaux est essentielle afin de distinguer la composante cométaire et la contamination dans les spectres de masse des particules.

Dans l'instrument COSIMA, la contamination produisant le signal le plus élevé est le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS). Ce polymère est communément rencontré dans les instruments analyseurs de surfaces, comme les TOF-SIMS (Henkel and Gilmour, 2014; Spool, 2016). Le PDMS peut provenir des huiles de silicone, des lubrifiants ou encore des adhésifs utilisés pendant les phases d'usinage de ces instruments (Nguyen, 2005). La formule développée de ce polymère est illustrée dans la Figure 2.14. Ce polymère présente des caractéristiques spécifiques très contraignantes. En effet, il a tendance à migrer et recouvrir la surface des cibles et des échantillons et à s'ioniser très efficacement en mode positif (Spool, 2016). Les fragments principaux générés en mode positif sont répertoriés dans le Tableau 2.2 avec leur rapport  $m/z$  respectifs.

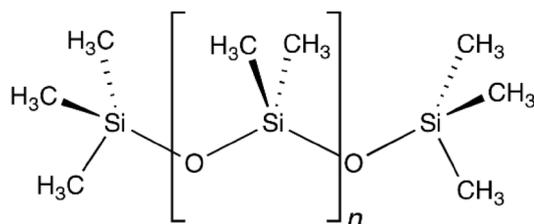


Figure 2.14 – Formule développée du PolyDiMéthylSiloxane (PDMS).

Tableau 2.2 – Fragments majeurs du PolyDiMéthylSiloxane (PDMS), leurs rapports  $m/z$  et leurs nombre de monomères «  $n$  » présenté en Figure 2.14 (Briggs, 1983).

$n$	Fragments	$m/z$
0	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$	73,05
1	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$	147,07
2	$\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_7^+$	221,08

Dans les spectres de masse d'ions positifs caractéristiques du signal des cibles, les fragments majeurs du PDMS à  $m/z = 73,05$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ) et  $m/z = 147,07$  ( $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$ ) dominent le spectre (voir Figure 2.15). Le troisième fragment majeur du PDMS à  $m/z = 221,08$  ( $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{CH}_3)_7^+$ ) est également détecté. Les ions  $^{197}\text{Au}^+$  à  $m/z = 196,97$ , caractéristiques du matériau constitutif des cibles, sont aussi détectés mais leur intensité est bien plus faible que celle des fragments du PDMS. Bien que les cibles soient constituées à 99% d'or, le rendement d'ionisation du PDMS est bien meilleur que celui de l'or. Cela témoigne de la sensibilité des TOF-SIMS aux contaminants de surface, tels que le PDMS, dont le rendement d'ionisation est très élevé. Les ions primaires  $^{115}\text{In}^+$  à  $m/z = 114,90$ , ainsi que des fragments d'hydrocarbures ( $\text{C}_x\text{H}_y^+$ ) ou organosiliconés ( $\text{Si}_x\text{CH}_y^+$ ) sont également observés. La plupart de ces derniers sont des fragments supplémentaires du PDMS. Aux masses comprises entre 210 et 250 u, des fragments pouvant provenir d'amines aliphatiques, en particulier le fragment à la masse nominale  $m/z = 228$  (Hilchenbach et al., 2016), sont également détectés.

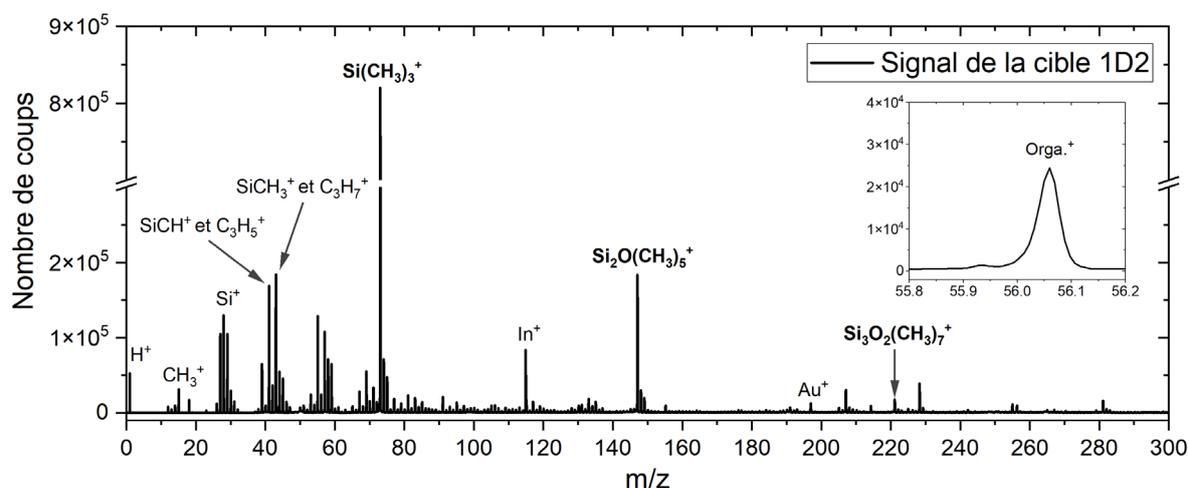


Figure 2.15 – Spectre de masse acquis sur la cible 1D2 pour les rapports  $m/z$  compris entre 0 et 300 u. Ce spectre montre le signal des principaux contaminants. Les trois ions en gras sont les fragments principaux du PDMS (voir Tableau 2.2). L'encadré à droite sous la légende est un zoom sur le  $m/z = 56$  du spectre.

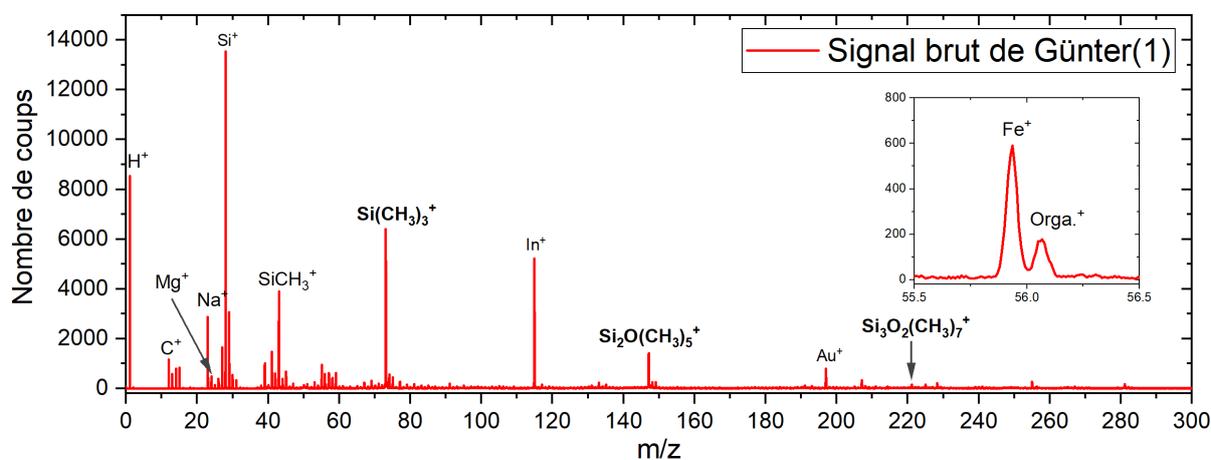


Figure 2.16 – Spectre de masse de l'analyse Günter(1), particule collectée sur la cible 1D2 pour les rapports  $m/z$  compris entre 0 et 300 u. Les trois ions en gras sont les fragments principaux du PDMS (voir Tableau 2.2). Les ions d'origine cométaire, tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^+$ , sont visibles. L'encadré à droite sous la légende est un zoom sur le  $m/z = 56$  du spectre.

Pour la plupart des cibles, des spectres ont été mesurés avant la première phase de collecte, c'est-à-dire avant que ces cibles ne soient mises en contact avec l'atmosphère cométaire. Après les phases de collecte, quelques spectres ont été réalisés intentionnellement sur les cibles (c'est-à-dire à des positions où aucune particule cométaire n'est visible sur les images). Ces spectres de masse acquis sur les cibles collectrices (pas sur les particules cométaires) caractérisent la signature spectrale de l'ensemble des contaminants présents sur les cibles et potentiellement sur les particules cométaires. Ces spectre de cible (ou spectre blanc), servent de référence pour distinguer le signal cométaire de celui des multiples contaminants.

Dans les spectres acquis sur les particules cométaires ou sur les échantillons de calibration, les pics caractéristiques du PDMS ou de l'or sont beaucoup moins intenses que dans les spectres acquis sur la cible. Le pic le plus intense dans le spectre de l'analyse de Günter(1), par exemple, présenté dans la Figure 2.16, est  $\text{Si}^+$ . Les intensités de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$  sont elles aussi plus élevées dans les spectres acquis sur les particules cométaires que dans ceux acquis sur les cibles (Figure 2.16). De nombreux rapports ioniques diffèrent entre les spectres de la cible et ceux des échantillons, permettant de faciliter la distinction entre ces deux types de spectre.

## 2.3.2 Cas des particules analysées sans pulvérisation impliquée

### 2.3.2.1 Méthode systématique de sélection des spectres

Avant d'analyser les spectres de masse acquis sur les particules cométaires, nous sélectionnons, sur chaque cible, l'ensemble des spectres de masse acquis intentionnellement sur la cible considérée, à l'écart des particules visibles. Ces spectres caractéristiques du signal de la contamination de surface (voir §2.3.1) ont été acquis avant la collecte des particules cométaires mais aussi pendant la collecte, là où aucune particule n'est visible sur les images du COSISCOPE. Cette première étape permet de caractériser le signal de la contamination de chaque cible.

La distinction des spectres acquis sur la cible et ceux acquis sur les particules repose sur les différences majeures de rapports ioniques que présentent ces spectres. Des études antérieures (Hilchenbach et al. 2016, Bardyn et al. 2017) ont montré que les spectres de masse mesurés sur les particules cométaires contiennent à la fois le signal des particules cométaires et celui des cibles (contamination de surface et cible elle-même). En effet, la présence d'ions  $\text{Au}^+$  à  $m/z = 196.97$  dans les spectres acquis sur les particules témoignent de ce constat. Dans les spectres mesurés sur les particules cométaires, certains ions élémentaires, tels que  $^{23}\text{Na}^+$  à  $m/z = 22.99$ ,  $^{24}\text{Mg}^+$  à  $m/z = 23.99$  et  $^{56}\text{Fe}^+$  à  $m/z = 55.94$ , sont très intenses, tandis qu'ils ne sont quasiment pas présents dans les spectres des cibles (voir Figure 2.15 et Figure 2.16). Cette signature est donc caractéristique du signal cométaire (Bardyn et al., 2017; Hilchenbach et al., 2016; Paquette et al., 2016). D'autre part, les fragments ioniques du PDMS à  $m/z = 73.05$  et  $m/z = 147.07$  sont généralement de plus faibles intensités dans les spectres acquis sur les particules que dans ceux acquis sur les cibles. Certains rapports ioniques, tels que  $\text{Na}^+/\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  et  $\text{Mg}^+/\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ , présentent donc des valeurs très différentes dans les spectres acquis sur les particules et les spectres acquis sur les cibles. De plus, même si les ions  $^{12}\text{C}^+$  et  $^{28}\text{Si}^+$  sont relativement intenses dans les spectres des cibles, les rapports ioniques  $^{12}\text{C}^+/\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  et  $^{28}\text{Si}^+/\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  sont beaucoup plus élevés dans les spectres cométaires que dans ceux des cibles.

Pour extraire le *signal cométaire* des spectres de masses acquis sur les particules et s'affranchir au mieux de la contamination, nous avons développé une procédure systématique basée sur les principales différences entre les familles de spectres. Pour ce faire, il faut sélectionner les spectres de masse largement dominés par le signal cométaire et leur soustraire la contamination résiduelle.

Tout d'abord, à partir des *Peak List* (voir §2.2.3.2.3), le nombre total de coups aux masses nominales des ions, permettant de distinguer les deux types de familles rapidement, sont considérés.

Les ions élémentaires que nous avons choisis pour distinguer rapidement les deux familles de spectres sont  $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{23}\text{Na}^+$ ,  $^{24}\text{Mg}^+$  et  $^{28}\text{Si}^+$ . En effet, ces ions élémentaires présentent l'avantage de toujours être les ions majoritaires de leur masse nominale. Le  $^{56}\text{Fe}^+$ , bien qu'intrinsèque au signal cométaire, ne présente pas cette caractéristique. En effet, un ion organique, très vraisemblablement  $\text{C}_4\text{H}_8^+$ , est aussi détecté à la masse nominale 56 (voir les zooms à la masse 56 des Figure 2.15 et Figure 2.16). À  $m/z = 28$ , le signal est dû principalement aux ions  $^{28}\text{Si}^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ . Néanmoins, le signal dû à  $^{28}\text{Si}^+$  est toujours largement dominant. À  $m/z = 12, 23$  et  $24$ , le signal est uniquement dû à  $\text{C}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^+$ , que ce soit dans les spectres cométaires ou ceux des cibles. La précision relative à la position des centroïdes à ces masses est telle que l'attribution des pics se fait sans ambiguïté (voir Annexe B). Les *Peak List*, c'est-à-dire le nombre total d'ions aux masses nominales, bien qu'intégrant le bruit résiduel, permettent d'estimer avec une bonne précision le nombre d'ions  $\text{C}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^+$  présents aux masses nominales  $m/z = 12, 23$  et  $24$ . Il en est de même pour l'ion  $^{28}\text{Si}^+$ , puisque la contribution des ions organiques présents à cette masse est toujours très faible. De même, on peut extraire des *Peak List*, une bonne estimation du nombre d'ions  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  et  $\text{SiO}_2(\text{CH}_3)_5^+$ , les principaux fragments ioniques du PDMS. Pour bien distinguer les nombres d'ions issus de l'ajustement (opération *Peak\_Fit*) de ceux issus de la somme de tous les ions à une masse nominale (*Peak List*), les nombres d'ions issus des *Peak List*, seront notés  $12^+$ ,  $23^+$ ,  $24^+$  et  $28^+$ . À ce stade, nous utilisons les *Peak List* car l'ajustement (opération *Peak\_Fit*) des spectres, devant être vérifié visuellement, ne peut pas être réalisé pour l'intégralité des spectres de masse acquis pendant la mission (environ 35 000) en un temps raisonnable.

Les critères de sélection, visant à distinguer rapidement et efficacement spectres acquis sur les cibles et ceux acquis sur les particules cométaires, reposeront ainsi sur les valeurs des rapports ioniques  $12^+/73^+$ ,  $23^+/73^+$ ,  $24^+/73^+$  et  $28^+/73^+$ . La valeur seuil de ces rapports ioniques est définie à partir des spectres visant intentionnellement à caractériser le signal des cibles. Ces valeurs seuils sont établies cible par cible. Deux autres critères sont également utilisés : les spectres des particules devront présenter un nombre coups bruts à  $m/z = 23 > 10$ , et les spectres des cibles doivent présenter un nombre de coups bruts à  $m/z = 73 > 100$ . L'application de ces deux derniers critères a pour objectif d'éliminer des sélection les spectres ayant un signal trop faible. Que ce soit pour les spectres des particules ou celui des cibles, les 5 critères de sélection sont cumulatifs, autrement dit, les 5 critères doivent être satisfaits.

### 2.3.2.1.1 Le signal des spectres cibles intentionnels

Pour illustrer l'élaboration des critères, la cible 1D2 sera prise pour exemple. Par soucis de clarté, les spectres associés au signal des cibles (qu'il soit intentionnel ou non) sont dorénavant appelés *spectres cibles*, et les spectres caractéristiques du signal des particules cométaires seront nommés *spectres cométaires*.

La Figure 2.17 présente le rapport  $12^+/73^+$  en fonction du rapport  $28^+/73^+$ , et le rapport  $23^+/73^+$  en fonction du rapport  $24^+/73^+$ , pour l'intégralité des spectres acquis sur la cible 1D2 (que ce soit des acquis sur les particules collectées, ou directement sur la cible). La Figure 2.17 présente également le nombre de coups à  $m/z = 23$  en fonction de celui à  $m/z = 73$ . Sur cette figure, les spectres intentionnellement effectués pour analyser uniquement la contamination de surface de la cible sont mis en surbrillance (carrés verts).

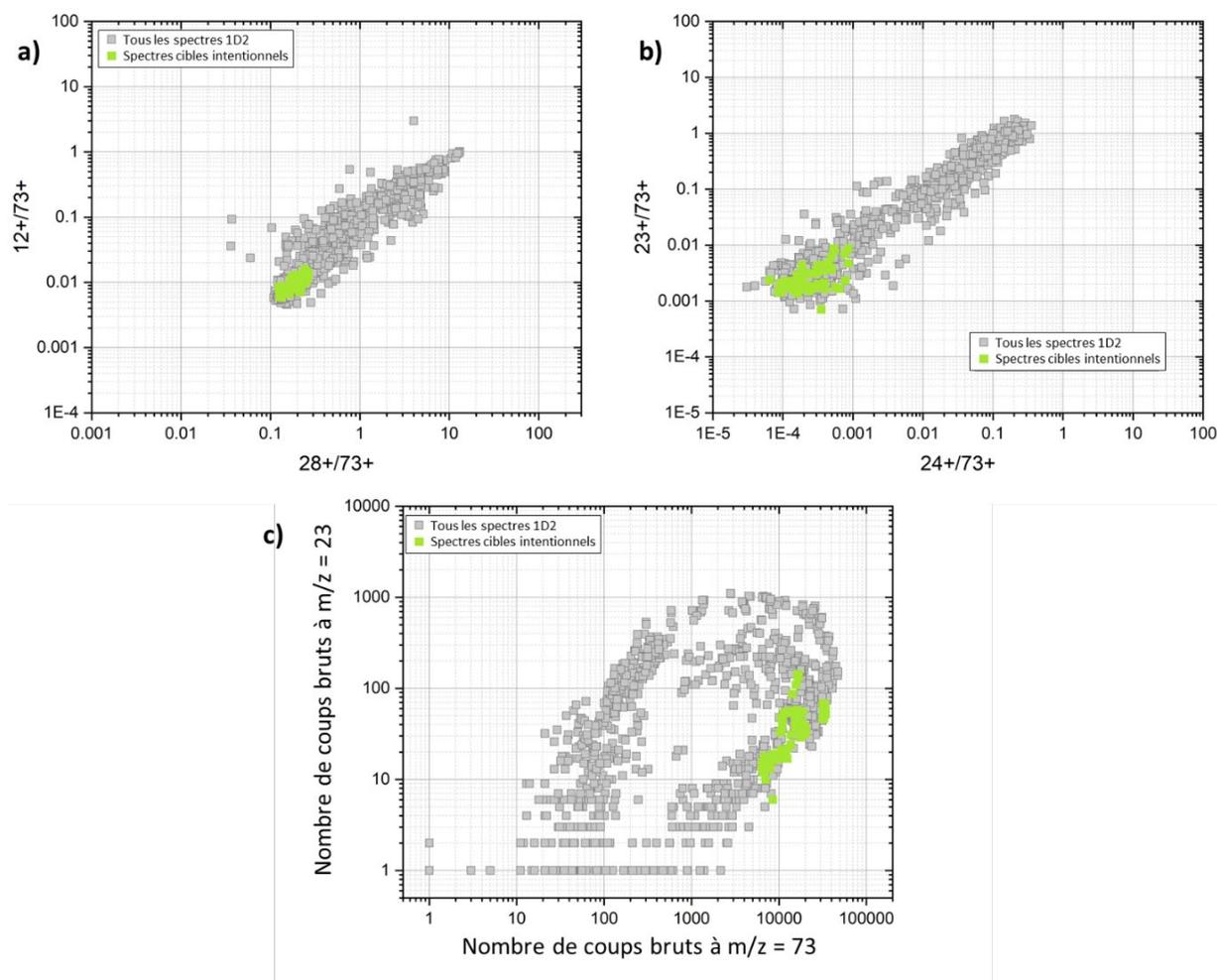


Figure 2.17– Rapports ioniques de l'ensemble des 1074 spectres de la cible 1D2 (acquis sur les particules collectées ou directement sur la cible). Les carrés gris représentent l'ensemble des 1074 spectres acquis en mode positif. Les carrés verts sont les spectres cibles intentionnels. Le panneau a) présente pour chaque spectre le rapport ionique  $12+/73+$  en fonction du rapport  $28+/73+$ , le panneau b) le rapport ionique  $23+/73+$  en fonction de  $24+/73+$  et le panneau c) le nombre de coups brut à la masse nominale 23 en fonction du nombre de coups bruts à la masse nominale 73.

Cette visualisation permet d'illustrer différentes observations. D'une part, l'ensemble des 1074 spectres, acquis en mode positif sur la cible 1D2, s'étend le long d'un continuum pouvant atteindre plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, le rapport  $24^+/73^+$  varie sur quasiment 4 ordres de grandeurs, ce qui démontre une très grande différence entre les spectres. Les rapports ioniques présentant un continuum, il n'y a, à première vue, pas de distinction claire entre les spectres cible et les spectres cométaire. Cependant, on observe que les spectres cibles intentionnels (carrées verts sur la Figure 2.17) sont regroupés dans une gamme de valeurs restreintes. Dans les spectres cibles, le PDMS présente une forte intensité, tandis que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^+$  présentent, au contraire, une faible intensité. Il est donc assez logique d'observer que les spectres cibles intentionnels se regroupent autour des plus faibles valeurs de  $23^+/73^+$  et  $24^+/73^+$ . Cette zone restreinte est ensuite délimitée selon les valeurs maximales que présentent les spectres cibles intentionnels, et ceci pour les quatre rapports ioniques. Les valeurs seuils sont fixées à l'unité supérieure des valeurs maximales (par exemple pour la cible 1D2 :  $23^+/73^+_{\text{max}} = 0,0086$ , donc  $23^+/73^+_{\text{seuil}} = 0,01$ ). Les valeurs seuils génériques des critères de sélection sont définies telles que :

- $12^+/73^+ = w$
- $23^+/73^+ = x$
- $24^+/73^+ = y$
- $28^+/73^+ = z$

Avec  $w = 0,02$ ,  $x = 0,01$ ,  $y = 0,001$  et  $z = 0.3$  pour la cible 1D2. Les critères de sélection de l'ensemble des cibles considérées dans notre étude, sont présentées dans le Tableau 2.3.

### 2.3.2.1.2 Les spectres cibles additionnels

La seconde étape consiste à étendre la sélection des spectres cibles à tous les spectres répondant aux critères définis à partir des spectres cibles intentionnels. En effet, certaines analyses ont été effectuées de manière à avoir à la fois des spectres caractéristiques du signal de la cible, et des spectres caractéristiques du signal des particules. Par exemple, dans l'analyse représentée sur la Figure 2.10, la localisation des spectres va bien au-delà de la particule. Pour être sélectionnés en tant que *spectre cible*, chaque spectre doit satisfaire l'ensemble des 5 critères suivants :

- $12^+/73^+ < w$
- $23^+/73^+ < x$
- $24^+/73^+ < y$
- $28^+/73^+ < z$
- Nombre de coups bruts à  $m/z = 73 > 100$

Dans la Figure 2.18, sont présentés en noir les spectres cibles répondant aux 5 critères simultanément. L'ensemble de ces spectres sont qualifiés de *spectres cible*. Autrement dit, nous considérons désormais que ces spectres caractérisent le signal de la cible (et de la contamination de surface), et qu'ils ne contiennent aucun signal cométaire. Sur la Figure 2.18, les seuils de sélection sont matérialisés par des lignes noires.

Au total, 232 spectres cibles (intentionnels et additionnels) ont été retenus pour caractériser le signal de la cible 1D2.

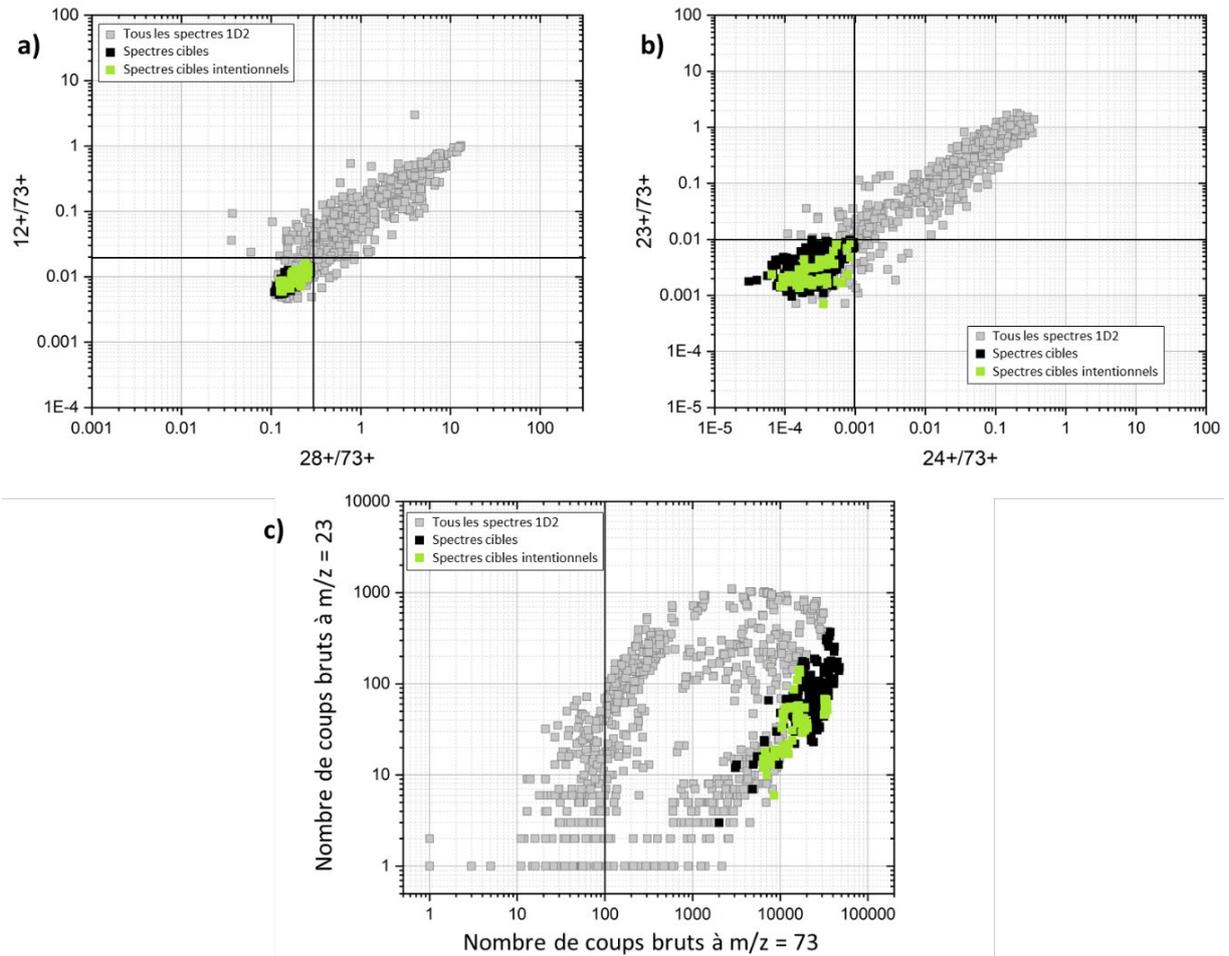


Figure 2.18 – Rapports ioniques de l'ensemble des 1074 spectres de la cible 1D2 (acquis sur les particules collectées ou directement sur la cible). Les carrés gris représentent l'ensemble des 1074 spectres acquis en mode positif. Les carrés verts sont les spectres cibles intentionnels. Les carrés noirs sont les spectres cibles additionnels. Les lignes noires représentent les valeurs seuils de cette cible. Le panneau a) présente pour chaque spectre le rapport ionique  $12+/73+$  en fonction du rapport  $28+/73+$ , le panneau b) le rapport ionique  $24+/73+$  en fonction de  $23+/73+$  et le panneau c) le nombre de coups brut à la masse nominale 23 en fonction du nombre de coups bruts à la masse nominale 73.

### 2.3.2.1.3 Les spectres des particules cométaires

Enfin, la dernière étape consiste à sélectionner les meilleurs spectres présentant un signal cométaire. Les *spectres cométaires* sélectionnés doivent satisfaire les 5 critères présentés ci-dessous.

- $12^+/73^+ > w$
- $23^+/73^+ > x$
- $24^+/73^+ > y$
- $28^+/73^+ > z$
- Nombre de coups bruts à  $m/z = 23 > 10$

La Figure 2.19<sup>5</sup> illustre en rouge la sélection des spectres satisfaisant à l'ensemble de ces 5 critères. Ces spectres sont qualifiés de *spectres cométaires*, même s'ils contiennent un signal résiduel de la contamination. Au total, pour la cible 1D2, ce sont 313 *spectres cométaires* qui ont été sélectionnés.

Sur la Figure 2.19, on remarque également que certains spectres ne sont attribués à aucune famille de spectre. Ces derniers ne répondent ni à l'ensemble des 5 critères cible ni aux 5 critères cométaires. Ces *spectres intermédiaires* présentent une contribution trop importante du signal de la cible par rapport au signal cométaire. L'extraction du signal cométaire serait alors trop incertaine. Ces spectres ne sont donc pas considérés dans l'étude.

---

<sup>5</sup> Les échelles des Figures 2.17, 2.18 et 2.19 sont identiques à l'ensemble des fiches d'identité des autres cibles présentées en Annexe C, de manière à faciliter la comparaison de la dispersion des données d'une cible à l'autre.

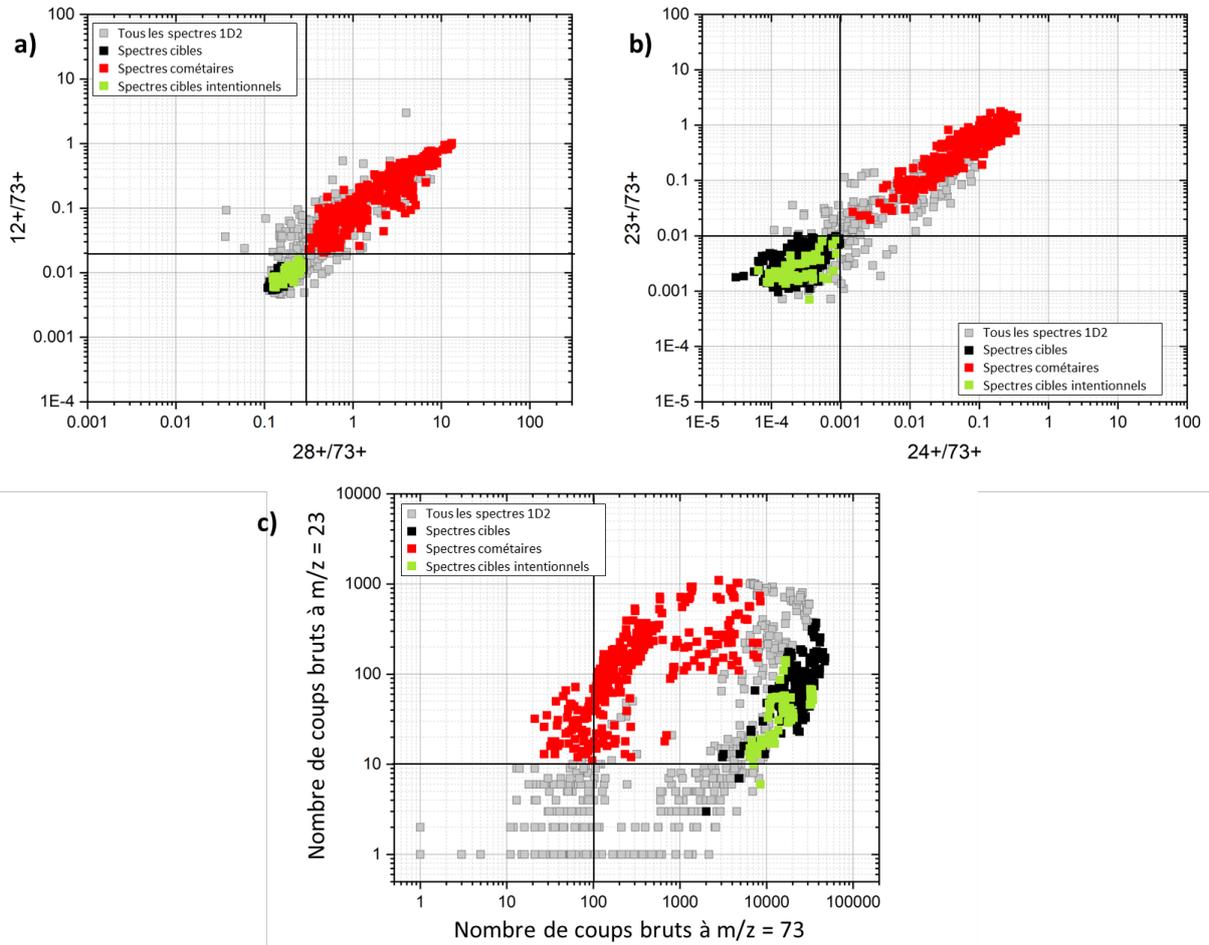


Figure 2.19 – Rapports ioniques de l'ensemble des 1074 spectres de la cible 1D2 (acquis sur les particules collectées ou directement sur la cible). Les carrés gris représentent l'ensemble des 1074 spectres acquis en mode positif. Les carrés verts sont les spectres cibles intentionnels. Les carrés noirs sont les spectres cibles additionnels. Les carrés rouges sont les spectres cométaires. Les lignes noires représentent les valeurs seuils de cette cible. Les lignes noires représentent les valeurs seuils de cette cible. Le panneau a) présente pour chaque spectre le rapport ionique  $12+/73+$  en fonction du rapport  $28+/73+$ , le panneau b) le rapport ionique  $24+/73+$  en fonction de  $23+/73+$  et le panneau c) le nombre de coups brut à la masse nominale 23 en fonction du nombre de coups bruts à la masse nominale 73.

### 2.3.2.1.4 La cartographie de la cible

L'étape finale consiste à lister les particules sur lesquelles des *spectres cométaires* ont été acquis. Pour ce faire, une cartographie des différentes familles de spectres de la cible est réalisée à partir des coordonnées d'analyses associées à chaque spectre. Cette carte permet de retrouver aisément les particules d'intérêt, pour lesquelles au moins un spectre présentant un bon signal cométaire a été acquis. La Figure 2.20 présente la cartographie de la cible 1D2. Pour cette cible, 8 particules présentent au moins 1 *spectre cométaire*. Certaines de ces particules ont été analysées plusieurs fois, comme la particule Günter. Ces analyses, effectuées à des dates différentes et possiblement à des positions différentes de la particule, sont étudiées indépendamment.

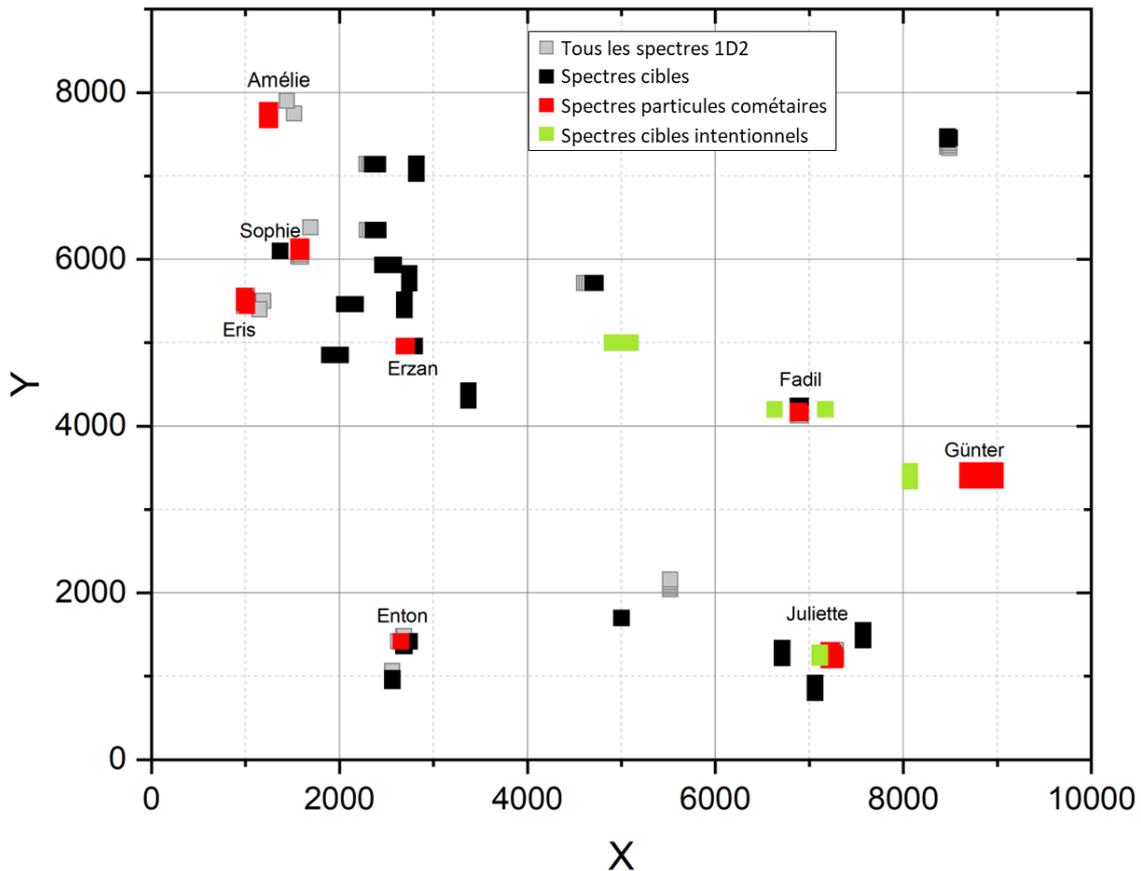


Figure 2.20 – Cartographie de la cible 1D2. L'échelle est en micromètres et caractérise la taille de la cible. Les carrés gris représentent l'ensemble des 1074 spectres acquis en mode positif (acquis sur les particules collectées ou directement sur la cible). Les carrés verts sont les spectres cibles intentionnels. Les carrés noirs sont les spectres cibles additionnels. Les carrés rouges sont les spectres cométaires. Le prénom des particules présentant au moins un spectre cométaire est précisé.

Cette méthodologie conduit à relever 183 particules, réparties sur les 17 cibles en or, pour lesquelles au moins 1 spectre acquis sur ces dernières répond à nos critères de sélection, et contient donc une fraction élevée du signal « cométaire ». L'application de la méthodologie est détaillée pour les autres cibles en Annexe C. Puisque certaines particules ont été analysées plusieurs fois, nous dénombrons en réalité 220 analyses de particules cométaires. Parmi ces 220 analyses, 63 présentent un *spectre cible local et simultané*, c'est-à-dire qu'au moins 1 spectre cible a été réalisé à la même date et au voisinage de l'analyse considérée (l'Annexe D présentent les spectres moyens des particules sélectionnées). Cette notion de spectre de cible local et simultané sera discutée ultérieurement dans la partie 2.3.2.2.2. La liste des 157 analyses additionnelles est fournie en Annexe E.

Tableau 2.3 – Critères de sélection des spectres pour toutes les cibles de collecte

Dates de Collecte	Assemblage de cibles et nom de la cible		Nature de la surface	12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+
Du 08/11/14 au 12/12/14	D0	1D0	Or, 20-30 µm d'épaisseur	0.01	0.004	0.0007	0.2
		2D0	Or, 20-30 µm d'épaisseur	0.005	0.004	0.0007	0.2
		3D0	Or, 20-30 µm d'épaisseur + Ag part.	0.007	0.002	0.0005	0.2
Du 16/12/14 au 09/02/15	CF	1CF	Or, 8 µm d'épaisseur	0.007	0.003	0.0004	0.2
		2CF	Or, 12 µm d'épaisseur + Ag part.	0.01	0.005	0.0007	0.2
		3CF	Or, 20-30 µm d'épaisseur	0.008	0.003	0.0002	0.2
Du 14/02/15 au 06/04/15	C7	1C7*	Argent, vierge	--	--	--	--
		2C7*	Argent, 21 µm d'épaisseur	--	--	--	--
		3C7 <sup>a</sup>	Or, 15 µm d'épaisseur	0.008	0.002	0.0003	0.2
Du 10/04/15 au 27/05/15	D1	1D1*	Argent, vierge	--	--	--	--
		2D1 <sup>b</sup>	Or, 13 µm d'épaisseur	0.02	0.002	0.0008	0.3
		3D1	Or, 13 µm d'épaisseur	0.03	0.01	0.001	0.3
Du 30/05/15 au 07/10/15	CD	1CD	Or, 5-8 µm d'épaisseur	0.03	0.025	0.005	0.2
		2CD	Or, 14 µm d'épaisseur	0.02	0.005	0.0008	0.3
		3CD	Or, 20-30 µm d'épaisseur	0.03	0.005	0.002	0.3
Du 10/11/15 au 05/08/16	D2	1D2	Or, 8 µm d'épaisseur	0.02	0.01	0.001	0.3
		2D2	Or, 8 µm d'épaisseur	0.02	0.004	0.0005	0.3
		3D2*	Argent, 30 µm d'épaisseur	--	--	--	--
Du 10/05/16 au 22/07/16	C3	1C3 <sup>b</sup>	Or, 8 µm d'épaisseur	0.02	0.03	0.002	0.3
		2C3 <sup>b</sup>	Or, 15 µm d'épaisseur	0.02	0.05	0.0007	0.2
		3C3	Or, 20-30 µm d'épaisseur	0.02	0.006	0.0004	0.2

**Notes.** Seules les particules analysées après le 03/07/2015 ont été étudiées, c'est-à-dire à partir de la reprise des analyses de routine de l'instrument COSIMA suite à sa panne fin 2014.

\* Les cibles argentées n'ont pas été prises en compte dans ce travail car elles sont fortement contaminées.

<sup>a</sup> Les critères de sélection de la cible 3C7 ne s'appliquent qu'aux particules analysées entre le 11/12/15 et le 13/11/15, car aux autres dates d'analyses, des problèmes techniques sont survenus lors de l'acquisition des spectres.

<sup>b</sup> Des analyses impliquant pulvérisation (ou « sputtering »), modifiant les surfaces des échantillons et la sélection des particules, ont été effectuées sur ces cibles. Ainsi, les critères de sélection de la cible 2D1 ne s'appliquent qu'aux particules analysées avant le 08/09/2016. Les critères de sélection de la cible 1C3 ne s'appliquent qu'aux particules analysées avant le 13/09/2016. Et les critères de sélection de la cible 2C3 ne s'appliquent qu'aux particules analysées avant le 25/09/2016.

### 2.3.2.1.5 Les spectres moyens

Tous les spectres de masse mesurés sur une particule et appartenant à une même analyse sont calibrés en masse, sommés puis normalisés à une durée d'intégration de 2 min 30, c'est-à-dire à 225 000 impulsions d'ions primaires. De la même manière, tous les spectres cibles appartenant à une même analyse sont sommés puis normalisés à la même durée d'intégration. Nous parlerons par la suite de *spectre cible moyen* et de *spectre cométaire moyen*. Cette étape permet d'étudier le signal moyen d'une analyse cométaire et d'améliorer le rapport signal/bruit. Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la variabilité de composition *inter-particule*, c'est-à-dire l'étude des différences de composition d'une particule à l'autre. Néanmoins, pour des travaux futurs, il serait également possible d'étudier la variabilité de composition *intra-particule*, c'est-à-dire l'étude de la variabilité de composition au sein d'une même particule.

**Par la suite, un « spectre moyen » qualifiera toujours la somme de tous les spectres caractéristiques de la même analyse (ou du même type de spectre), moyennée et normalisée à une durée d'intégration équivalente à 2 minutes 30 secondes.**

### 2.3.2.2 Extraction du signal cométaire

L'extraction du signal cométaire est basée sur la méthode utilisée dans les travaux de Bardyn et al. (2017) et Isnard et al. (2019). Tout d'abord, pour chaque analyse nous considérerons le spectre cible moyen et le spectre cométaire moyen (voir §2.3.2.1.5). Par la suite, les pics correspondant aux ions d'intérêts sont ajustés grâce à la procédure « *Peak Fit* » (voir §2.2.3.2.3 et Annexe B pour plus de détails) afin de calculer la quantité de chaque ions correspondant à chaque pic. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux analyses cométaires pour lesquelles au moins un spectre cible local et simultané est associé, soit 63 analyses de particules cométaires. Enfin, dans ce manuscrit nous nous sommes intéressés à 11 *ions élémentaires* : H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup> and Fe<sup>+</sup>. Ils sont appelés ions élémentaires car chaque ion n'est constitué que d'un seul un élément.

#### 2.3.2.2.1 Méthode de soustraction basée sur le $f_{norm}$

Dans les spectres acquis sur les particules, un signal résiduel de la contamination est toujours présent. La première étape consiste à extraire le signal cométaire en soustrayant des spectres cométaires ce signal résiduel de la contamination en utilisant la formule suivante :

$$X^+ = X_{spectre\ cométaire}^+ - X_{spectre\ cible}^+ \times f_{norm} \quad (2.8)$$

Le terme  $X_{spectre\ cométaire}^+$  est le nombre d'ions brut de l'ion d'intérêt  $X$  dans le spectre cométaire moyen d'une analyse. Dans le cas d'un échantillon de calibration, analysé avec le RM, ce terme fait référence au nombre de coups de l'ion d'intérêt dans le spectre moyen de l'échantillon considéré. Le terme  $X_{spectre\ cible}^+$  est le nombre de coups, du même ion  $X$ , dans le spectre cible moyen.  $X^+$  est le nombre de coups corrigé de l'ion d'intérêt. Nous considérons que  $X^+$  représente le nombre d'ions provenant réellement des particules cométaires, dans le spectre cométaire moyen. Enfin,  $f_{norm}$  est le facteur de normalisation, mesurant le taux de contamination résiduelle dans un spectre cométaire moyen, calculé tel que :

$$f_{norm} = \left( \frac{[Si(CH_3)_3^+]_{spectre\ cométaire}}{[Si(CH_3)_3^+]_{spectre\ cible}} + \frac{[Si_2O(CH_3)_5^+]_{spectre\ cométaire}}{[Si_2O(CH_3)_5^+]_{spectre\ cible}} \right) / 2 \quad (2.9)$$

Ce facteur de normalisation  $f_{norm}$  permet de normaliser le spectre cible à la quantité résiduelle de PDMS présente dans le spectre cométaire. Dans l'équation (2.9) chaque terme représente le nombre de coups moyen d'un fragment du PDMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  à  $m/z=73,05$  et  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$  à  $m/z=147,07$ ), dans la sélection des spectres cométaires ou celle des spectres cibles. Le facteur de normalisation indique la contribution moyenne des deux fragments principaux du PDMS dans un spectre cométaire moyen par rapport à un spectre cible moyen.

Tous les spectres considérés étant normalisés à une durée d'intégration de 2 min 30 s, le facteur de normalisation  $f_{norm}$  sera proche de 1 si l'intensité du signal de la contamination dans le spectre cométaire est similaire à celui dans le spectre cible. Si le signal de la contamination résiduelle dans un spectre cométaire est très faible, ce facteur de normalisation sera proche de 0. Dans ce second cas, la soustraction peut devenir négligeable. L'incertitude sur le nombre d'ions corrigé résulte de la propagation linéaire des incertitudes sur le nombre de d'ions brut et sur le facteur de normalisation.

Les ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{S}^+$  et  $\text{Fe}^+$  sont détectés dans tous les spectres cibles. Ainsi, la procédure de soustraction a été appliquée pour ces 7 ions. Au contraire, les ions  $\text{Al}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$  ne sont pas détectés dans les spectres cibles. La procédure de soustraction n'est donc pas appliquée pour ces 3 derniers ions.

#### 2.3.2.2.2 Comparaison des différents types de spectre cible

Dans cette étude, la méthode de soustraction de la contamination résiduelle, présentée précédemment, a été utilisée avec deux « types » de spectre cible. En effet, nous avons utilisé 1.) le *spectre cible moyen* qui est calculé à partir de l'ensemble des spectres « cibles » acquis sur une cible, et 2.) le *spectre cible local et simultanée* qui est calculé uniquement à partir des spectres cibles acquis à des position proches et à la même date que les spectres cométaires considérés.

L'utilisation du spectre cible moyen présente l'avantage de considérer l'ensemble des 220 analyses que nous avons sélectionnées, y compris celle pour lesquelles aucun spectre cible local et simultanée n'est associé. Néanmoins, l'utilisation du spectre cible moyen n'est pas parfaitement rigoureuse si la contamination est hétérogène spatialement ou si elle subit des modifications chimiques au cours du temps. Au contraire, l'utilisation d'un spectre cible local et simultanée permet de s'affranchir d'éventuelles hétérogénéités spatiales ou de modifications au cours du temps de la contamination, mais elle est uniquement possible pour 63 analyses. Notons que jusqu'à présent, les membres du LISA n'ont considéré que les analyses pour lesquelles un spectre cible local et simultanée avait été mesuré (Bardyn et al., 2017; Isnard et al., 2019).

Reprenons pour exemple la cible 1D2 sur laquelle 8 particules présentent un bon signal cométaire. Parmi elles, seulement 6 particules (Enton, Erzan, Fadil, Günter, Juliette et Sophie) présentent au moins un spectre cible local et simultanée (voir Figure 2.20). Avec la méthode de soustraction impliquant un spectre cible local et simultanée, les particules Amélie et Eris sont donc exclues de l'étude.

Pour les 63 analyses auxquelles sont associées un spectre cible local et simultanée, le signal cométaire a été corrigé d'une part en soustrayant le signal de la cible local et simultanée et d'autre part en soustrayant le signal moyen de la cible. Ces deux soustractions ont été comparées pour les 6 ions élémentaires les plus intenses dans les spectres cométaires (voir Figure 2.21).

La Figure 2.21 présente les nombres de coups corrigés à partir du spectre cible moyen, tracés en fonction des nombres de coups corrigés à partir du spectre cible local et simultanée pour  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,

Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup>. Une droite de régression linéaire a été tracée pour chaque ion, et l'ordonnée à l'origine a été fixée à 0. Pour les 6 ions, le coefficient de corrélation entre ces deux nombres de coups corrigés est toujours supérieur à 0,99. Mais surtout, les régressions linéaires présentent toutes un coefficient directeur très proche de 1. Ainsi, quel que soit la soustraction effectuée, le nombre de coups corrigé reste globalement identique. Ces observations laissent penser que le signal de la contamination de surface des cibles ne varie pas significativement avec le temps et qu'il ne présente pas d'hétérogénéité spatiale significative. Les spectres cibles moyens de chaque cible seront donc utilisés pour effectuer les corrections des nombres de coups. Dans ce manuscrit, seules les 63 analyses ont pu être étudiées pour des raisons de temps. Néanmoins, la soustraction du spectre cible moyen sera appliquée lors de travaux futurs, qui considéreront l'intégralité des 220 analyses de particules cométaires sélectionnées, avec ou sans mesures locale et simultanée de spectres cible. Les travaux futurs seront donc parfaitement comparables aux travaux présentés dans ce manuscrit.

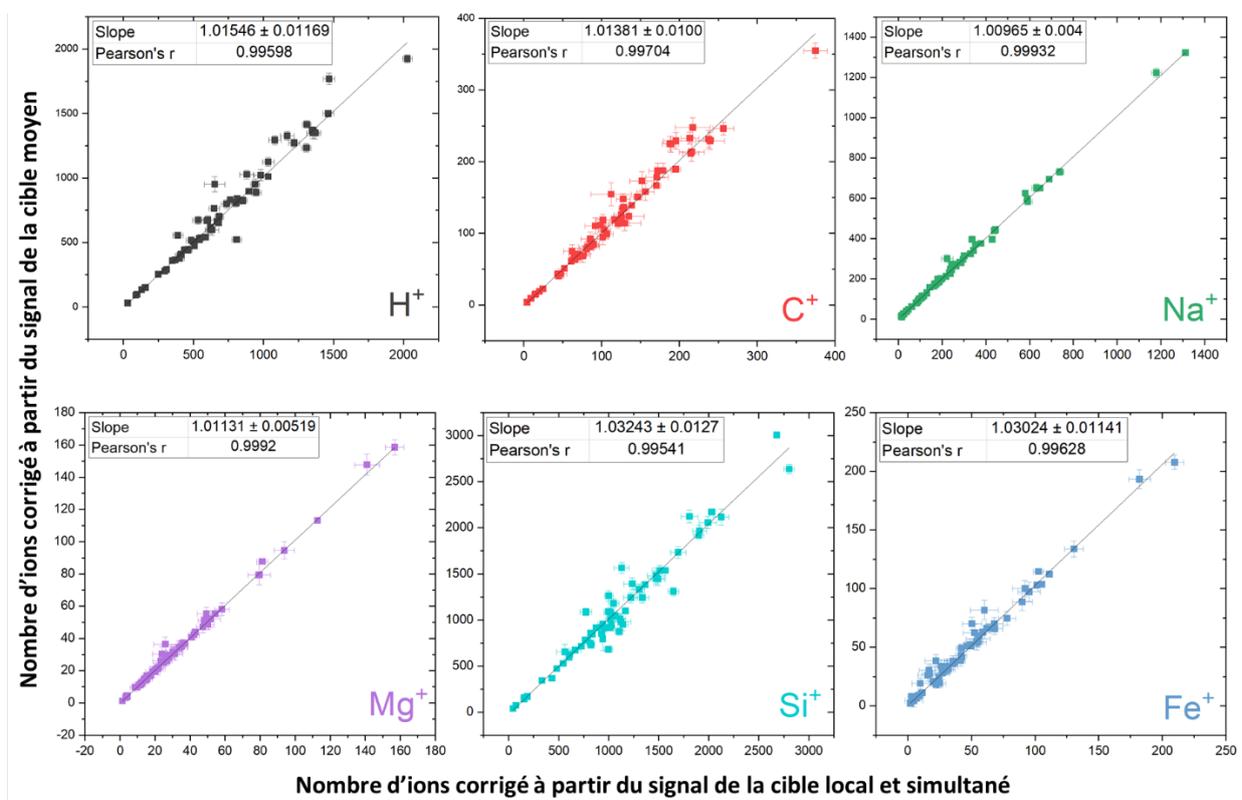


Figure 2.21 – Comparaison du nombre de coups corrigé des 6 ions élémentaires H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup> en considérant les deux « types » de spectres cibles. L'axe des abscisses présente le nombre de coups après soustraction du spectre cible local et simultanée et l'axe des ordonnées le nombre de coups après soustraction du spectre cible moyen.

### 2.3.2.3 Sélection finale des analyse des particules

Dans ce travail, nous nous concentrerons sur la composition élémentaire des particules de poussière, en étudiant l'isotope principal de 11 éléments: H, C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca et Fe.

Les ions élémentaires H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup> sont généralement détectés avec un bon rapport signal/bruit dans l'ensemble des spectres cométaires. Les ions O<sup>+</sup> et S<sup>+</sup> présentent toujours une faible intensité, et par conséquent un rapport signal/bruit assez faible. Les ions Al<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Ca<sup>+</sup> présentent l'inconvénient d'être situés dans l'aile d'un pic organique intense, en plus de présenter

un signal généralement assez faible. La déconvolution des pics des ions  $\text{Al}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$  est réalisée de manière fiable et convaincante uniquement dans les spectres pour lesquels le signal résiduel de la contamination est très faible. C'est pourquoi un critère de sélection supplémentaire a été ajouté sur l'incertitude du nombre de coups d'un ion élémentaire donné. Nous excluons les analyses pour lesquelles au moins un ion présente une erreur relative supérieure à 33% sur son nombre de coups corrigé (voir §2.2.3.2.3). Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons des outils statistiques, tels que l'Analyse en Composantes Principales (ACP), qui nécessite une matrice complète (voir §2.5.1 pour plus de détails). Le seuil de 33% a été fixé car les incertitudes sont exprimées à  $1\sigma$ , et donc une incertitude de 33% à  $1\sigma$  correspond à près de 100% à  $3\sigma$ . Ce critère s'applique également en deux temps :

- Sur les 63 analyses, si l'un des 6 ions élémentaires majeurs ( $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Si}^+$  et  $\text{Fe}^+$ ) présente une erreur relative supérieure à 33%, alors l'analyse n'est pas considérée. Cela a pour conséquence de réduire le jeu de données de 63 à 59 analyses.
- Sur ces 59 analyses, si l'un des 5 ions élémentaires supplémentaires ( $\text{O}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ) présentent une erreur relative supérieure à 33%, alors l'analyse n'est pas considérée. Cela a pour conséquence de réduire le jeu de données de 59 à 14 analyses.

Le premier jeu de données est donc composé de 59 analyses pour lesquelles les 6 ions sont quantifiés avec une erreur relative inférieure à 33% ( $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Si}^+$  et  $\text{Fe}^+$ ). Le deuxième jeu de données est composé de 14 analyses pour lesquelles les 11 ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  et  $\text{Fe}^+$ ) sont quantifiés avec une erreur relative inférieure à 33%.

Ainsi, 59 analyses seront considérées pour caractériser la variabilité de la composition élémentaire en H, C, Na, Mg, Si et Fe des particules cométaires, et 14 de ces 59 analyses seront considérées pour caractériser la variabilité de la composition élémentaires de la totalité des 11 éléments. Le Tableau 2.4 présente les détails des 59 analyses considérées, comme le nombre de spectre associés à chaque analyse.

Il est important de noter que les critères de sélection ne sont pas absolus. Ils sont un gain de temps pour effectuer des sélections rapides et efficaces au sein des données. Mais certaines problématiques, liées à des aléas techniques du fonctionnement de l'instrument, nous obligent à exclure certaines données au-delà de l'application stricte des critères.

Un résumé de l'ensemble des opérations effectuées pour sélectionner ces analyses est présenté dans la Figure 2.22.

Tableau 2.4 – Liste des 55 particules, soit 59 analyses, sans pulvérisation impliquée considérées.

N°	Particule (Prénom)	Cible	Nom de famille	Date de début de la période de collecte	Date de fin de la période de collecte	Date de l'analyse	Nombre de spectres considérés
1	Sigrid(1) <sup>2</sup>	1D0	Vesijako	14/11/2014	21/11/2014	21/04/2016	50
2	Estelle-Alizée(1)	2D0	Nilakka	25/09/2014	03/10/2014	27/04/2016	56
3	Estelle-Alizée(2)	2D0	Nilakka	25/09/2014	03/10/2014	28/04/2016	4
4	Marius-Elias	3D0	Saimaa	25/10/2014	31/10/2014	06/05/2016	6
5	Daniel	1CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	17/06/2016	1
6	Erkka <sup>2</sup>	1CF	Enonvesi	20/12/2014	27/12/2014	18/06/2016	3
7	Fanny	1CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	18/06/2016	1
8	Françoise	1CF	Ala-Kitka	16/12/2014	20/12/2014	18/06/2016	1
9	Gervas	1CF	Ala-Kitka	16/12/2014	20/12/2014	18/06/2016	2
10	Glenn	1CF	Lummene.4	28/01/2015	29/01/2015	17/06/2016	1
11	Jan	1CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	18/06/2016	1
12	Joar	1CF	Lummene.4	28/01/2015	29/01/2015	18/06/2016	1
13	Katharina	1CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	18/06/2016	2
14	Kenzi	1CF	Ala-Kitka	16/12/2014	20/12/2014	17/06/2016	1
15	Khady	1CF	Ala-Kitka	16/12/2014	20/12/2014	18/06/2016	1
16	Lenz	1CF	Lummene.1	25/01/2015	26/01/2015	18/06/2016	2
17	Modou	1CF	Ala-Kitka	16/12/2014	20/12/2014	18/06/2016	2
18	Silivia	1CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	17/06/2016	2
19	Stavro	1CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	17/06/2016	1
20	Alcide	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	22/06/2016	2
21	Arlette	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	22/06/2016	2
22	Birgit	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	22/06/2016	2
23	Falco	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	23/06/2016	2
24	Fred <sup>2</sup>	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	26/06/2016	3
25	Hartmut	2CF	Enonvesi	20/12/2014	27/12/2014	22/06/2016	1
26	Hector	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	22/06/2016	1
27	Irene	2CF	Ala-Kitka	14/02/2015	14/02/2015	23/06/2016	1
28	Isko	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	23/06/2016	1
29	Jean-Baptiste <sup>2</sup>	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	27/06/2016	65
30	Jessica <sup>2</sup>	2CF	Lummene.2	26/01/2015	27/01/2015	06/04/2016	22
31	Kirsi	2CF	Enonvesi	20/12/2014	27/12/2014	23/06/2016	2
32	Laurent	2CF	Enonvesi	20/12/2014	27/12/2014	22/06/2016	3
33	Lumi	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	23/06/2016	3
34	Regine	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	23/06/2016	2
35	Roy	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	04/03/2016	6
36	Seffi	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	04/03/2016	4
37	Wibke	2CF	Kolima.3	24/01/2015	25/01/2015	23/06/2016	2
38	Zhong Yi	2CF	Enonvesi	20/12/2014	27/12/2014	22/06/2016	3
39	Claudia	2D1	Toisvesi.2	11/05/2015	12/05/2015	23/11/2015	8
40	David	2D1	Toisvesi.2	11/05/2015	12/05/2015	13/06/2015	24
41	Jakub(2)	2D1	Toisvesi.2	11/05/2015	12/05/2015	13/06/2015	10
42	Kenneth <sup>2</sup>	2D1	Toisvesi.2	11/05/2015	12/05/2015	18/06/2015	12

N°	Particule (Prénom)	Cible	Particule (nom de famille)	Date de début de la période de collecte	Date de fin de la période de collecte	Date de l'analyse	Nombre de spectres considérés
43	Blat <sup>2</sup>	1CD	Orivesi.4	31/07/2015	01/08/2015	16/10/2015	8
44	Bonin <sup>2</sup>	1CD	Orivesi.4	31/07/2015	01/08/2015	21/08/2015	4
45	Bregan(1)	1CD	Orivesi.4	31/07/2015	01/08/2015	21/08/2015	4
46	Bregan(2) <sup>2</sup>	1CD	Orivesi.4	31/07/2015	01/08/2015	10/09/2015	29
47	Bregan(3) <sup>2</sup>	1CD	Orivesi.4	31/07/2015	01/08/2015	19/02/2016	27
48	Dedan	1CD	Orivesi.4	31/07/2015	01/08/2015	16/01/2016	3
49	Devoll	1CD	Orivesi.4	31/07/2015	01/08/2015	16/10/2015	4
50	Umeka	1CD	Jonkeri.2	03/07/2015	04/07/2015	10/09/2015	6
51	Juliette <sup>2</sup>	1D2	Hankavesi.1	23/10/2015	29/10/2015	18/11/2015	46
52	Fadil	1D2	Kolima.2	16/11/2015	18/11/2015	26/11/2015	10
53	Günter(1) <sup>2</sup>	1D2	Jerisjarvi.1	29/02/2016	01/03/2016	15/04/2016	100
54	Günter(2) <sup>2</sup>	1D2	Jerisjarvi.1	29/02/2016	01/03/2016	08/05/2016	101
55	Enton	1D2	Hankavesi.1	23/10/2015	29/10/2015	20/11/2015	2
56	Erzan	1D2	Kolima.2	16/11/2015	18/11/2015	27/11/2015	4
57	Sophie	1D2	Kolima.2	16/11/2015	18/11/2015	26/11/2015	9
58	Stefan <sup>2</sup>	2D2	Ukonvesi.6	17/01/2016	18/01/2016	11/02/2016	6
59	Herbert_Hernest	3C3	Ala-Kitka.5	12/05/2016	13/05/2016	09/06/2016	8

**Notes.** <sup>2</sup> Pour ces 14 analyses, les 11 ions présentent une erreur relative inférieure à 33% et sont tous pris en compte.

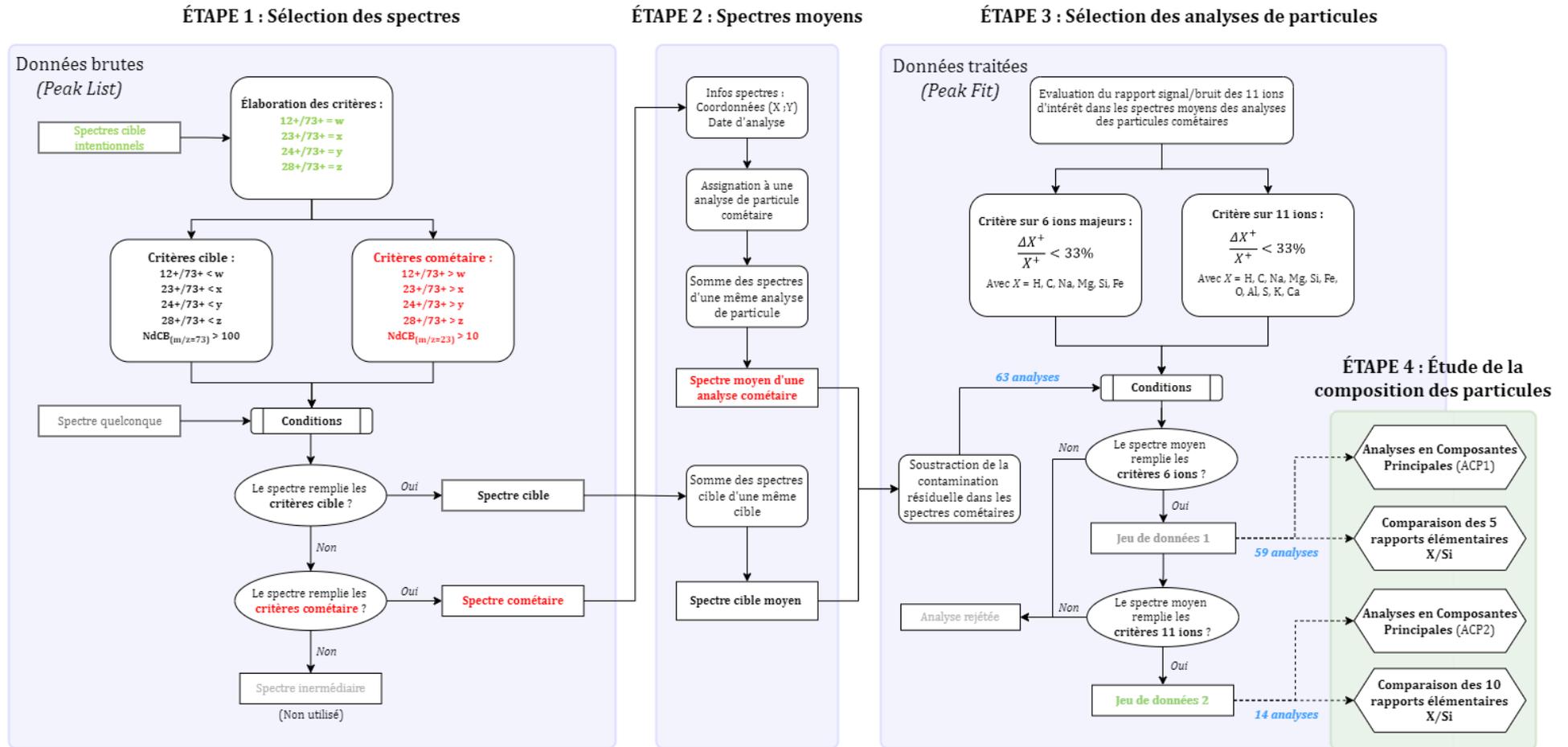


Figure 2.22 – Résumé explicatif des différentes étapes et opérations effectuées pour le traitement de données.

### 2.3.3 Cas des particules analysées avec pulvérisation impliquée

En fin de mission, certaines particules cométaires ont été soumises à une étape de pulvérisation (souvent appelée « sputtering »). Les particules ont alors été soumises à un faisceau continu d'ions  $^{115}\text{In}^+$ . Pour rappel, lors des analyses, ce faisceau est pulsé. L'objectif initial de cette pulvérisation préalable est d'éliminer la contamination de surface (c'est une étape de nettoyage). Les particules ayant été analysées avant et après cette étape de pulvérisation sont respectivement nommées *analyses pré-pulvérisation* et *analyses post-pulvérisation*.

Le temps d'acquisition des spectres relatifs à ces analyses (pré et post-pulvérisation) effectuées en fin de mission n'était plus fixé à 2min30. En effet, celui-ci a été ajusté de façon à optimiser les ressources globales de la mission lors de son dernier mois d'opérations. Le temps d'acquisition a donc atteint 20 minutes, afin de sommer un maximum de coups dans chaque spectre transmis vers la Terre. De plus, les spectres étaient généralement acquis à une seule coordonnée (X ; Y). Vingt-quatre particules réparties sur trois cibles (6 sur la cible 2D1, 7 sur la cible 1C3 et 11 sur la cible 2C3) ont été soumises à la pulvérisation. Cependant, seules les cibles 2D1 et 1C3 présentent des analyses de particules ayant un signal satisfaisant pré et post-pulvérisation.

#### 2.3.3.1 Sélection des données

L'intérêt de ces analyses spécifiques est de comparer la signature cométaire avant et après pulvérisation. Nous n'avons donc retenu que les particules ayant été analysées à la fois avant et après pulvérisation. De plus, comme précédemment, nous cherchons à différencier et à sélectionner à la fois les spectres acquis sur les particules, et ceux acquis sur la cible. Puisque la méthode analytique employée pour analyser les particules avant et après pulvérisation est différente de celles des particules analysées en début de mission, la méthode systématique précédemment explicitée (voir §2.3) a été revue entièrement. De ce fait, il a fallu redéfinir les valeurs seuils des rapports ioniques utilisés comme critères de sélection. Pour illustrer la méthode ici employée, la cible 2D1 est prise pour exemple, et la cible 1C3 est détaillée en Annexe F.

##### 2.3.3.1.1 Contamination

La première étape a été de sélectionner les spectres cibles intentionnels acquis avant et après pulvérisation. Ces derniers ont été comparés au spectre cible moyen défini précédemment (sans l'étape de pulvérisation), afin d'estimer si le signal de la contamination évolue après la pulvérisation. La Figure 2.23 présente le spectre cible moyen de la cible 2D1 issu de la première sélection des données telle que présentée §2.3.2 (panneau 1a), le spectre cible moyen des analyses pré-pulvérisation (panneau 2a) et le spectre cible post-pulvérisation (panneau 3a) sur une gamme de rapports  $m/z$  compris entre 1 et 300 u. Afin d'apprécier plus simplement l'évolution des intensités relatives, les 3 spectres cible moyens ont été normalisés à l'intensité du pic majeur du PDMS à  $m/z = 73$ .

Comme on pouvait s'y attendre, le spectre cible pré-pulvérisation présente les mêmes caractéristiques que le spectre cible moyen déterminé auparavant. En effet, le spectre est dominé par le pic principal du PDMS à  $m/z = 73$ , puis par le pic du  $\text{Si}^+$  et du second pic du PDMS à  $m/z = 147$ . De plus, le motif des ions  $\text{C}_x\text{H}_y^+$  est également le même, avec une prédominance de l'ion  $\text{CH}_3^+$  sur les autres ions, en particulier l'ion  $\text{C}^+$  (voir panneaux 1b et 2b). Enfin, l'intensité des ions  $\text{Mg}^+$  et  $\text{Na}^+$ , servant de critères de sélection, est très faible comparé au pic principal du PDMS (voir panneaux 1c, 2c, 1e et 2e).

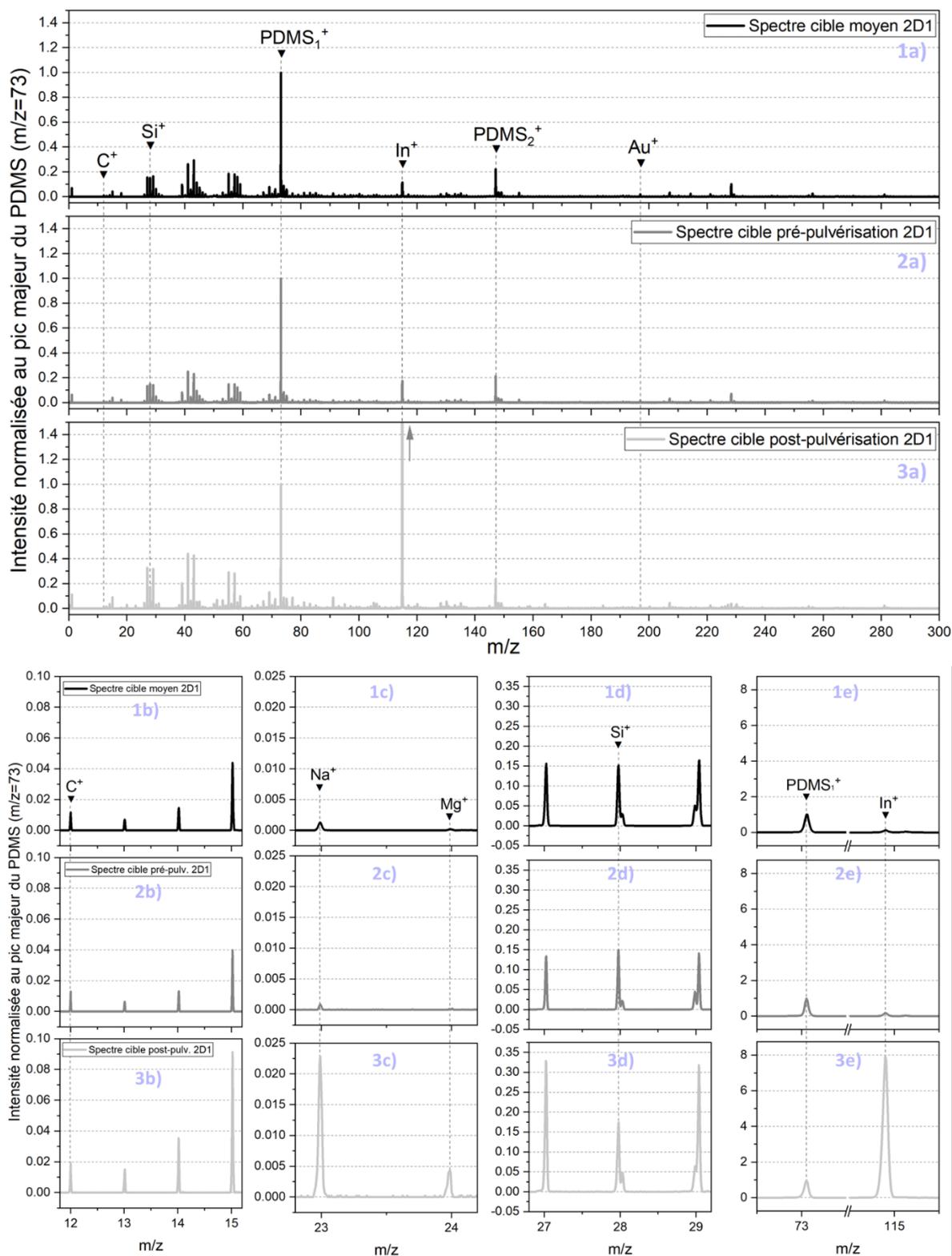


Figure 2.23 – Comparaison des 3 spectres cible moyens de la cible 2D1. Le panneau 1a) présente le spectre cible moyen sans pulvérisation impliquée, le panneau 2a) le spectre cible moyen acquis pré-pulvérisation et le panneau 3a) le spectre moyen acquis post-pulvérisation. Les panneaux 1b), 2b) et 3b) sont un zoom sur les rapports  $m/z = 12, 13, 14$  et  $15$  des trois types de spectres cibles, les panneaux 1c), 2c) et 3c) sont un zoom sur les rapports  $m/z = 23$  et  $24$ , les panneaux 1d), 2d) et 3d) sont un zoom sur les rapports  $m/z = 27, 28$  et  $29$ , et les panneaux 1e), 2e) et 3e) sont un zoom sur les rapports  $m/z = 73$  et  $115$ . La même échelle est utilisée pour les zooms effectués aux mêmes rapports  $m/z$ .

Le spectre de la contamination de surface post-pulvérisation présente, quant à lui, des différences. Premièrement, le pic dominant le spectre est celui des ions primaires  $\text{In}^+$  à  $m/z = 115$ . Sur les panneaux 1e, 2e et 3e de la Figure 2.23, l'intensité du pic des ions  $\text{In}^+$  est comparée plus précisément à celle des ions du PDMS, pour les trois types de spectres cibles. Les ions primaires sont présents dans n'importe quel spectre de masse COSIMA, car leur implantation dans l'échantillon analysé est une conséquence naturelle du bombardement (voir §2.1.2). Cependant, l'intensité de ces ions dans les spectres renseigne sur la dose reçue par la surface analysée durant l'étape de pulvérisation, qui dure plusieurs minutes (voir §2.2.5.2). L'intensité du pic de  $^{115}\text{In}^+$  est donc un très bon indicateur pour vérifier si la surface analysée a été pulvérisée. Bien que  $^{115}\text{In}^+$  soit l'ion majoritaire du spectre cible post-pulvérisation, on remarque que le second pic dominant le spectre est celui du PDMS à  $m/z = 73$ . L'ion  $\text{Si}^+$  et le second pic du PDMS à  $m/z = 147$  sont également présents dans le spectre cible post-pulvérisation et leur intensité relative par rapport au pic principal est similaire à celles dans les deux autres types de spectres cibles ( $\sim 0.2$ ). Néanmoins, le motif spectral aux masses 27, 28 et 29 est légèrement différent des deux autres types de spectres cibles (voir panneaux 1d, 2d et 3d), avec un pic à la masse 28 relativement moins intense que ses deux voisins. Dans ce spectre on retrouve également la prédominance de l'ion  $\text{CH}_3^+$  par rapport aux autres ions  $\text{C}_x\text{H}_y^+$ , notamment l'ion  $\text{C}^+$  (voir panneau 3a). Enfin, l'intensité des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^+$  est bien supérieure à celle dans les deux autres spectres cibles moyens (voir panneaux 1b, 2b et 3b). L'augmentation des pics liés à  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^+$  pourrait être due à la redéposition à la surface de la cible des éléments cométaires qui ont été pulvérisés.

Cette première comparaison met en évidence le fait que le temps d'acquisition ne modifie pas la signature de la cible et des contaminants de surface, contrairement à la pulvérisation.

### 2.3.3.1.2 Critères de sélection

Sur la base de la méthode décrite en partie 2.3, les valeurs des seuils des rapports ioniques ( $12^+/73^+$ ,  $28^+/73^+$ ,  $23^+/73^+$ ,  $24^+/73^+$ ) servant de critères de sélection des cibles 1C3 et 2D1 ont été définis à partir des spectres cibles pré et post-pulvérisation intentionnels. Le critère sur le nombre de coups bruts aux rapports  $m/z = 73 > 100$  pour les spectres cibles et sur le nombre de coups bruts aux rapports  $m/z = 23 > 10$  pour les spectres cométaires, restent inchangés. Dans le Tableau 2.5, sont présentés les critères de sélection pré et post-pulvérisation des cibles 1C3 et 2D1.

Tableau 2.5 – Critères de sélection des cibles 1C3 et 2D1 pré et post-pulvérisation.

Cible	Date d'analyse	Type d'analyse	$12^+/73^+$	$23^+/73^+$	$24^+/73^+$	$28^+/73^+$
2D1	Le 08/09/16	pré-pulvérisation	0.01	0.0007	0.0002	0.2
	À partir du 10/09/16	post-pulvérisation	0.02	0.03	0.005	0.2
1C3	Le 13/09/16	pré-pulvérisation	0.02	0.002	0.0003	0.2
	À partir du 15/09/16	post-pulvérisation	0.02	0.02	0.002	0.2

La Figure 2.24 présente les 4 rapports ioniques  $X^+/73^+$  et le nombre de coups à  $m/z = 23$  et  $m/z = 73$ , servant à faire la distinction entre les spectres cibles et les spectres cométaires, pour les analyses pré-pulvérisation (panneaux de gauche notés 1x) et post-pulvérisation (panneaux de droite notés 2x) de la cible 2D1. Il est intéressant de noter que les spectres cibles et cométaires se comportent de la même manière, que ce soit pré ou post-pulvérisation : les spectres cibles sont toujours ceux pour lesquels les rapports  $X^+/73^+$  sont les plus faibles, et inversement pour les spectres cométaires. À titre de comparaison, les critères de sélection des analyses effectuées sans

pulvérisation impliquée sont représentées en pointillés sur chaque graphique. Les critères de sélection  $12^+/73^+$  et  $28^+/73^+$  des analyses pré et post-pulvérisation sont similaires à ceux des analyses sans pulvérisation impliquée. Les critères de sélection des  $23^+/73^+$  et  $24^+/73^+$  des analyses pré-pulvérisation sont davantage similaires aux critères des analyses sans pulvérisation impliquée que ceux des analyses post-pulvérisation. En effet, sur la Figure 2.24, les intensités relatives de  $C^+$  et  $Si^+$ , par rapport au PDMS, restent constantes dans les trois types de spectres cibles, tandis que l'intensité de  $Na^+$  et  $Mg^+$  augmente significativement après la pulvérisation. Les critères de sélection étant basés sur ces spectres, la proximité de signature entre les spectres engendre nécessairement une proximité en termes de valeurs seuils. Au vu de la similarité du spectre cible pré-pulvérisation avec le spectre cible moyen de la cible 2D1 défini précédemment, il est assez cohérent que les seuils soient similaires. Cependant, il est important de noter que si les mêmes seuils des rapports ioniques avaient été utilisés, alors deux spectres n'auraient pas été sélectionnés. Ces deux spectres sont caractéristiques des analyses des particules Filipe et Andréa <sup>6</sup>. Pour les autres spectres, la sélection aurait été identique. Concernant les analyses post-pulvérisation, l'application des seuils précédents n'aurait pas été pertinente, car la signature de la contamination est significativement différente (voir Figure 2.23).

L'objectif ici, est de comparer l'évolution du signal cométaire (ou de la composition élémentaire) avant et après pulvérisation. De ce fait, il faut impérativement, pour qu'elle soit étudiée, qu'une particule ait été analysée pré et post-pulvérisation et que son signal soit satisfaisant dans les deux cas. De ce fait, bien que très peu de particules aient été analysées pré et post-pulvérisation, une sélection supplémentaire est nécessaire. La Figure 2.25 présente la cartographie des particules présentant au moins un spectre répondant aux critères de sélection. Au total, 6 particules ont été analysées avant et après pulvérisation sur la cible 2D1. Cependant la particule Sylvain, ne présentant aucun spectre de qualité suffisante pré-pulvérisation, est exclue de l'étude. Finalement, seulement 5 particules présentent des spectres cométaires pré et post-pulvérisation de qualité, et ont donc été étudiées par la suite. La particule Alexandros a également été exclue de l'étude car l'incertitude relative sur les nombre d'ions d'intérêt dans les spectres pré et post-pulvérisation est supérieure à 33%. D'autres problématiques parallèles sont apparues dans la sélection des données de la cible 1C3. Les détails des spectres de chaque particule et des potentiels problématiques liées à ces analyses sont présentées en Annexe G.

---

<sup>6</sup> Cette précision est nécessaire car cette légère différence sera discutée lors de l'interprétation des résultats dans le Chapitre 3.

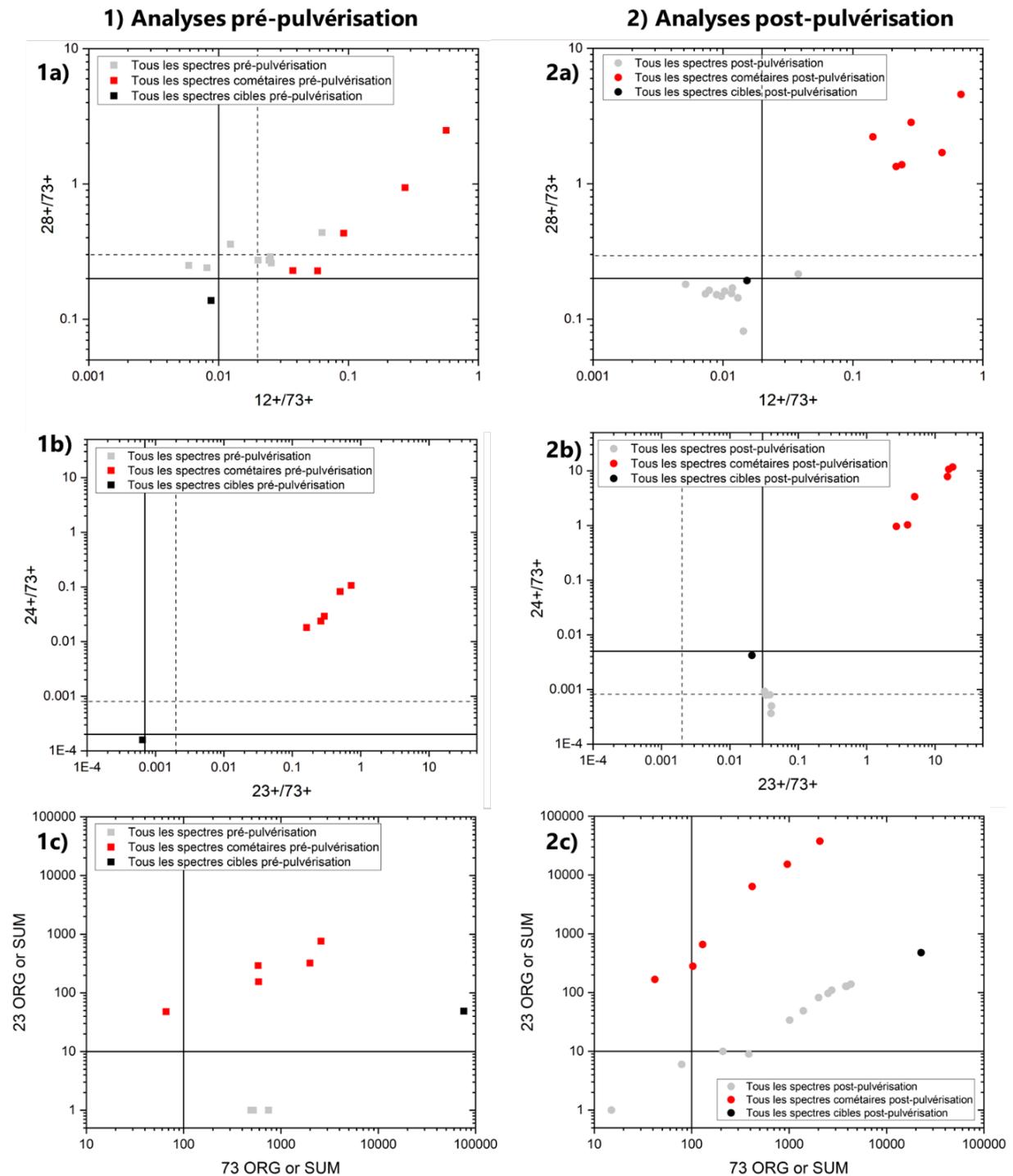


Figure 2.24 – Rapports ioniques de l'ensemble des spectres pré et post-pulvérisation de la cible 2D1. Les 3 graphiques de gauche notés 1x) présentent les spectres pré-pulvérisation (symboles carrés), et les 3 graphiques de droite présentent les spectres post-pulvérisation (symboles ronds). Les données en gris représentent l'ensemble des spectres acquis pré-pulvérisation ou post-pulvérisation, en noirs sont les spectres cibles intentionnels, et en rouges sont les spectres cométaires. Les panneaux a) présentent pour chaque spectre le rapport ionique 28+/73+ en fonction du rapport 12+/73+, les panneaux 1b) le rapport ionique 24+/73+ en fonction de 23+/73+ et les panneaux c) le nombre de coups brut à la masse nominale 23 en fonction du nombre de coups bruts à la masse nominale 73.

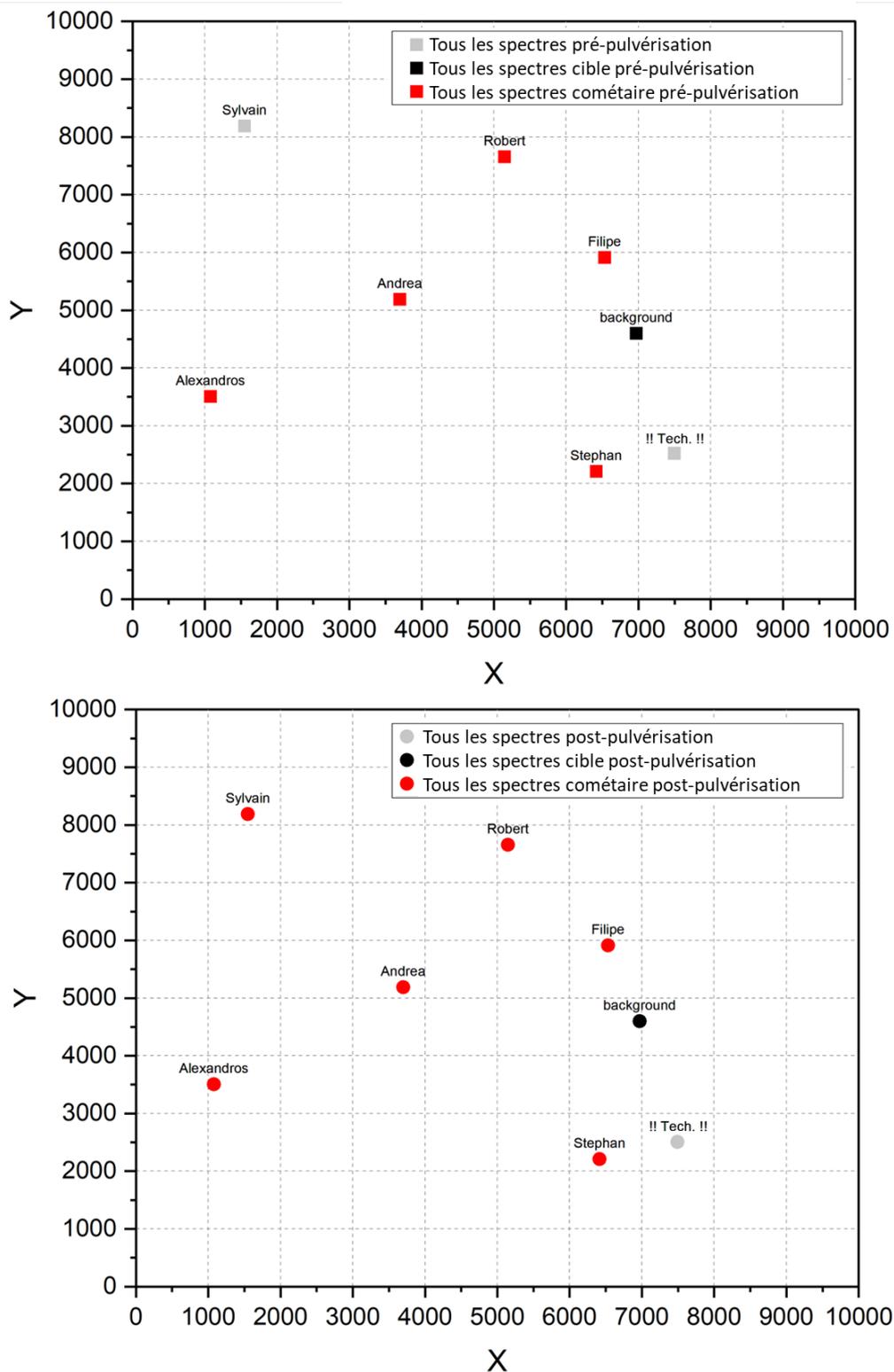


Figure 2.25 – Cartographie de la cible 2D1 des spectres pré-pulvérisation (carte supérieure) et post-pulvérisation (carte inférieure). L'échelle est en micromètres et caractérise la taille de la cible. Les données en gris représentent l'ensemble des spectres acquis pré-pulvérisation (carrés) ou post-pulvérisation (points), en noirs sont les spectres cibles intentionnels, et en rouges sont les spectres cométaires. Le prénom des particules présentant au moins un spectre cométaire est précisé. La mention « !! Tech !! » fait référence à des spectres techniques, aucune science ne peut en être extraite.

La sélection finale des particules, ayant été analysées pré et post-pulvérisation sur les cibles 1C3 et 2D1, est présentée dans le Tableau 2.6. Au total, 8 particules cométaires ont été sélectionnées. Sur la cible 1C3 (présentée en Annexe F), certaines particules ont été pulvérisées plusieurs fois. C'est le cas des particules Charlotte, Carlsen et Julia. De ce fait, 8 analyses pré-pulvérisation, chacune caractéristique d'une particule, ont été sélectionnées et 12 analyses post-pulvérisation ont été sélectionnées.

Tableau 2.6 – Liste des 8 particules sélectionnées et de leur(s) analyse(s), présentant un signal cométaire suffisant pré et post-pulvérisation.

N°	Cible	Particule (prénom et nom)	Date de début de la période de collecte	Date de fin de la période de collecte	Analyse (prénom)	Type d'analyse	Date de l'analyse	Nombre de spectres considérés	
1 (1) (2) 2 (3) (4) (5) 3 (6) (7) 4 (8)	1C3	Charlotte Vesijako.1	05/09/2016	11/09/2016	Charlotte	Pré-pulv.	13/09/2016	2	
					Charlotte(A1)	Post-pulv.	16/09/2016	4	
					Charlotte(A2)	Post-pulv.	16/09/2016	2	
		Carlsen Vesijako.1	05/09/2016	11/09/2016	Carlsen	Pré-pulv.	13/09/2016	2	
					Carlsen(A1)	Post-pulv.	16/09/2016	4	
					Carlsen(A2)	Post-pulv.	17/09/2016	2	
		Carlsen(A3)	19/09/2016		Carlsen(A3)	Post-pulv.	19/09/2016	1	
					Julia Vesijako.1	05/09/2016	11/09/2016	Julia	Pré-pulv.
Julia(A1)	Post-pulv.				16/09/2016			4	
Julia(A2)	Post-pulv.	19/09/2016	2						
Lou Enonvesi.7	19/05/2016	19/05/2016	Lou	Pré-pulv.	13/09/2016	6			
			Lou(A)	Post-pulv.	19/09/2016	1			
5 (9) 6 (10) 7 (11) 8 (12)	2D1	Robert Toisvesi.2	11/05/2015	12/05/2015	Robert	Pré-pulv.	08/09/2016	1	
					Robert(A)	Post-pulv.	10/09/2016	1	
		Stephan Toisvesi.2	11/05/2015	12/05/2015	Stephan	Pré-pulv.	08/09/2016	1	
					Stephan(A)	Post-pulv.	10/09/2016	1	
		Filipe Toisvesi.2	11/05/2015	12/05/2015	Filipe	Pré-pulv.	08/09/2016	1	
					Filipe(A)	Post-pulv.	10/09/2016	1	
		Andrea Toisvesi.2	11/05/2015	12/05/2015	Andrea	Pré-pulv.	08/09/2016	1	
					Andrea(A)	Post-pulv.	10/09/2016	1	

**Notes.** La notation (A) signifie que l'analyse a été effectuée post-pulvérisation, et le chiffre n associé correspond à la nième analyse effectuée. La numérotation de 1 à 8 caractérise le nombre d'analyses pré-pulvérisation sélectionnées. La numérotations (1) à (12) correspond aux nombre d'analyses post-pulvérisation sélectionnées.

### 2.3.4 Composition élémentaire moyenne des particules

En complément de l'étude sur la composition élémentaire moyenne de chaque particule cométaire, l'étude de la composition moyenne de l'ensemble des particules cométaires permet d'extrapoler cette dernière à la composition moyenne du noyau cométaire de 67P. Pour calculer la composition élémentaire moyenne de toutes les analyses considérées, nous avons sommé l'ensemble des spectres de masse des 59 analyses. Ceci représente 760 spectres de masse. La moyenne de ce grand nombre de spectres permet de quantifier les 11 ions d'intérêt avec une faible erreur relative. De plus, pour déduire la contamination résiduelle de ce spectre moyen, un spectre moyen cible caractéristique de l'ensemble des 11 cibles a été calculé, ce qui représente 1192 spectres de masse.

De la même manière, tous les spectres des 8 analyses pré-pulvérisation et 12 analyses post-pulvérisation ont respectivement été sommés afin de déduire la composition moyenne d'un même type d'analyse. Pour les analyses pré-pulvérisation, le spectre moyen a été calculé à partir de la somme des 16 spectres des 8 analyses. Pour les analyses post-pulvérisation, le spectre moyen

résulte de la somme des 24 spectres de 12 analyses. Pour ce qui est des spectres cibles, les spectres cibles moyen de ces deux types d'analyses (pré et post-pulvérisation) ont été calculé à partir des spectres cible intentionnels, tous constitués de 2 spectres.

Ainsi, trois spectres cométaires moyens ont été déterminés, chacun caractéristique de la composition moyenne des 3 types d'analyses cométaires.

Nous avons choisi de mesurer la composition élémentaire moyenne des particules cométaires en sommant l'entière des spectres, plutôt que de calculer la moyenne arithmétique, dans un souci de cohérence. En effet, cette méthode a été employée par Bardyn et al. (2017). L'emploi de cette même méthode permet ainsi une comparaison cohérente entre les résultats des deux études.

## 2.4 Quantification élémentaires : Facteurs de calibration (RSF)

### 2.4.1 Facteurs de calibration : Définition

Avec l'instrument COSIMA, et tous les instruments SIMS, la détermination des rapports élémentaires à partir de la mesure des rapports ioniques nécessite la connaissance d'un facteur de calibration appelée « RSF » pour Relative Sensivity Factors. Pour calculer ces facteurs de calibration, il est nécessaire d'analyser des échantillons de référence, aussi appelés *standards*, dont la composition élémentaire est connue. Afin de limiter les effets de matrice, ces échantillons de référence doivent, autant que faire se peut, posséder une structure et une composition chimique similaires à celles de l'échantillon analysé (les particules cométaires dans le cas de COSIMA). De plus, il est préférable que la composition de ces échantillons de référence soit homogène (Stephan, 2001).

Lors du calcul des rapports élémentaires, l'élément de référence choisi est généralement le silicium, qui est abondant dans les minéraux analysés en cosmochimie, notamment dans les silicates. D'autres éléments tels que le fer ou le magnésium peuvent également être utilisés comme élément de référence.

La définition du facteur de calibration (RSF) est :

$$RSF(X, Y) = \frac{(X^{\pm}/Y^{\pm})_{Standard}}{(X/Y)_{Standard}} \quad (2.10)$$

X et Y sont deux éléments, Y étant l'élément de référence.  $X^{\pm}$  et  $Y^{\pm}$  sont les intensités (ou l'aire des pics) des ions secondaires (positifs ou négatifs) dans le spectre de masse.  $(X^{\pm}/Y^{\pm})_{Standard}$  est le rapport ionique et  $(X/Y)_{Standard}$  désigne le rapport élémentaire du standard. Une fois que le RSF d'un couple d'éléments est connu, il est possible de l'utiliser pour quantifier ces mêmes éléments dans un échantillon inconnu, tel que les particules cométaires, pour lequel seuls les rapports ioniques sont mesurables à partir des spectres de masse. En réarrangeant l'équation (2.10), on calcule le rapport élémentaire de l'échantillon tel que :

$$(X/Y)_{\text{échantillon}} = \frac{(X^{\pm}/Y^{\pm})_{\text{échantillon}}}{RSF(X, Y)_{Standard}} \quad (2.11)$$

Le facteur de calibration RSF dépend de plusieurs paramètres (Stephan, 2001) ; l'espèce ionique, la polarité de l'instrument au moment de l'analyse, la composition chimique, la structure physique de la matrice de l'échantillon ou encore les conditions analytiques (la source d'ions primaires, leur énergie et l'angle d'incidence). Par conséquent, il est préférable que ce facteur soit mesuré dans des conditions analytiques identiques à celles employées lors de l'analyse de l'échantillon d'intérêt, dont l'abondance est recherchée.

### 2.4.2 RSF disponibles

*Les analyses effectuées sans pulvérisation impliquée et les analyses pré-pulvérisation sont finalement toutes effectuées **avant pulvérisation**. Les RSFs employés pour quantifier l'abondance de ces analyses sont donc identiques. Les analyses post-pulvérisation ont quant à elles été effectuées **après pulvérisation**, et sont censées nécessiter l'application de RSFs adaptés.*

Historiquement, Krüger et al. (2015) ont calibré 14 éléments à partir d'une trentaine d'échantillons standards analysés sur le modèle de référence, COSIMA RM. Les RSFs proposés par Krüger et al. (2015) sont des moyennes des RSFs mesurés sur ces nombreux échantillons. Parmi les échantillons de référence, se trouve une olivine San Carlos. Un échantillon de cette même olivine a également été disposé sur l'une des cibles intégrées au modèle de vol ; COSIMA XM. L'objectif de ce dépôt était de comparer les spectres de masses acquis sur un même échantillon standard sur les deux instruments COSIMA. Cet échantillon contenant une forte proportion de Mg, Fe et Si, permettait notamment de contrôler les RSF relatifs à Mg, Fe et Si dans les spectres d'ions positifs issus de la calibration des standards analysés par COSIMA RM. L'étude comparative de ces deux échantillons d'olivine a révélé des différences significatives d'un instrument à l'autre en termes de signature spectrale (Bardyn, 2016; Bardyn et al., 2017). Bien que ces différences notables ne soient toujours pas bien comprises, elles ont amené les membres de l'équipe COSIMA à reconsidérer certains facteurs de calibrations établis à partir des standards analysés par COSIMA RM. C'est pourquoi, Bardyn et al. (2017) ont calculés de nouveaux facteurs de calibration pour les éléments Mg, Fe et Si, basés sur l'échantillon de l'olivine analysé par COSIMA XM.

L'instrument COSIMA XM, présent sur l'orbiteur Rosetta, a réalisé des analyses avec et sans pulvérisation impliquée (voir §2.2.2.5). La comparaison des spectres de masse acquis avant et après pulvérisation a permis d'observer des différences notables. Ce constat s'applique à la fois pour les spectres acquis sur les cibles et sur les particules cométaires (voir §2.3.3 et résultats présentés et discutés §3.1.2). Ces différences pourraient vraisemblablement être dues à une modification de la structure cristalline des échantillons lors de la pulvérisation et à l'implantation des ions primaires  $^{115}\text{In}^+$  dans l'échantillon. Ceci conduit donc à appliquer des facteurs de calibrations différents pour les analyses réalisées avant et après pulvérisation. Les différences pourraient aussi être liées à une modification de la composition des échantillons analysés. Tenter de faire la différence entre les deux est l'un des objectifs de mon travail sur ces spectres.

L'ensemble des facteurs de calibrations disponibles, issus des travaux de calibration réalisés avec les instruments XM et RM, ainsi que les RSFs estimés pour quantifier les deux types d'analyses (avant et après pulvérisation) sont présentés dans le Tableau 2.7. Les RSF établis pour un même couple d'éléments ont tous été appliqués aux particules cométaires sélectionnées dans ces travaux, et feront l'objet d'une comparaison développée dans le chapitre 3.

Tableau 2.7 – Liste des facteurs de calibrations RSF disponibles pour les analyses avant et après pulvérisation.

### RSFs des analyses avant pulvérisation

Élément	Valeur RSF	$\sigma+$	$\sigma-$	Échantillon de calibration	Instrument COSIMA	Référence
H/C	0.21*(H+/C+)-0.38 <sup>(1,2)</sup>	1.10E-01	1.10E-01	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	(Isnard et al., 2019)
C/Si	2.50E-02 <sup>(1,2)</sup>	7.00E-03	5.00E-03	CSi - Cible 522	Modèle de référence (RM)	(Bardyn et al., 2017)
O/Si	2.45E-04 <sup>(1)</sup>	7.48E-05	7.48E-05	Olivine - Cible 3C2	Modèle de vol (XM)	Fray (comm. privée)
	8.00E-04 <sup>(2)</sup>	6.00E-04	3.40E-04	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	(Krüger et al., 2015)
Na/Si	3.50E+01 <sup>(1,2)</sup>	6.70E+01	2.30E+01	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	(Krüger et al., 2015)
Mg/Si	4.15E-01 <sup>(1)</sup>	1.73E-02	1.73E-02	Olivine - Cible 3C2	Modèle de vol (XM)	Fray (comm. privée)
	4.85E-01	1.07E+00	2.08E+00	Olivine - Cible 3C2	Modèle de vol (XM)	(Bardyn et al., 2017)
	3.70E+00 <sup>(2)</sup>	2.20E+00	1.40E+00	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	(Krüger et al., 2015)
Al/Si	3.50E+00 <sup>(1,2)</sup>	3.20E+00	1.70E+00	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	(Krüger et al., 2015)
S/Si	2.55E-03 <sup>(1,2)</sup>	2.83E-04	2.83E-04	SiS <sub>2</sub> - Cible 582	Modèle de référence (RM)	Cette étude
K/Si	6.40E+01 <sup>(1,2)</sup>	6.20E+01	3.10E+01	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	(Krüger et al., 2015)
Ca/Si	4.01E+00 <sup>(1)</sup>	3.15E-01	3.15E-01	Olivine - Cible 3C2	Modèle de vol (XM)	Fray (comm. privée)
	7.60E+00 <sup>(2)</sup>	4.30E+00	2.70E+00	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	(Krüger et al., 2015)
Fe/Si	2.30E-01 <sup>(1)</sup>	1.74E-02	1.74E-02	Olivine - Cible 3C2	Modèle de vol (XM)	Fray (comm. privée)
	3.03E-01	3.03E-01	1.56E-01	Olivine - Cible 3C2	Modèle de vol (XM)	(Bardyn et al., 2017)
	1.80E+00 <sup>(2)</sup>	1.10E+00	7.00E-01	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	(Krüger et al., 2015)

### RSFs des analyses après pulvérisation

Élément	Valeur RSF	$\sigma+$	$\sigma-$	Objet de calibration	Instrument COSIMA	Référence
Mg/Si	3.77E+00	1.16E+00	1.16E+00	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	Bardyn (comm. privée)
Fe/Si	1.35E+00	5.00E-02	5.00E-02	Échantillons multiples	Modèle de référence (RM)	Bardyn (comm. privée)

**Notes.** Seuls les RSFs calculés sont présentés dans ce tableau. Les incertitudes sont calculées sur la base de l'écart-type de la sélection.

<sup>(1)</sup> RSFs utilisés pour la quantification des analyses post-pulvérisation, induits par extrapolation des RSF XM.

<sup>(2)</sup> RSFs utilisés pour la quantification des analyses post-pulvérisation, induits par extrapolation des RSF RM.

<sup>(1,2)</sup> RSFs utilisés pour la quantification des analyses post-pulvérisation, induits par extrapolation du seul RSF disponible.

### 2.4.2.1.1 Cas des analyses réalisées avant pulvérisation

Krüger et al. (2015) ont étudiés les spectres de masse réalisés avec le modèle de référence COSIMA RM sur 33 échantillons minéraux de référence, dont la composition élémentaire est connue. Cette étude a permis de déterminer des RSFs pour de très nombreux couples éléments, en particulier Na/Si, Mg/Si, Al/Si, K/Si, Ca/Si et Fe/Si. Ces RSFs peuvent être appliqués pour toutes les analyses réalisées avant pulvérisation. Pour des raisons qui seront détaillées ultérieurement, et contrairement au travail de Bardyn et al. (2017), qui avaient utilisé pour Mg/Si et Fe/Si des RSFs mesurés sur l'échantillon d'olivine embarquée dans COSIMA XM, ce sont les RSFs mesurés par Krüger et al. (2015) ont été utilisés dans ce travail.

Concernant le carbone, le RSF pour quantifier le rapport C/Si provient de l'analyse d'un échantillon standard de carbure de silicium (SiC), également analysé avec le COSIMA RM (Bardyn et al., 2017). Pour quantifier l'hydrogène, la courbe d'étalonnage, liant le rapport ionique H<sup>+</sup>/C<sup>+</sup> et le rapport H/C, a été déterminée grâce à l'étude de 14 échantillons organiques de références, analysés avec COSIMA RM (Isnard et al., 2019). Parmi ces échantillons, sont présents des kérogènes terrestres et des échantillons de matière organique insoluble (IOM) extraite de chondrites carbonées.

L'instrument de vol COSIMA a voyagé vers la comète 67P avec à son bord, un échantillon d'étalonnage intégré : une olivine « San Carlos ». Bardyn et al. (2017) ont estimé, à partir de ce standard, des RSFs pour les rapports Mg/Si et Fe/Si. L'olivine analysée par COSIMA XM présente des rapports ioniques Mg<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> différents de ceux déterminés lors de l'analyse de la même olivine par COSIMA RM. Ces deux analyses conduisent donc à des valeurs différentes pour les RSFs, utilisés pour calculer les rapports Mg/Si et Fe/Si, avec un écart de l'ordre d'un facteur 10. Cette différence est mal comprise. Dans le chapitre suivant, tous les RSFs (RM et XM) seront dans un premier temps utilisés, et les différences entre les rapports élémentaires obtenus seront discutés. Bien que l'olivine à bord du XM contienne une fraction notable d'oxygène, Bardyn et al. (2017) n'avait pas établi de RSFs pour le rapport O/Si dans le mode positif, car le rapport signal/bruit de l'oxygène est très faible, contrairement au mode négatif. Ainsi, à partir des analyses de cette olivine, effectuées par l'instrument COSIMA XM, seul un RSF(O/Si) dans le mode négatif fut mesuré. N. Fray a effectué de nouvelles calibrations à partir de cette olivine de référence. Ainsi, de nouveaux facteurs de calibrations RSFs pour les éléments O, Mg, Fe, Ca et Si par rapport à Fe et Si ont été définis (communication privée). De plus, afin de quantifier l'abondance du soufre dans les particules cométaires, j'ai travaillé sur la calibration de cet élément à partir d'un échantillon disponible dans la base de données de COSIMA RM. J'ai mesuré un RSF pour le rapport S/Si, à partir de l'analyse d'un échantillon de disulfure de silicium (SiS<sub>2</sub>). Pour effectuer la calibration de cet échantillon de référence, la méthode de sélection systématique a également été appliquée. Le détail de cette calibration est présentée en Annexe H.

Les effets de matrice sont un biais courant dans l'analyse TOF-SIMS. En effet, les rendements d'ionisation, et donc les valeurs des RSFs, dépendent de l'environnement et de la structure dont un élément est extrait. La prise en compte de ces effets est donc essentielle, mais en pratique très difficile à réaliser. Pour compenser ces effets, Krüger et al. (2015) ont étudié de très nombreux standards, et ont observé une grande variabilité d'un échantillon à l'autre. Cette variabilité conduit à d'importantes incertitudes sur les valeurs des RSFs, qui tiennent ainsi compte des effets de matrice liés à la diversité physico-chimiques des échantillons de référence.

Concernant les valeurs des RSFs calibrés à partir d'un seul standard, tels que ceux calculés à partir de l'olivine XM, du carbure de silicium et du disulfure de silicium, plusieurs sélections de spectres

ont été analysées, afin d'évaluer une éventuelle hétérogénéité de composition au sein de ces échantillons. Néanmoins, l'étude d'un unique standard ne permet pas de connaître la variabilité des rendements d'ionisation. Ainsi, ces RSFs rendent peu compte des potentiels effets de matrice. L'interprétation de l'abondance élémentaire, qui résulte de l'application de ces facteurs, doit donc s'effectuer prudemment.

#### 2.4.2.1.2 Cas des analyses après pulvérisation

D'après Krüger et al. (2015), tous les RSFs applicables à l'instrument COSIMA XM ont été calibrés à partir de standards analysés sans pulvérisation. L'étape de pulvérisation pouvant modifier considérablement l'échantillon, des RSFs calculés à partir d'échantillons de référence analysés après pulvérisation étaient nécessaires pour quantifier précisément les rapports élémentaires dans les particules cométaires analysées de la sorte. Pour ce faire, trois échantillons de référence ont été étudiés ; une olivine San Carlos fournie par le CSNSM (Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière), une seconde olivine San Carlos cette fois-ci fournie par le MPS (Max Planck Institut für Sonnensystemforschung) et enfin une enstatite Balme. À partir de ces trois standards analysés par COSIMA RM, A. Bardyn a calculé des facteurs de calibration RSFs pour les couples d'éléments Mg/Si et Fe/Si (communication privée). Ces facteurs de calibrations sont également présentés dans le Tableau 2.7 et le Tableau 2.8. L'olivine San Carlos, le seul échantillon de référence à bord de COSIMA XM, n'a pas été analysé après pulvérisation.

Mg, Fe et Si sont donc les seuls éléments pour lesquels des facteurs de calibrations ont été calculés rigoureusement avant et après pulvérisation par un instrument COSIMA. Dans le Tableau 2.8 sont comparés les trois types de RSF, pour ces deux couples d'éléments :

- RSF avant pulvérisation calculés à partir de standard du **RM**
- RSF après pulvérisation calculés à partir de standard du **RM**
- RSF avant pulvérisation calculés à partir de standard du **XM**

Tableau 2.8 – Comparaisons des 3 types de RSF pour les éléments Mg, Fe normalisés à Si. Les références de RSF sont données dans le Tableau 2.7.

X/Si	Type d'analyse	RSF mesurés sur le <b>RM</b>	RSF mesurés sur le <b>XM</b>
<b>Mg/Si</b>	<i>avant pulvérisation</i>	3.70 <sup>+2.20</sup> <sub>-1.40</sub>	0.415 <sup>+0.0173</sup> <sub>-0.0173</sub>
	<i>après pulvérisation</i>	3.77 <sup>+1.16</sup> <sub>-1.16</sub>	--
<b>Fe/Si</b>	<i>avant pulvérisation</i>	1.80 <sup>+1.10</sup> <sub>-0.70</sub>	0.230 <sup>+0.0174</sup> <sub>-0.0174</sub>
	<i>après pulvérisation</i>	1.35 <sup>+0.05</sup> <sub>-0.05</sub>	--

Ce tableau met en exergue que l'étape de pulvérisation ne modifie pas significativement les valeurs des RSF pour les deux rapports ioniques Mg/Si et Fe/Si. Comme discuté précédemment, on constate aussi que les RSFs calculés à partir des analyses avant pulvérisation avec les instruments

RM et XM sont différents. L'olivine contenue dans l'instrument de vol (XM) n'ayant pas subi de pulvérisation, aucun RSF après pulvérisation n'a été mesuré avec le XM.

L'étape de pulvérisation ne modifiant pas significativement les RSFs, dans le chapitre suivant nous supposons que les RSFs mesurés avec XM avant pulvérisation peuvent s'appliquer aussi aux analyses effectuées après pulvérisation.

## 2.5 Analyses statistiques

La variabilité de la composition des particules cométaires étudiée dans ce manuscrit est discutée à partir de 11 éléments : H, C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca et Fe. Cette variabilité a été étudiée au maximum sur un jeu de données composé de 59 analyses de particules. L'objectif de ces analyses statistiques étant d'étudier la variabilité entre les particules cométaires (et non de comparer la composition élémentaire des particules cométaires avec celle d'autres objets astrophysiques), les rapports ioniques dans les particules cométaires sont suffisants. L'intérêt d'utiliser les rapports ioniques, plutôt que les rapports élémentaires, est que leurs incertitudes relatives sont beaucoup plus faibles. L'incertitude des rapports élémentaires (calculés à partir des rapports ioniques et des facteurs de calibrations RSFs) est majoritairement dominée par l'incertitude des RSFs.

D'un point de vue statistique, l'intensité des ions relatifs à ces mêmes éléments dans les spectres sont les variables, et les particules cométaires sont les observations. Afin d'appréhender au mieux les variations de composition élémentaire d'une particule à l'autre, nous avons utilisé des outils statistiques unidimensionnels, tels que les régressions linéaires mais aussi des outils statistiques multidimensionnels, tel que l'analyse en composantes principales (ACP), permettant de visualiser simultanément l'ensemble des potentielles corrélations au sein des données.

### 2.5.1 L'analyse en composantes principales (ACP)

#### 2.5.1.1 Définition et objectifs

L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique de réduction de la dimensionnalité, utilisée pour analyser et visualiser des ensembles de données possédant de nombreuses variables, tout en préservant au maximum l'information globale contenue dans ces données.

L'ACP est un outil visant à simplifier la lecture de la dispersion et des corrélations entre les variables, en projetant les données dans un espace multidimensionnel réduit. L'espace généré est un plan de projection décrit par des *composantes principales* notées PC (pour principal component). Les PC sont des variables non corrélées générées par l'ACP, et utilisées pour tracer le nouvel espace multidimensionnel. Généralement, les premières composantes principales expliquent suffisamment la variance des données initiales, et sont mesurées en pourcentage. L'espace dimensionnel réduit est un plan de projection qui dépend des PC utilisées pour le caractériser. À titre d'exemple, dans la Figure 2.26, est illustré l'importance du choix des PC pour visualiser l'ensemble des données. Sur la gauche de la figure, le plan de projection est matérialisé par les axes PC2 et PC3. Dans cette première projection, on reconnaît un animal vu de face, mais il n'est pas possible de préciser l'espèce. Le plan de projection PC1-PC2 (image à droite de la Figure 2.26) apporte, quant à lui, suffisamment d'informations pour reconnaître que l'animal est un chameau.

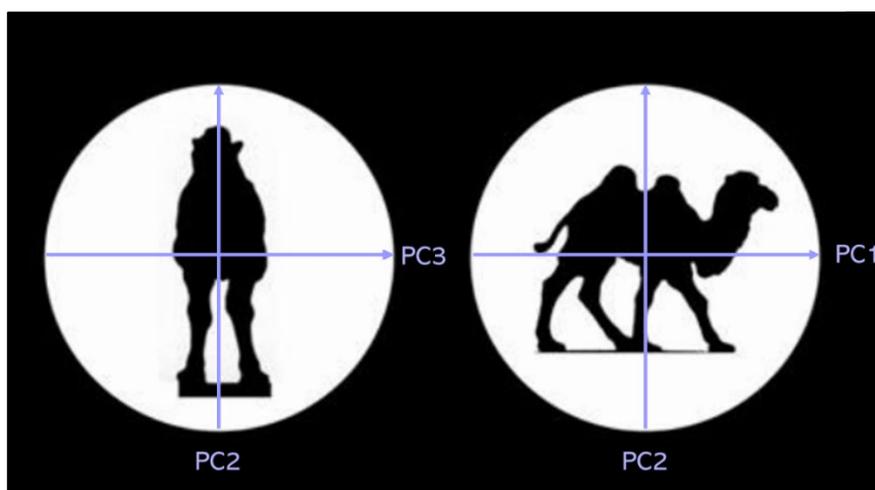


Figure 2.26 – Représentations simplifiées de deux plans de projections d'une ACP. À droite, un plan de projection modélisé par PC1 et PC2. À gauche, un second plan modélisé par PC2 et PC3.

En ACP, il est courant de tracer ce qu'on appelle le *cercle des corrélations*. Ce dernier est un graphique bidimensionnel dans lequel chaque variable est représentée par un vecteur projeté dans un plan de projection donné. Ce cercle de corrélation est un outil à l'interprétation des PC définissant le plan de projection. Un vecteur significativement bien projeté proche d'un axe signifie que la composante principale est décrite (au moins en partie) par la variable associée au vecteur. Plusieurs paramètres caractérisent une bonne projection des données :

- Le pourcentage cumulé des PC qui modélisent le plan de projection. À titre d'exemple, si l'addition des deux PC du plan de projection était égale à 100%, alors 100% des données initiales seraient expliquées par ce plan.
- La longueur d'un vecteur. Plus le vecteur est proche de la bordure du cercle des corrélations, plus cette variable est correctement projetée dans le plan.

### 2.5.1.2 Traitement des données préalable

Comme présenté dans la partie 2.3.2.3, la variabilité de composition des particules sera étudiée à l'aide de deux jeux de données, rappelés dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9 – Récapitulatif des jeux de données utilisés pour analyser la variabilité de composition des particules cométaires.

Ensemble de données	Nombre d'analyses (observations)	Nombre d'ions considérés (variables)	Liste des ions
Jeu de données 1	59	6	H, C, Na, Mg, Si, Fe
Jeu de données 2	14	11	H, C, Na, Mg, Si, Fe, O, Al, S, K, Ca

Afin de minimiser les biais liés à l'intensité intrinsèque des données, les données sont généralement standardisées en ACP. Dans cette étude, la quantité relative d'ions a été normalisée à 100 (pour 6 ou 11 ions) pour chaque analyse du jeu de données considéré, tel que :

$$X_{norm.}^+ = \frac{X^+}{\sum_i X_i^+} \times 100 \quad (2.12)$$

Puis, nous avons effectué la standardisation des données, tel que :

$$X_{std.}^+ = \frac{X_{norm.}^+ - \mu}{\sigma} \quad (2.13)$$

Avec  $X^+$  la quantité d'ions X initiale d'une analyse donnée,  $X_{norm.}^+$  la quantité d'ions X normalisée à 100 (quantité rapportée en pourcentage) pour une analyse donnée,  $X_{std.}^+$  la quantité d'ions X standardisée pour une analyse,  $\sum_i X_i^+$  la somme de tous les ions  $i$  pour une analyse donnée (6 pour le jeu de données 1, et 11 pour le jeu de données 2),  $\mu$  la moyenne des  $X_{norm.}^+$  de l'ensemble des analyses d'un même jeu de données et  $\sigma$  l'écart-type de ce même ensemble.

Une fois les données standardisées, l'ACP relative est générée dans le logiciel Originlab.

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, le fonctionnement du spectromètre de masse COSIMA, la méthodologie de sélection des données, la méthode de quantification de l'abondance des éléments, ainsi que les outils statiques employés pour analyser la composition des particules cométaires de 67P/Churyumov-Gerasimenko ont été introduits et explicités.

Grâce à COSIMA, un TOF-SIMS embarqué à bord de la sonde Rosetta, des particules éjectées du noyau de la comète 67P ont été collectées sur des cibles en or, imagées, puis analysées afin de caractériser la nature de la matière réfractaire de ces particules cométaires. L'étape fondamentale avec COSIMA, pour extraire efficacement le signal des particules cométaires, réside dans la distinction entre le signal de ces dernières et le signal des cibles, sur lesquelles elles ont été collectées. Mon premier travail de thèse a été de développer une méthode de sélection systématique et exhaustive des spectres, afin de distinguer *les spectres cibles* et *les spectres cométaires* rapidement et efficacement. Pour ce faire, je me suis appuyée sur les travaux antérieurs (Bardyn et al., 2017; Fray et al., 2016; Isnard et al., 2019) qui ont mis en lumière les différences de signatures spectrales majeures entre les particules cométaires et les cibles en or. Ceci m'a permis d'élaborer des critères de sélection, permettant de repérer les spectres d'intérêt rapidement parmi les 35 000 acquis. Cette méthode a permis de sélectionner 220 analyses de particules cométaires d'intérêt, réparties sur 183 particules cométaires différentes.

Au cours de la mission, plusieurs approches pour analyser les particules cométaires ont été menées avec l'instrument COSIMA. Dans un premier temps, les particules étaient analysées sans traitement préalable, telles qu'elles étaient collectées. Cette approche permet d'analyser les premières couches monoatomiques des échantillons. En fin de mission, la réserve d'ions primaires restante étant suffisante, l'équipe technique de COSIMA décida d'appliquer un traitement préalable avant l'analyse des particules : l'étape de pulvérisation. Les particules ont alors été analysées avant et après pulvérisation, par un faisceau d'ions primaires continu. Ce mode de

fonctionnement engendre une érosion conséquente de la surface, permettant d'étudier la subsurface des échantillons. La majeure partie des particules collectées ont uniquement été analysées telles qu'elles, sans impliquer de pulvérisation. Seule une vingtaine de particules cométaires ont été analysées avant et après pulvérisation. Parmi ces particules, 8 répondent aux critères de sélection avant et après pulvérisation. Ces dernières constituent donc un échantillon de particules restreint, pour lesquelles la composition de surface et la composition de subsurface ont été analysées.

La quantification des 11 éléments étudiés dans ce manuscrit est une étape essentielle pour comparer l'abondance élémentaire des particules cométaires à d'autres objets du Système Solaire. En TOF-SIMS, cette quantification repose sur l'application de facteurs de calibration, appelés RSFs. Pour que la détermination de la composition élémentaire d'un échantillon inconnu soit robuste et fiable, il faut que les RSFs aient été mesurés sur des échantillons de calibration dont les propriétés physico-chimiques sont similaires à celles des échantillons inconnus. Ceci permet de limiter les biais d'interprétation pourraient être liés aux effets de matrice, ou aux différentes méthodes analytiques employées. Les analyses effectuées avant et après pulvérisation ont chacune nécessité une calibration adaptée. Si dans ce chapitre l'ensemble des RSFs disponibles ont simplement été recensés, dans le chapitre suivant le choix et l'utilisation de ces derniers seront discutés.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude de la variabilité de composition des particules entre elles, ainsi qu'avec certains objets du Système Solaire. Par contrainte de temps, seules 63 analyses, effectuées en amont de l'emploi du mode « pulvérisation » de COSIMA, ont été étudiées dans ces travaux. À ces 63 analyses s'ajoutent par ailleurs les 20 analyses des 8 particules analysées avant et après pulvérisation.

## **Chapitre 3 : Composition des particules de poussières de la comète 67P/Churyumov- Gerasimenko**

---

Dans ce chapitre, seront présentés les résultats de l'étude de la variabilité de composition élémentaire des particules de poussières de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko analysées par l'instrument COSIMA. Nous étudierons l'ensemble des analyses sélectionnées au chapitre précédent qu'elles impliquent ou non une phase de pulvérisation (sputtering). Dans un premier temps, la variabilité de composition élémentaire sera étudiée grâce à des outils statistiques, portant sur les rapports ioniques qui présentent une incertitude relative plus faible que les rapports élémentaires. Dans un second temps, nous comparerons les rapports élémentaires mesurés sur les particules de 67P/C-G à ceux d'autres objets astrophysiques, afin de replacer ces particules dans un contexte plus large.

### 3.1 Variabilité des rapports ioniques entre les particules de poussières de 67P/C-G

#### 3.1.1 Composition de surface des particules

##### 3.1.1.1 Signature spectrale de la composition de surface des particules cométaires

À partir de la méthodologie développée dans le chapitre 2, j'ai sélectionné 59 analyses correspondant à 55 particules cométaires. La liste des spectres de masse retenus pour chacune de ces analyses est détaillée dans une archive dédiée.

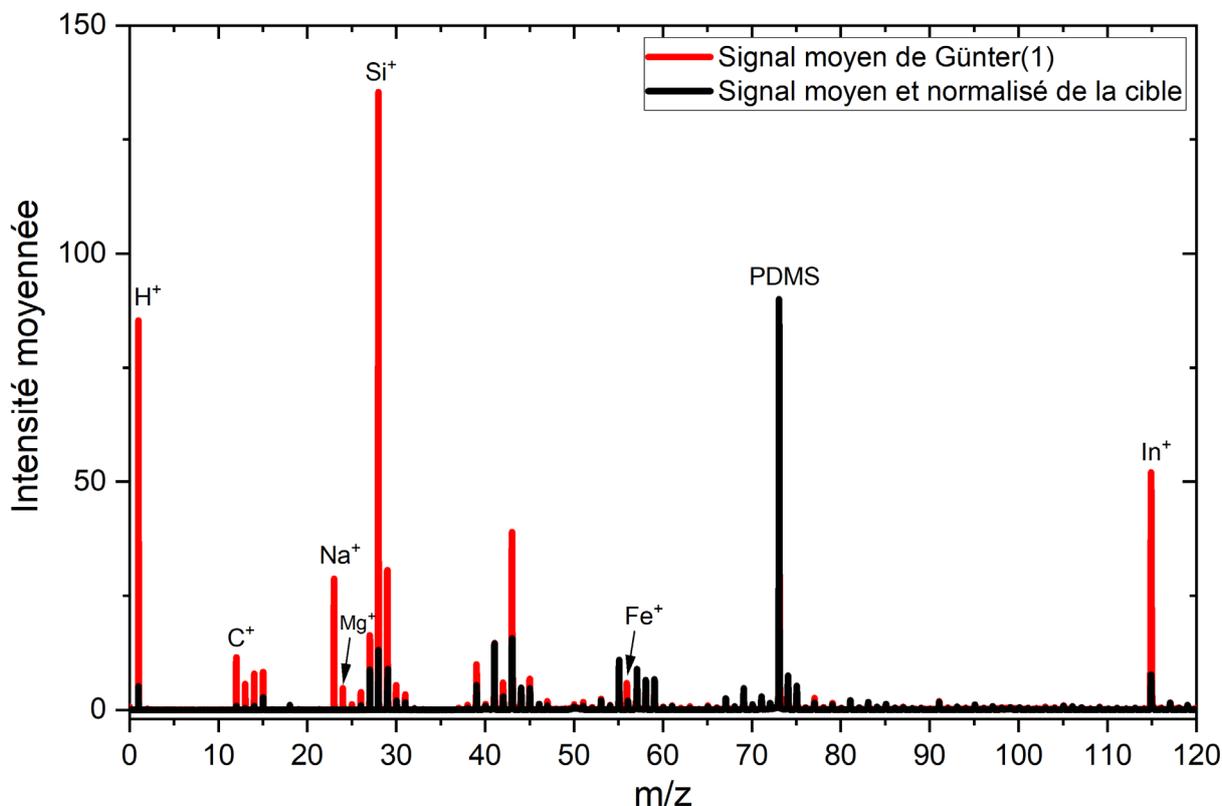


Figure 3.1 – Superposition du spectre de masse moyen acquis sur la particule Günter(1) (en rouge) et du spectre de masse moyen de la cible 1D2 (en noir). Le spectre acquis sur la particule a été normalisé à un temps d'intégration équivalent à 2 min 30. Le spectre de la cible a été normalisé à l'intensité du PDMS présent dans le spectre acquis sur la particule.

Dans un premier temps, afin d'illustrer les principales caractéristiques des spectres de masse acquis sur les particules cométaires, l'analyse (1) de la particule Günter sera prise pour exemple. Le spectre moyen de cette analyse présente en effet un très bon signal sur bruit, puisqu'un grand nombre, en l'occurrence 100, de spectres de masses a été moyenné. La Figure 3.1 présente le spectre moyen de l'analyse Günter(1), comparé au spectre moyen de la cible 1D2 sur laquelle la particule Günter a été collectée. Le spectre de la cible, en plus d'être moyenné, a été normalisé à l'intensité des ions principaux du PDMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  à  $m/z=73,05$  et  $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5^+$  à  $m/z=147,07$ ) dans le spectre de masse moyen acquis sur cette particule (voir §2.3.2.1.5). Aux faibles masses ( $m/z < 60$ ), où l'on mesure la plus grande partie du signal cométaire (Fray et al., 2016), la contamination de surface est généralement faible comparativement au signal des particules capturées.

Les ions « élémentaires » présentant un signal intense et significatif dans le spectre moyen de Günter(1), ainsi que de l'ensemble des spectres des 58 autres analyses (voir Annexe F), sont au nombre de 6 :  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Si}^+$  et  $\text{Fe}^+$ . Bien que les intensités relatives puissent varier d'une analyse à l'autre,  $\text{H}^+$  et  $\text{Si}^+$  sont les ions les plus intenses, suivis par  $\text{Na}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  et  $\text{Mg}^+$  (voir Figure 3.1). Ces ions, en plus d'être intenses dans les spectres cométaires, présentent une signature bien distincte du signal de la cible (voir Figure 3.1 et Figure 3.2). En effet, après normalisation au signal du PDMS, l'intensité de ces ions, dans le spectre moyen de Günter(1), est nettement plus élevée que dans le spectre moyen de la cible. L'identification de ces ions dans les spectres est soutenue par la précision des centroïdes associé à chaque pic. De plus, à la masse unitaire relative à ces 6 ions, c'est l'intensité de l'ion « élémentaire » qui domine. Ceci facilite alors leur déconvolution ainsi que leur identification. Ces 6 ions sont donc d'un intérêt tout particulier pour l'étude de la composition élémentaire des particules cométaires.

D'autres ions élémentaires sont détectés dans les spectres cométaires, tels que  $\text{O}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$ . L'intensité de ces ions, dans le spectre de Günter(1), est présentée dans la Figure 3.3. Contrairement aux 6 ions précédents, la détection de  $\text{O}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{S}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$  n'est pas possible dans l'ensemble des spectres des particules cométaires. En effet, les ions  $\text{O}^+$  et  $\text{S}^+$  ont un très faible rendement ionique en mode positif, en raison de leur caractère électro-négatif. Ces ions ne sont pas détectés dans toutes les analyses. De plus, la masse exacte des ions  $\text{Al}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$ , se trouve dans l'épaule gauche de pics organiques intenses (respectivement  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  et  $\text{C}_3\text{H}_4^+$ ) qui possèdent la même masse entière. Enfin, si le rapport signal sur bruit du spectre moyen de l'analyse n'est pas suffisant, il n'est pas possible de déconvoluer l'ensemble des ions présents à ces masses. Bien que ces ions soient plus difficiles à quantifier pour l'ensemble des 59 analyses, ils revêtent tout de même d'un intérêt prononcé pour l'étude de la composition élémentaire des particules cométaires. C'est pourquoi, l'étude de ces ions sera effectuée uniquement pour 14 analyses (voir §2.3.2.3). Les analyses statistiques seront donc réalisées sur deux jeux de données :

- L'ensemble des 59 analyses pour lesquels  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Si}^+$  et  $\text{Fe}^+$  ont été quantifiés.
- Et un ensemble restreint, à 14 analyses, pour lesquelles l'intégralité des 11 ions d'intérêt a pu être quantifiée.

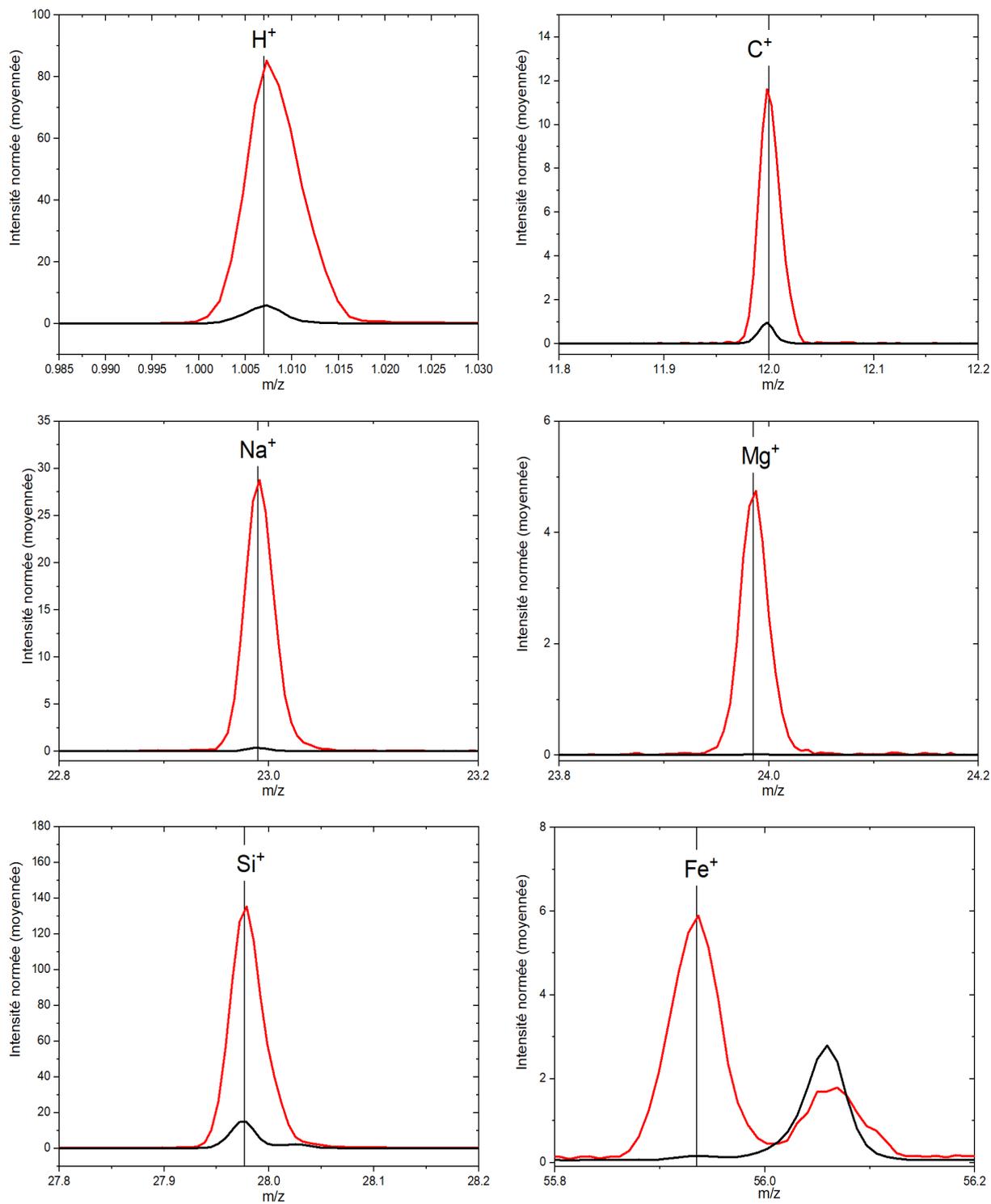


Figure 3.2 – Agrandissements des spectres présentés dans la Figure 3.1 aux masses caractéristiques de H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup>. La ligne verticale et noire tracée sur chaque agrandissement représente la masse exacte de l'ion élémentaire identifié : H<sup>+</sup> à m/z = 1.007, C<sup>+</sup> à m/z = 12.000, Na<sup>+</sup> à m/z = 22.990, Mg<sup>+</sup> à m/z = 23.985, Si<sup>+</sup> = 27.977 et Fe<sup>+</sup> m/z = 55.935.

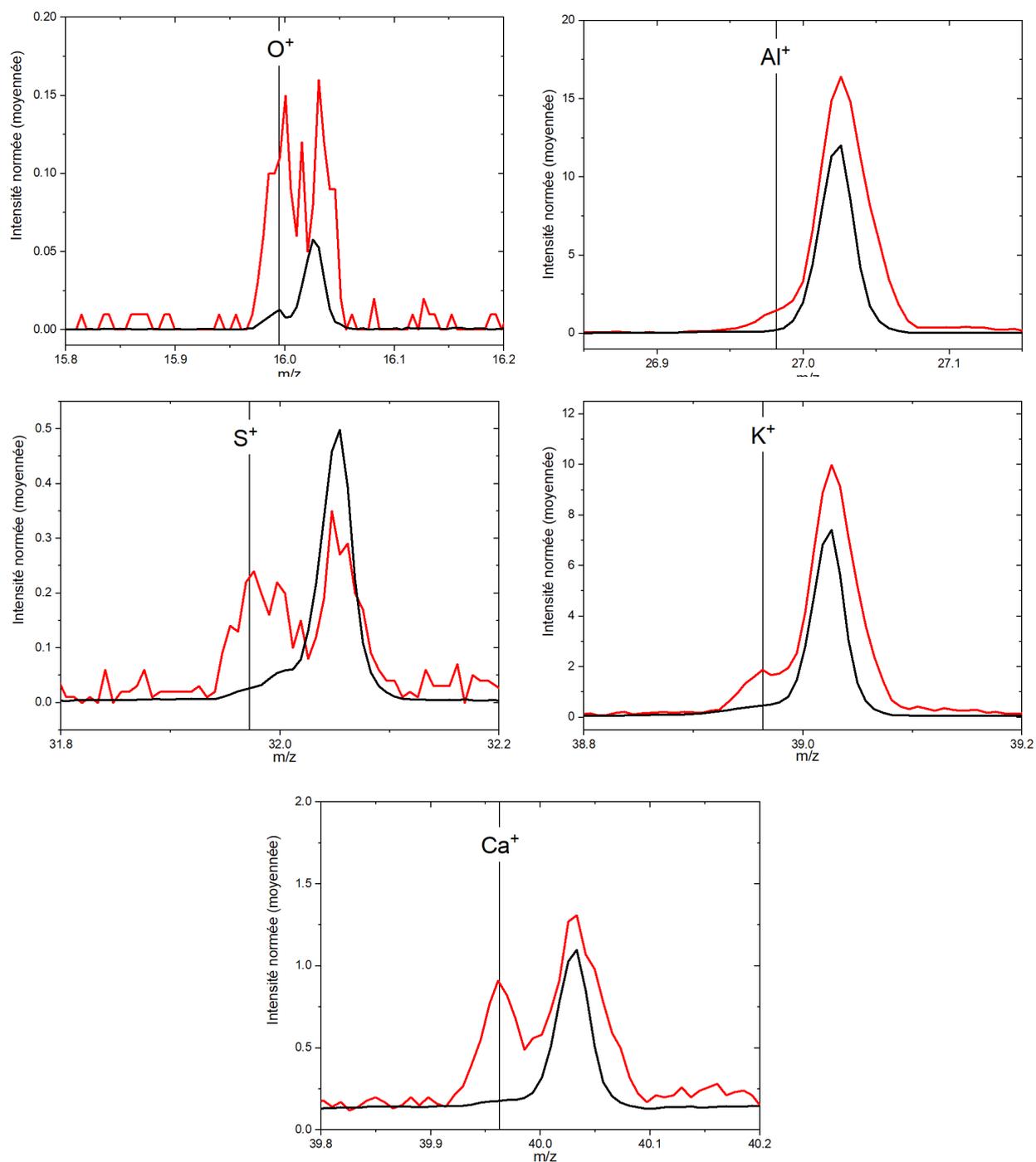


Figure 3.3 – Agrandissements des spectres présentés dans la Figure 3.1 aux masses caractéristiques des 5 ions élémentaires supplémentaires. La ligne verticale et noire tracée sur chaque agrandissement représente la masse exacte de l'ion « élémentaire » identifié : O<sup>+</sup> à m/z = 15.995, Al<sup>+</sup> à m/z = 26.982, S<sup>+</sup> à m/z = 31.972, K<sup>+</sup> à m/z = 38.964 et Ca<sup>+</sup> à m/z = 39.963.

### 3.1.1.2 Variabilité des rapports ioniques de la surface des particules cométaires

Le travail de sélection des données et la normalisation des spectres moyens des particules et des cibles conduisent à quantifier les ions d'intérêt dans chacun des spectres. La contribution de la contamination a été ensuite soustraite afin de calculer le nombre d'ions provenant réellement des particules cométaires, conformément à la méthodologie exposée au chapitre précédent (voir §2.3.2.1.5). Ces valeurs corrigées m'ont permis de calculer les rapports ioniques  $H^+/Si^+$ ,  $C^+/Si^+$ ,  $O^+/Si^+$ ,  $Na^+/Si^+$ ,  $Mg^+/Si^+$ ,  $Al^+/Si^+$ ,  $S^+/Si^+$ ,  $K^+/Si^+$ ,  $Ca^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  qui sont représentés sur la Figure 3.4. Sur cette figure, les jeux de données comptant 14 et 59 analyses sont respectivement représentés en vert et en gris. Les rapports ioniques  $Na^+/Si^+$ ,  $Mg^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  présentent les variabilités les plus conséquentes. Le rapport entre la valeur maximale et la valeur minimale pour ces rapports ioniques peut atteindre 40. Les autres rapports  $X^+/Si^+$  sont moins dispersés, bien qu'il puisse y avoir un facteur 5 à 10 entre les valeurs minimale et maximale. Les incertitudes sur les données individuelles sont de l'ordre de 10%, mais ne sont pas représentées sur la Figure 3.4 pour des raisons de lisibilité. Elles sont fournies en Annexe I.

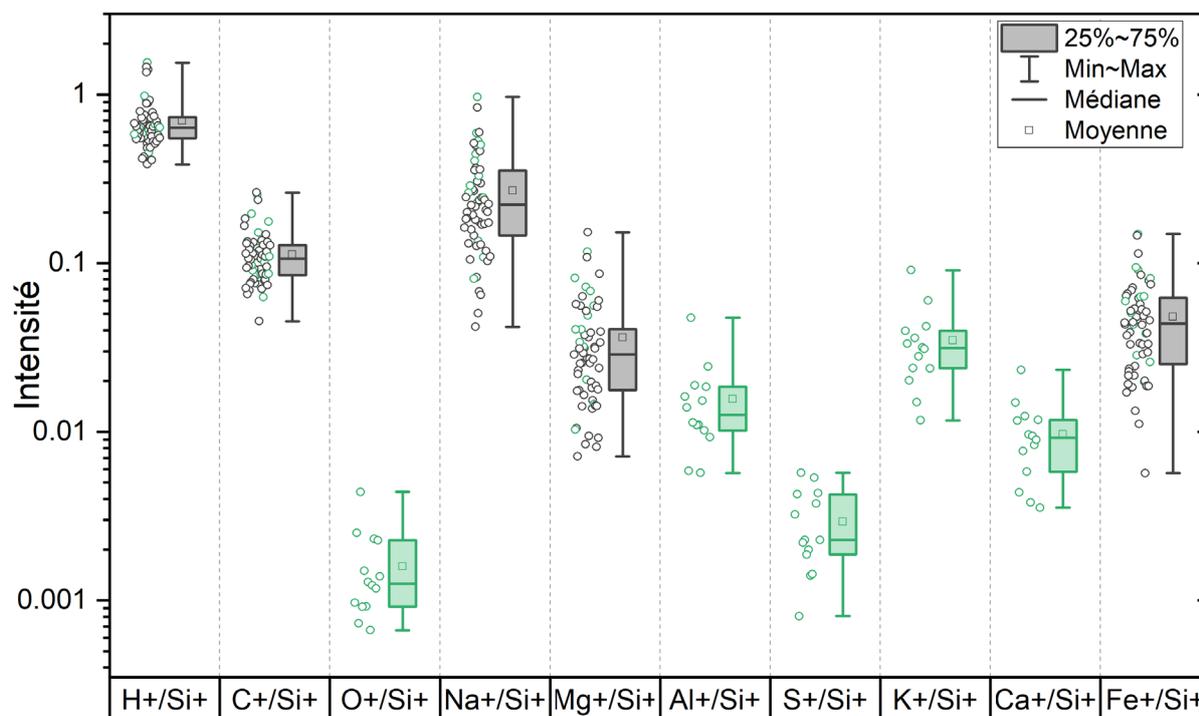


Figure 3.4 – Rapports ioniques  $X^+/Si^+$  (avec  $X = H, C, O, Na, Mg, Al, S, K, Ca$  ou  $Fe$ ) des particules de poussières de 67P représentés sous forme de « boîtes à moustaches » et de points. Les boîtes et points gris sont caractéristiques du jeu de données comprenant 59 analyses de particules cométaires. Les boîtes et points verts sont caractéristiques du jeu de données établi à partir de l'échantillon des 14 particules cométaires issues des 59. Sur la légende de la figure, le rectangle correspond à la distribution des données du deuxième et troisième quartile (25 à 75%), le premier quartile (0 à 25%) est situé entre la borne minimale et la bordure inférieure du rectangle, et le quatrième quartile se situe entre la bordure supérieure du rectangle et la borne maximale (75 à 100%). La barre horizontale située dans le rectangle correspond à la valeur médiane de la distribution, et le carré à la moyenne arithmétique.

La Figure 3.5 présente le rapport ionique  $Fe^+/Si^+$  en fonction de  $Mg^+/Si^+$ . Comme pour la figure précédente, les 59 analyses de particules cométaires sont tracées en gris et les 14 analyses de l'échantillon colorées en vert. **Nous constatons que ces rapports ioniques présentent une variabilité significative, puisqu'elle est largement supérieure aux incertitudes associées à ces rapports ioniques. Cette dispersion des rapports ioniques démontre qu'il existe une différence de composition élémentaire entre les surfaces des particules cométaires analysées.** Il existe donc une variabilité au sein de la composition élémentaire de surface des différentes particules cométaires analysées. Cette figure permet également de visualiser la distribution des valeurs issues du lot des 14 analyses (qui conduisent à la quantification des 11 ions) par rapport à l'ensemble des analyses présentées. La distribution de cet ensemble restreint est bien répartie sur l'ensemble de la plage des données d'analyses. Cet échantillon restreint est donc assez bien représentatif de l'ensemble des particules de poussières étudiées. Enfin, la Figure 3.5 met également en exergue qu'il existe une corrélation positive entre les rapports ioniques  $Fe^+/Si^+$  et  $Mg^+/Si^+$ . Je reviendrai en détail sur cet aspect plus loin dans ce chapitre.

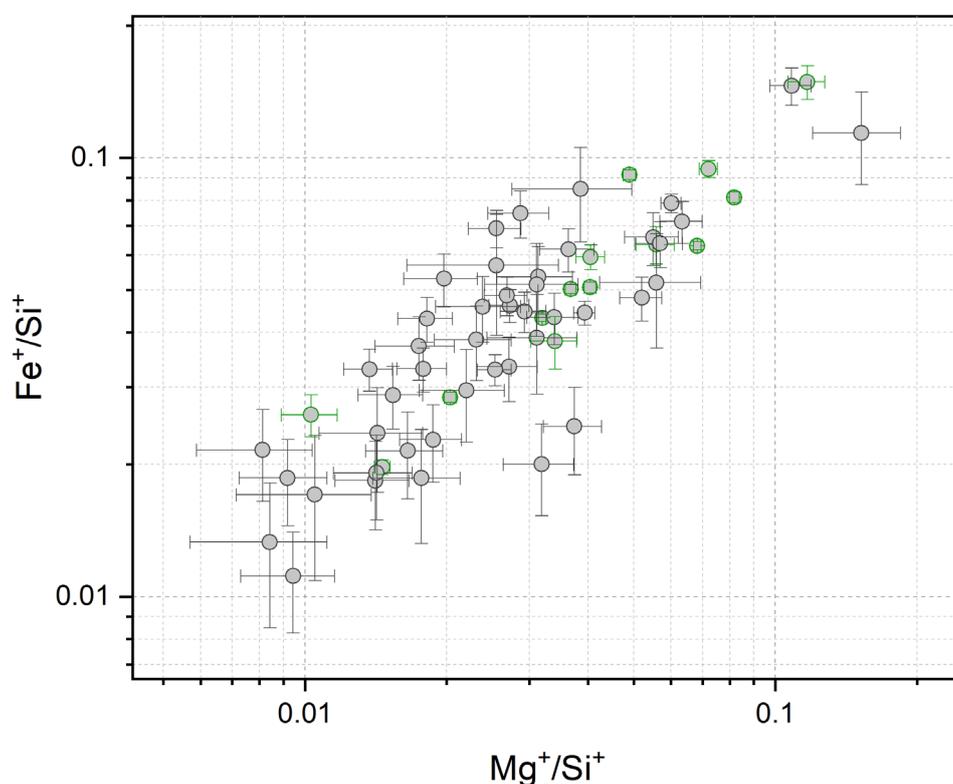


Figure 3.5 – Rapport ionique  $Fe^+/Si^+$  en fonction de  $Mg^+/Si^+$  pour l'ensemble des 59 analyses cométaires et des 14 analyses de l'ensemble réduit (en vert), faisant partie intégrante des 59 analyses.

### 3.1.1.3 Étude statistique du signal des particules cométaires

Dans cette partie, une série d'analyses statistiques réalisées sur l'intensité relative des ions élémentaires sera présentée afin d'étudier les variabilités de composition au sein de particules de poussière de 67P/C-G. Comme mentionné précédemment, l'étude multivariée des 6 ions élémentaires les plus intenses ( $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Si^+$  et  $Fe^+$ ) sera effectuée à partir de l'ensemble des 59 analyses retenues pour ce travail, tandis que l'étude des 11 ions sera faite à partir de l'ensemble restreint constitué de 14 analyses cométaires, un échantillon des 59 analyses.

### 3.1.1.3.1 Étude simultanée des 6 ions élémentaires

Dans cette première approche multivariée, une analyse en composantes principales (ACP) a été utilisée. Cette analyse statistique nécessite une matrice de données complète (voir §2.5.1), et permet d'associer les variables entre elles en fonction de leur degré de corrélation. La Figure 3.6 est le résultat de l'ACP effectuée sur l'ensemble des 59 analyses de particules cométaires pour lesquelles les intensités des 6 ions ( $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Si^+$  et  $Fe^+$ ) a été quantifiée. Cette première analyse est notée ACP1.

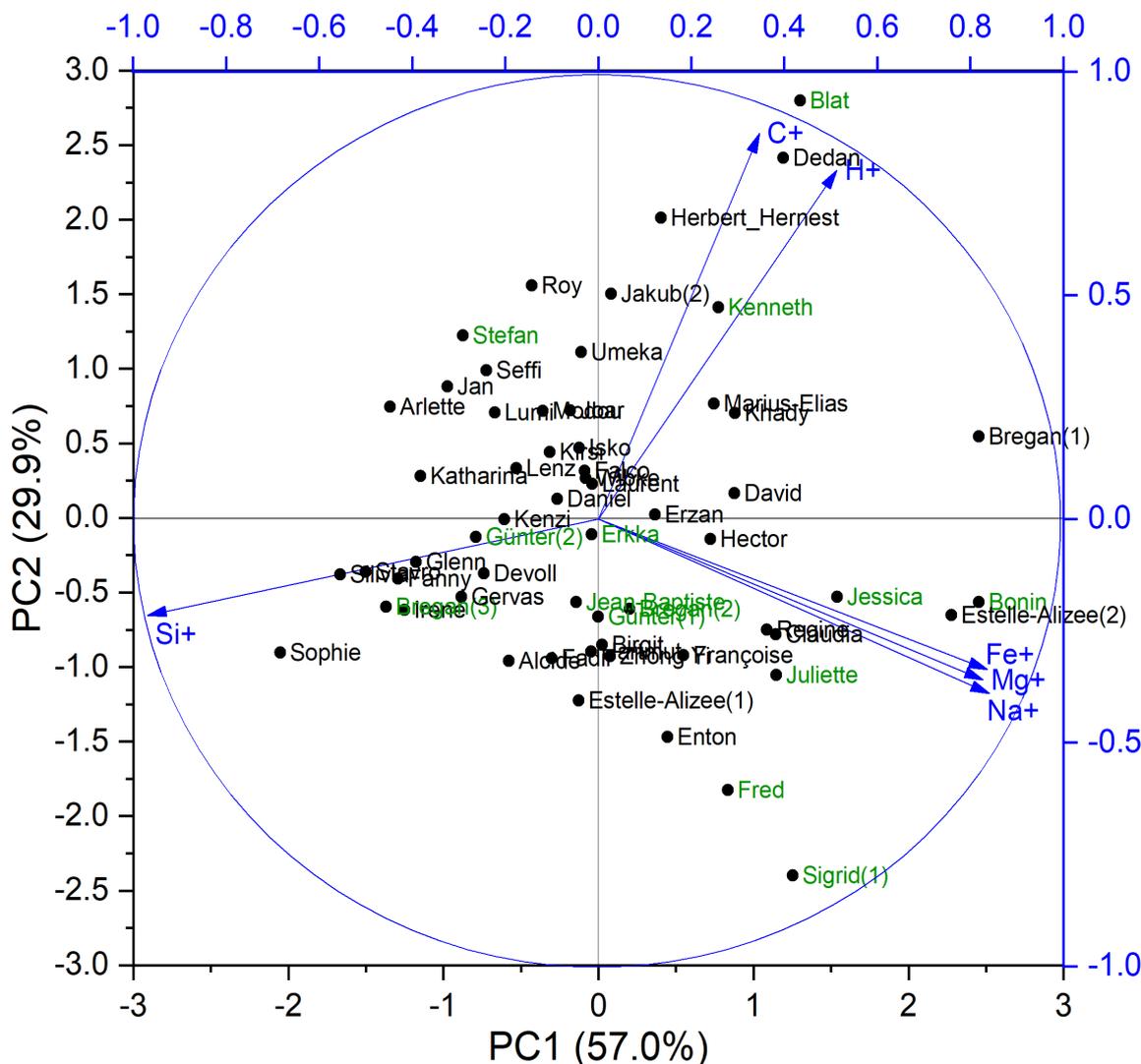


Figure 3.6 – Résultat de l'analyse en composantes principales 1 (ACP1) effectuée sur le nombre de coups des ions  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Si^+$  et  $Fe^+$  mesurés sur 59 analyses de particules. Le nombre total de coups pour ces 6 ions a été normalisé à 100. Les ions étudiés sont les variables et sont représentés par les vecteurs bleus, et l'échelle associée est en bleu aussi. Les points noirs représentent la projection des 59 analyses de particules considérées sur les deux premières composantes principales. Le prénom des 14 analyses issues de l'ensemble réduit sont écrit en vert.

Deux graphiques sont généralement tracés pour interpréter les résultats d'une ACP ; le graphique des individus et le graphique des variables, aussi appelé cercle de corrélations (voir §2.5.1). Dans les deux cas, les axes représentent les composantes principales qui expliquent au mieux les données (PC1 et PC2 sont généralement utilisées). La lecture des graphiques peut s'effectuer

séparément ou conjointement. Sur la Figure 3.6, les deux graphiques sont présentés simultanément. Le résultat de cette ACP1 est satisfaisante pour trois raisons. Premièrement, les deux composantes principales PC1 et PC2 représentent près de 87% (cumulativement 57% par PC1 et 29.9% par PC2) de l'ensemble des données. Deuxièmement, les vecteurs sont proches des bords du cercle de corrélations, signifiant que le plan factoriel choisi (PC2 en fonction de PC1) projette correctement toutes les variables. Et enfin troisièmement, les valeurs propres associées à PC1 et PC2 sont les seules à être supérieure à 1 (elles sont données en Annexe J). En général, l'ensemble des données est suffisamment expliqué par la projection des composantes dont la valeur propre (ou Eigenvalue) est supérieure à 1 (voir §2.5.1). Cela permet d'interpréter avec confiance les vecteurs et la projection des individus avec les axes PC1 et PC2. L'étude de la composante principale 3 (PC3) a également été effectuée (voir Annexe J). Cependant, cette composante n'expliquant qu'à hauteur de 7.4% l'ensemble des données, aucune interprétation n'a pu être tirée de la 3<sup>ème</sup> composante. Sur la Figure 3.6, les vecteurs (caractérisant les ions d'intérêt) sont organisés en trois pôles dans cette projection bidimensionnelle, constitués des vecteurs suivants : (i) Fe<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, (ii) C<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> et (iii) Si<sup>+</sup>.

Intéressons-nous d'abord aux vecteurs les plus corrélés à l'axe PC1. Les vecteurs Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, et Fe<sup>+</sup> sont fortement corrélés positivement à PC1 ; environ 0,8 pour ces trois vecteurs (voir Annexe J pour valeurs exactes). Le vecteur Si<sup>+</sup> est quant à lui, négativement corrélé à PC1 ; environ -0,95 (voir Annexe J). Dans les spectres cométaires, les intensités Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, et Fe<sup>+</sup> sont donc corrélées entre elles et anticorrélées à celle de Si<sup>+</sup>. Ainsi, les surfaces de certaines particules, comme Sophie, seraient riches en Si et pauvres en Na, Mg et Fe, comparativement à celles d'autres particules, comme Bonin. Les vecteurs H<sup>+</sup> et C<sup>+</sup> du pôle (ii) sont plus faiblement corrélés à PC1 que les vecteurs Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, et Fe<sup>+</sup> ( $\approx 0,5$ ), cependant, ils sont quasiment perpendiculaires à ces derniers, suggérant que ces ions sont faiblement corrélés entre eux. Il semble aussi que H<sup>+</sup> et C<sup>+</sup> soient anticorrélées à Si<sup>+</sup>. La corrélation entre H<sup>+</sup> et C<sup>+</sup> peut indiquer que la majorité des atomes d'hydrogène est liée à une matière carbonée alors que l'anticorrélation entre H<sup>+</sup> et Si<sup>+</sup> pourrait être un indicateur de l'absence d'hydrogène associé au silicium dans les particules cométaires. Ceci serait cohérent avec les travaux de Bardyn et al. (2017), qui concluent à l'absence de silicates hydratés dans les particules cométaires. Dans tous les cas, la notion qui unit l'ensemble des variables, par rapport à PC, semble être l'intensité des ions Si<sup>+</sup> dans les spectres, soit dans les particules cométaires.

Les vecteurs principalement corrélés à l'axe PC2 sont H<sup>+</sup> et C<sup>+</sup> du pôle (ii). Ces deux vecteurs sont corrélés positivement à cet axe ( $\approx 0.7$ ), tandis que les vecteurs des autres pôles, bien que faiblement expliqués par cet axe, y sont négativement corrélés ( $\approx -0.4$ ). L'axe PC2 est dominé par l'intensité des ions H<sup>+</sup> et C<sup>+</sup> présents dans les spectres. La corrélation de ces derniers suggère qu'une phase majoritairement dominée par ces ions compose les particules cométaires. L'interprétation proposée est que cette phase soit associée à la matière organique cométaire. Ainsi, l'interprétation des axes PC1 et PC2 repose respectivement sur l'intensité du Si<sup>+</sup> et l'intensité des ions C<sup>+</sup> et H<sup>+</sup> dans les particules cométaires.

J'ai aussi calculé les coefficients de corrélation entre l'intensité des différents ions considérés (voir Tableau 3.1). Ces coefficients de corrélations permettent une visualisation en deux dimensions des relations entre les variables. Ceci permet également de limiter les biais d'interprétation possibles que pourrait engendrer la visualisation faite par l'ACP, qui ne fait pas apparaître 100% de données. L'ACP1 met en évidence les groupes de variables qui évoluent conjointement, tandis que les coefficients de corrélation montrent comment les éléments se lient les uns les autres, un à

un. Dans le Tableau 3.1, on constate que l'intensité de l'ion  $H^+$  est significativement corrélée à celle de  $C^+$  ( $R^2 = 0.720$ ) et anticorrélée à celle de  $Si^+$  ( $R^2 = -0.669$ ). Les intensités des ions  $Fe^+$ ,  $Na^+$  et  $Mg^+$  sont fortement corrélées entre elles, et anticorrélées à  $Si^+$ . Aucune corrélation entre les ions  $Fe^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$  du pôle (i) et les ions  $C^+$  et  $H^+$  du pôle (ii) n'est significative. Le constat est finalement le même qu'avec la ACP1. L'Annexe K présente en détail la dispersion des données, associée à chaque couple d'ions élémentaires, à partir de laquelle les coefficients de corrélations fournis dans le Tableau 3.1 ont été calculés.

Tableau 3.1 – Coefficients de corrélation entre les intensités des 6 ions élémentaires principaux. Les corrélations dont la valeur absolue est supérieure à 0.65 sont mise en rouge (pour les corrélations positives) et en bleu (pour les corrélations négatives).

Ions	$H^+$	$C^+$	$Na^+$	$Mg^+$	$Si^+$	$Fe^+$
$H^+$	1	<b>0.720</b>	0.037	0.233	<b>-0.669</b>	0.143
$C^+$		1	0.031	-0.103	-0.510	0.039
$Na^+$			1	<b>0.740</b>	<b>-0.761</b>	<b>0.780</b>
$Mg^+$				1	<b>-0.713</b>	<b>0.721</b>
$Si^+$					1	<b>-0.707</b>
$Fe^+$						1

Intéressons-nous maintenant à la distribution des observations, c'est-à-dire à la dispersion des analyses des particules cométaires, dans le plan factoriel [PC1 ; PC2] de la Figure 3.6. Dans cette figure, aucun sous-groupe de particules ne se distingue. L'ensemble des particules se dispersent en suivant un continuum.

La Figure 3.7 présente les résultats de l'ACP1 dans le plan factoriel composé des deux premières composantes principales en associant pour chaque particule une couleur témoin des valeurs des rapports ioniques  $Fe^+/Si^+$  et  $C^+/Si^+$ . Cette visualisation permet de vérifier l'interprétation des axes. Dans le cas du rapport  $Fe^+/Si^+$ , on observe un gradient orienté le long de l'axe PC1. La première composante principale est donc liée au rapport ionique  $Fe^+/Si^+$ , mais aussi aux rapports  $Mg^+/Si^+$  et  $Na^+/Si^+$  étant donné que  $Fe^+$ ,  $Mg^+$  et  $Na^+$  sont corrélés entre eux. Dans le cas du rapport  $C^+/Si^+$ , on observe un gradient orienté vers la droite et le haut, c'est-à-dire selon les vecteurs représentant  $C^+$  et  $H^+$ . Ainsi, la variabilité de composition des particules est principalement décrite par la composition élémentaire des minéraux, représentée par PC1, suivie de la quantité de matière organique qui est représentée en partie par PC2.

Les Figure 3.6 et Figure 3.7 nous permettent de classer les particules selon l'abondances relative des 6 ions les plus abondants dans les spectres. Ces ions sont associés à une phase minérale ( $Si^+$ ,  $Fe^+$ ,  $Na^+$  et  $Mg^+$ ) ou à une phase organique ( $C^+$  et  $H^+$ ). Les spectres des particules ayant des coordonnées positives pour PC1 et PC2 (cadrant supérieur droit de la Figure 3.6), telle que la particule de Blat, sont dominés par le signal des ions issus de la matière organique. À l'opposé, les spectres des particules proches de Bregan(3), ou de Sophie, ayant des coordonnées négatives pour PC1 et PC2 (cadrant inférieur gauche de la Figure 3.6), sont dominés par le signal des ions  $Si^+$  issus de minéraux silicatés. Les spectres des particules comme Bonin, ayant des coordonnées positives pour PC1 et négatives pour PC2 (cadrant inférieur droit), présentent un signal majoritairement composés des ions associés à une phase minérale plus riche en fer, magnésium et sodium que le groupe précédemment décrit.

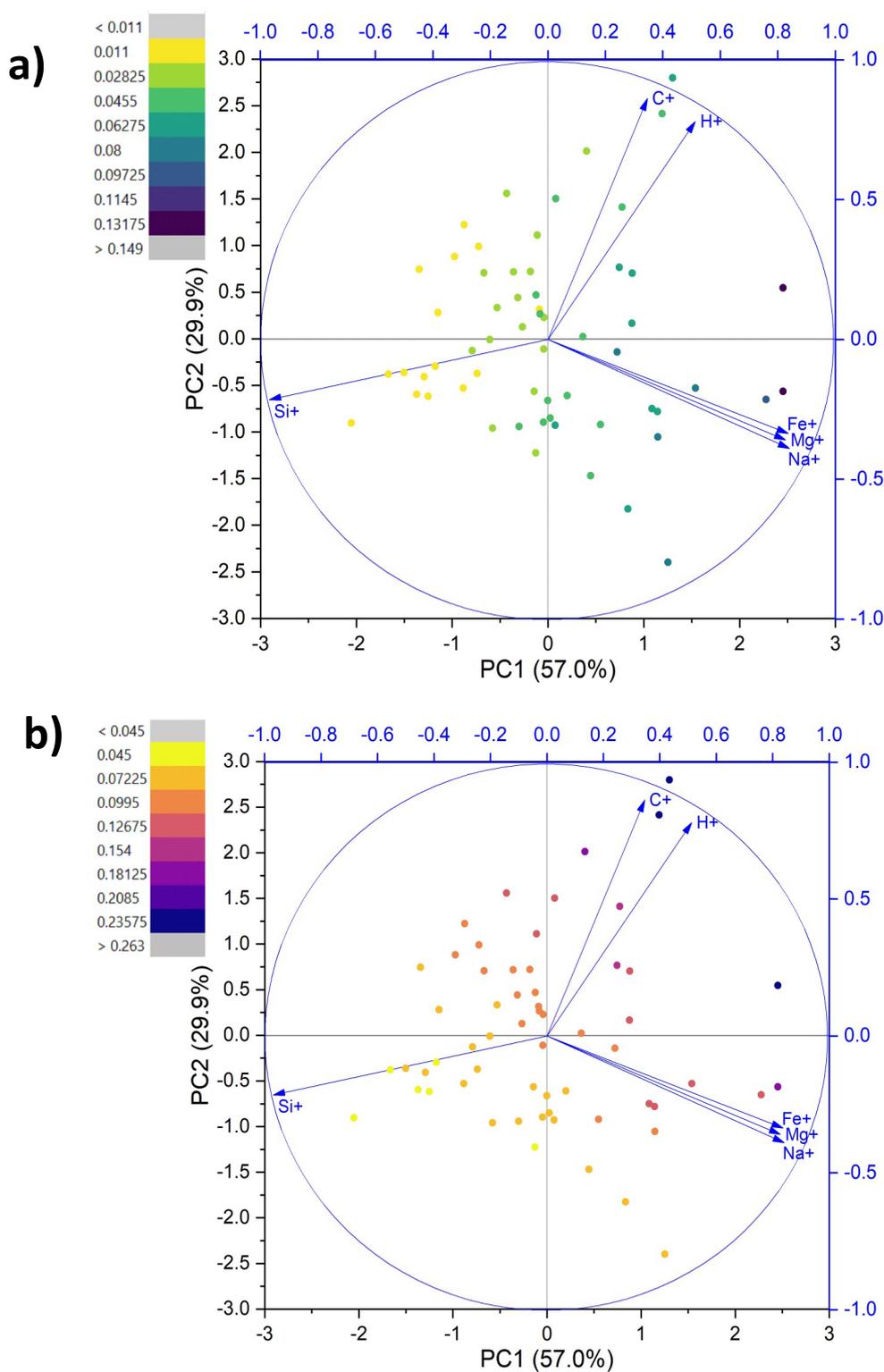


Figure 3.7 – Résultats de l'ACP1 avec l'association d'un code couleur témoin de l'intensité du rapport  $X^+/Si^+$  de chaque particules projetées dans le plan. Panneau a) : application d'un code couleur associé à l'intensité du rapport ionique  $Fe^+/Si^+$ . Panneau b) : application d'un code couleur associé à l'intensité du rapport ionique  $C^+/Si^+$ . Le découpage du code couleur est généré automatiquement à partir du nombre de particules et des valeurs minimales et maximales du rapport ionique.

Certains éléments tels que l'oxygène ou le soufre, bien qu'ayant vraisemblablement une abondance importante, sont manquants dans cette première étude, en raison de leur faible rendement d'ionisation en mode positif. Dans la partie suivante, nous nous concentrerons sur les 14 analyses cométaires pour lesquelles le nombre de coups corrigé des 11 ions  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $O^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Al^+$ ,  $Si^+$ ,  $S^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$  et  $Fe^+$  présentent une incertitude relative inférieure à 33%, et sont considérés comme significatifs. Ces 14 analyses permettent d'étudier simultanément un plus grand nombre d'ions, et donc d'approfondir la description des phases constitutives des particules cométaires. Elles ont été analysées par le même processus statistique que l'ensemble des 59 analyses cométaires, dont elles font partie.

### 3.1.1.3.2 Étude simultanée des 11 ions

La Figure 3.8 présente le résultat de la ACP2, calculée à partir des données relatives aux analyses de particules de l'ensemble réduit, composé uniquement des 14 analyses pour lesquelles l'intensité des pics de 11 ions peut être quantifiée. Près de 75% (46.7% par PC1 et 28.1 par PC2) des données sont expliquées (voir Figure 3.8). La PC3 a également été considérée mais comme précédemment, elle ne nous permet pas d'en apprendre plus (voir Annexe J). Les deux premières composantes principales distinguent les variables et les observations de la même manière que la ACP1 ; PC1 décrit majoritairement l'intensité du  $Si^+$  tandis que PC2 décrit l'intensité des ions liés à la matière organique dans les spectres des particules cométaires. On remarque sur la Figure 3.8 que, contrairement à l'ACP1 effectuée sur l'ensemble des 59 analyses, les vecteurs  $C^+$  et  $H^+$  sont presque parfaitement colinéaire à l'axe de la seconde composante principale.

Les 3 mêmes pôles sont à nouveau observés : (i)  $Fe^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ , (ii)  $C^+$ ,  $H^+$  et (iii)  $Si^+$ , avec un enrichissement pour le pôle (i) avec l'addition de  $Ca^+$ . Un quatrième pôle (iv) constitué de  $S^+$  et  $O^+$  apparaît. Ces deux ions pourraient être répartis entre les phases organique et minérale des particules. Enfin, concernant  $K^+$  et  $Al^+$ , ils semblent presque former un sous pôle du pôle minéral (i). De nouveau, les résultats de l'ACP2 sont comparés aux coefficients de corrélations présentés dans le Tableau 3.2. La robustesse des interprétations faites à partir de la projection de l'ACP2 est supportée par les coefficients de corrélation. Le constat majeur est l'anticorrélation de  $Si^+$  avec de nombreux autres ions, en particulier  $Na^+$ ,  $Mg^+$  et  $Fe^+$ .

Tableau 3.2 – Coefficients de corrélation des 11 ions. Les corrélations dont la valeur absolue est supérieure à 0.65 sont mise en rouge (pour les corrélations positives) et en bleu (pour les corrélations négatives).

Ions	$H^+$	$C^+$	$O^+$	$Na^+$	$Mg^+$	$Al^+$	$Si^+$	$S^+$	$K^+$	$Ca^+$	$Fe^+$
$H^+$	1	<b>0.921</b>	0.484	-0.154	-0.252	-0.157	-0.530	0.415	-0.153	-0.279	-0.175
$C^+$		1	0.492	-0.122	-0.262	-0.181	-0.522	0.466	-0.117	-0.206	-0.120
$O^+$			1	0.155	0.024	0.640	-0.514	<b>0.676</b>	<b>0.664</b>	0.408	0.077
$Na^+$				1	<b>0.911</b>	0.496	<b>-0.750</b>	0.029	0.345	<b>0.763</b>	<b>0.958</b>
$Mg^+$					1	0.480	<b>-0.616</b>	0.045	0.321	<b>0.774</b>	<b>0.850</b>
$Al^+$						1	-0.385	0.544	<b>0.914</b>	<b>0.776</b>	0.414
$Si^+$							1	-0.382	-0.270	-0.518	<b>-0.698</b>
$S^+$								1	0.640	0.437	-0.019
$K^+$									1	<b>0.743</b>	0.215
$Ca^+$										1	<b>0.679</b>
$Fe^+$											1

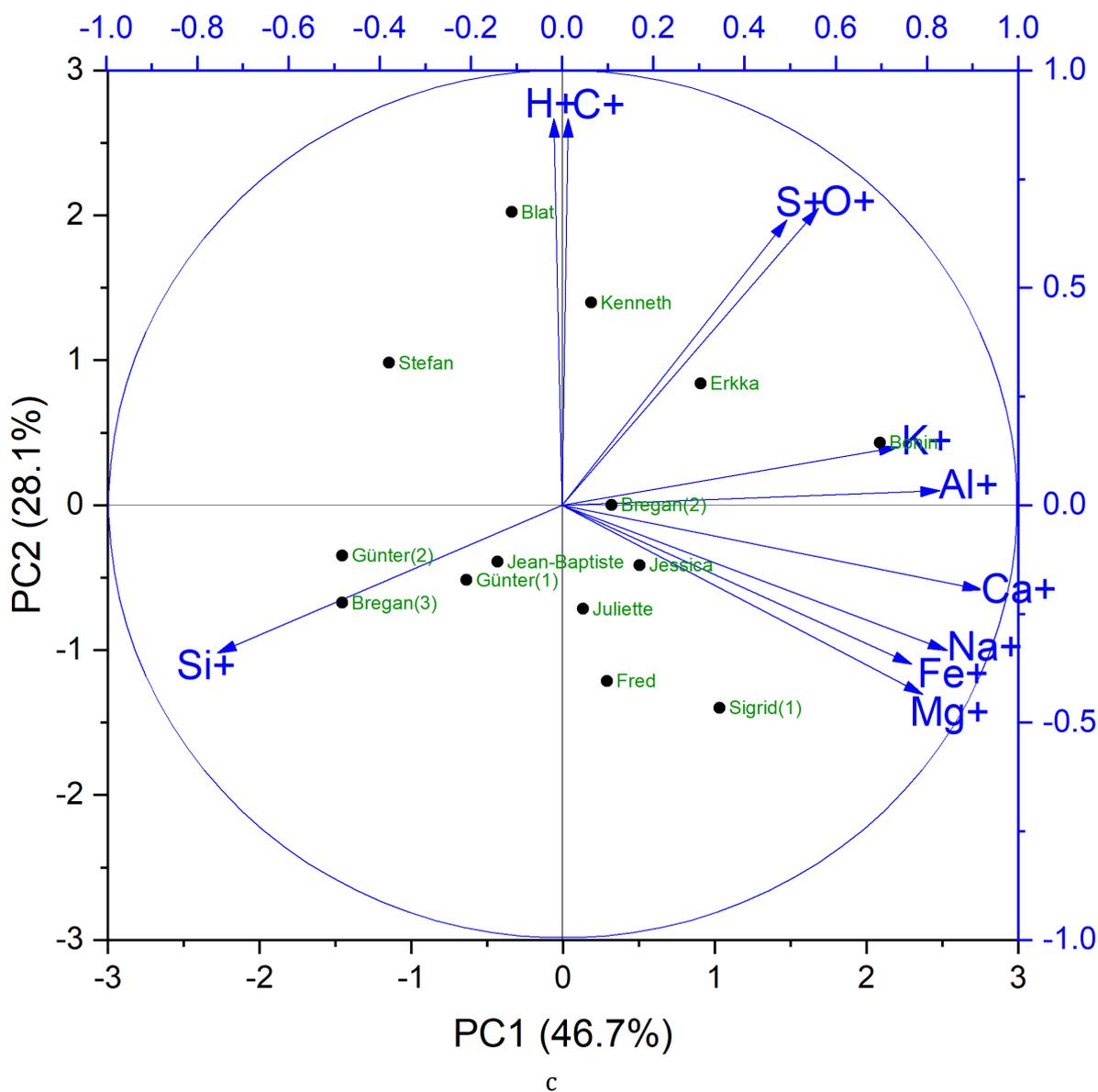


Figure 3.8 – Résultat de l'analyse en composantes principales 2 (ACP2) effectuée sur le nombre de coups des ions  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Si^+$ ,  $Fe^+$ ,  $O^+$ ,  $Al^+$ ,  $S^+$ ,  $K^+$  et  $Ca^+$  mesurés sur 14 analyses de particules. Le nombre total de coups pour ces 11 ions a été normalisé à 100. Les ions étudiés sont les variables et sont représentés par les vecteurs bleus, et l'échelle associée est en bleu aussi. Les points noirs représentent la projection des 14 analyses de particules considérées sur les deux premières composantes principales, et les prénoms de ces analyses sont en vert.

L'anticorrélation de  $Si^+$  avec la majorité des autres ions est le résultat majeur de cette étude statistique. Afin de conforter ce résultat, nous avons cherché à vérifier que l'intensité du  $Si^+$  dans le signal corrigé des analyses cométaires n'est bien attribuable qu'à la phase minérale des poussières cométaires et pas au PDMS. Le facteur de normalisation (ou  $f_{norm}$ ; voir §2.3.2.2.1), calculé à partir de l'intensité du PDMS dans les spectres échantillon témoin du taux de contamination de chaque spectre. Les rapports ioniques  $Mg^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  des 59 analyses cométaires sont tracés en fonction du  $f_{norm}$  associé à chaque analyse, sur la Figure 3.9. Si l'intensité du  $Si^+$  dans le signal corrigé provenait en partie du PDMS, nous nous attendons à observer des valeurs plus faibles de  $Mg^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  dans les spectres les plus contaminés, c'est-à-dire ceux présentant des facteurs de normalisation proche de 1. Sur la Figure 3.9, nous observons qu'aucune

corrélation ne lie l'intensité corrigée des ions  $\text{Si}^+$  et le taux de contamination des spectres cométaires. L'intensité de  $\text{Si}^+$  après correction semble donc belle et bien attribuable uniquement à la phase minérale des particules cométaires. Ceci semble donc témoigner qu'il existe au sein des particules (ou à défaut, au sein de certaines particules), une phase très riche en silicium. Il existerait aussi une phase plus pauvre en silicium, ou plus riche en Fe, Na, Mg, mais aussi Ca, K et Al.

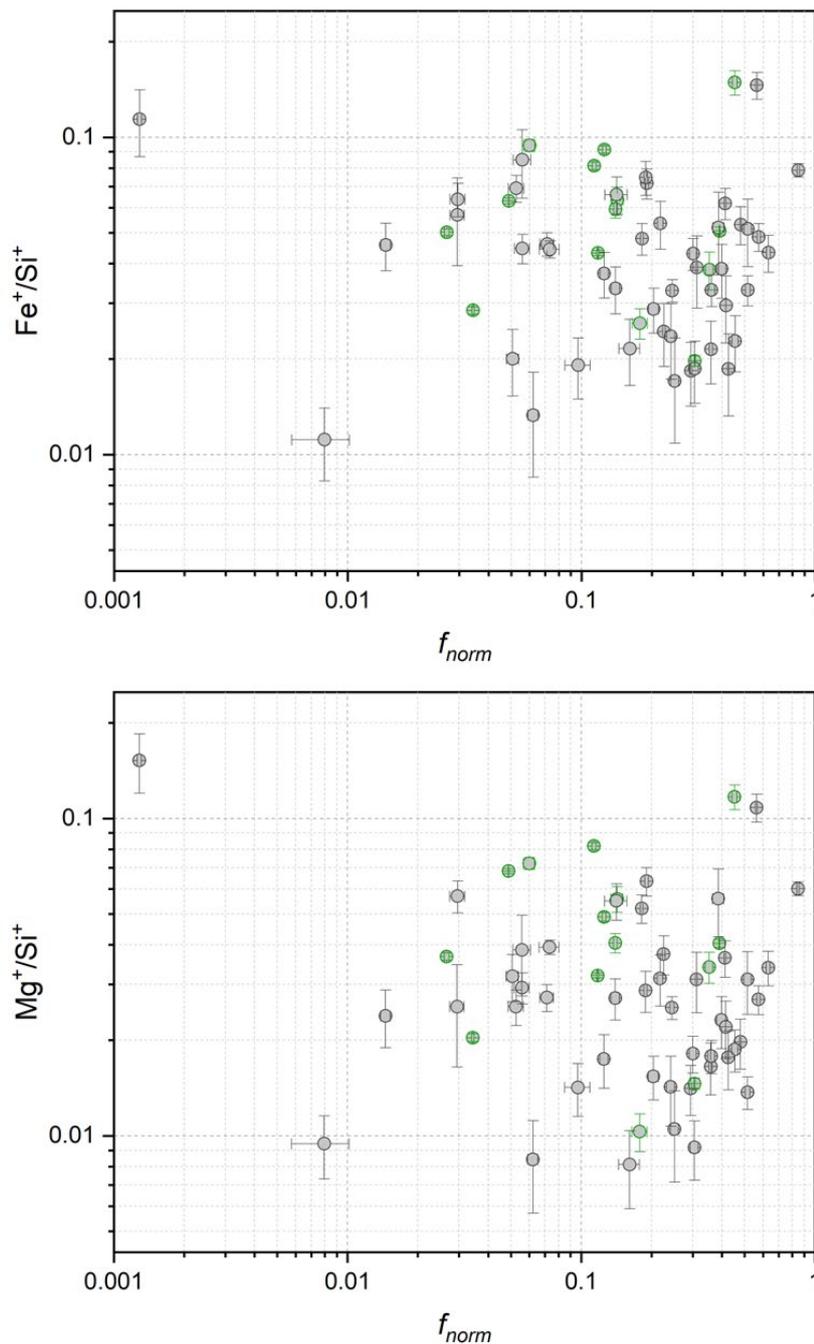


Figure 3.9 – Rapports ioniques  $\text{Fe}^+/\text{Si}^+$  (panneau supérieur) et  $\text{Mg}^+/\text{Si}^+$  (panneau inférieur) des 59 analyses cométaires tracés en fonction du facteur de normalisation ( $f_{norm}$ ) associé à chaque analyse. Les points verts correspondent aux 14 analyses du sous-ensemble.



Concernant la distribution des particules dans le plan de projection, les résultats de l'ACP2 sont également similaires à ceux de l'ACP1. L'ACP2 décrit juste plus précisément la composition des 14 analyses cométaires, en montrant par exemple que Bonin, en plus d'être plus riche en  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , est la particule la plus riche en  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  et  $\text{Al}^+$ . Il est donc intéressant de comparer les spectres des particules situées proches des 3 pôles majeurs. La Figure 3.10 présente l'intensité des 11 ions considérés dans les spectres moyens des analyses des particules : Blat, Bonin et Bregan(3). Les ions présentant le nombre de coups le plus élevé sont différents selon l'analyse étudiée. Les spectres de Blat et Bonin sont dominés par l'ion  $\text{H}^+$  tandis que celui de Bregan(3) est dominé par  $\text{Si}^+$ . Sur la Figure 3.9, on constate bien que les intensités de  $\text{H}^+$  et  $\text{C}^+$  sont corrélées dans les trois particules. Le spectre de Bonin est celui présentant la plus forte intensité pour les ions  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  et  $\text{Al}^+$ . Dans les Figure 3.6 et 3.8, présentant les résultats des ACP1 et ACP2 respectivement, Bonin est en effet proche des vecteurs relatifs à ces ions. Enfin, le spectre de Bregan(3), qui est situé à proximité du vecteur associé à  $\text{Si}^+$  dans les figures ACP, présente l'intensité de  $\text{Si}^+$  la plus élevée. Cette représentation simplifiée des spectres de trois particules, représentatives des trois pôles principaux (i, ii, iii), supporte l'interprétation des 2 deux analyses en composantes principales.

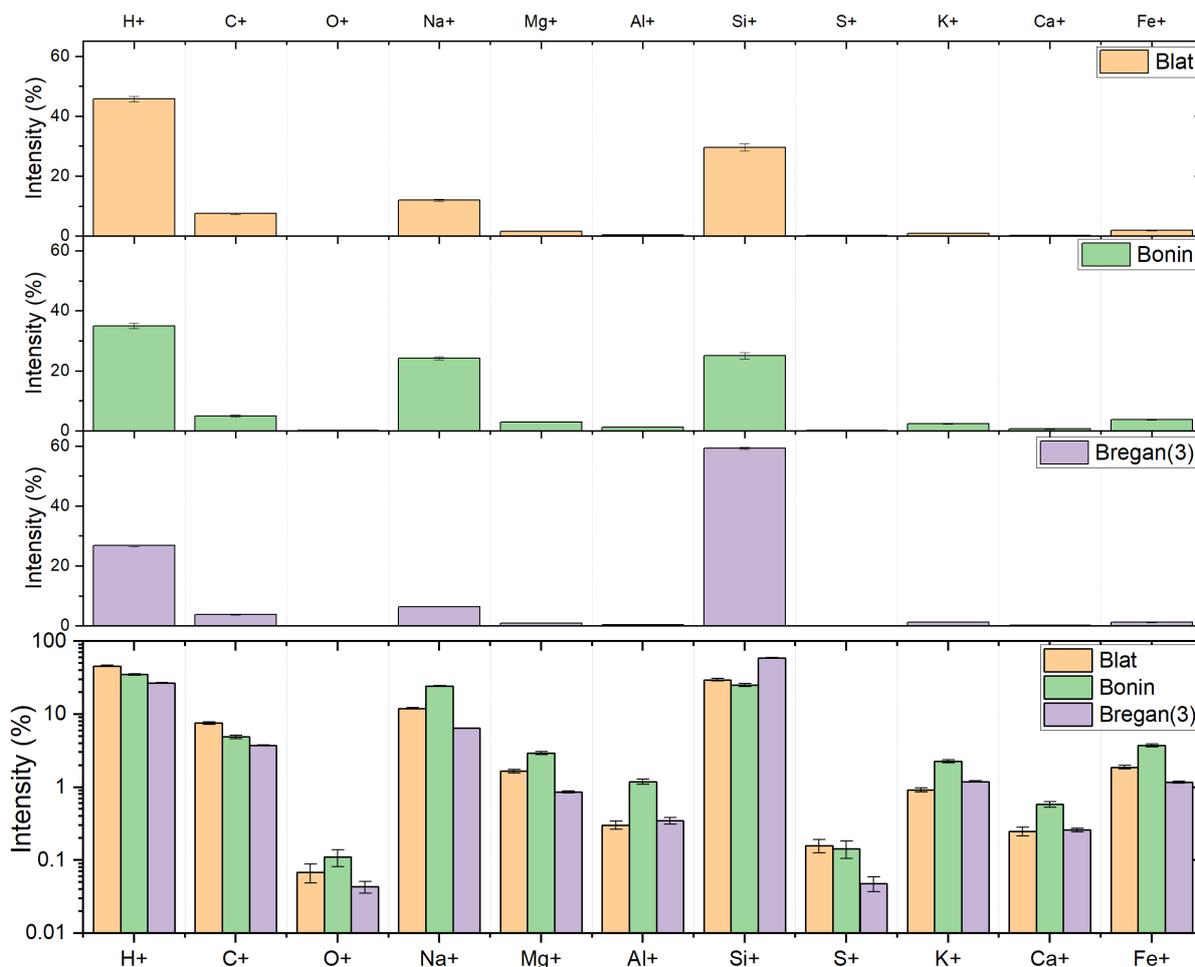


Figure 3.10 – Intensités des 11 ions considérées dans les spectres des particules Blat, Bonin et Bregan (3). Ces intensités sont exprimées en pourcentage. Les trois panneaux supérieurs, en échelle linéaire, représentent l'intensité des 11 ions considérés dans les spectres de Blat en orange, Bonin en vert et Bregan (3) en violet. Le panneau inférieur compare l'intensité de chacun des 11 ions pour ces trois spectres, en échelle logarithmique. Les barres d'erreur présentent l'incertitude à  $1\sigma$ .

Cette première étude sur l'intensité de 11 ions élémentaires dans les spectres des 59 analyses considérées montre l'existence d'une variabilité de la composition élémentaire des surfaces des différentes particules de poussière considérées. Cette variabilité concerne l'ensemble des ions 11 considérées et les résultats de l'analyse en composante principale suggère la présence d'un continuum de composition élémentaire entre les surfaces des différentes particules. Ces dernières pourraient être composées de trois phases distinctes : deux phases minérales (riche ou pauvre en silicium) et une phase organique.

### 3.1.2 Composition de la subsurface des particules

En fin de mission, l'instrument COSIMA analysa quelques particules cométaires après une étape de pulvérisation préalable (ou « sputtering »). L'objectif de cette étape est d'éliminer la contamination de surface, mais elle pulvérise aussi les premières monocouches des particules. Cette étape permet ainsi une étude stratifiée des particules cométaires. L'étude présentée ci-après portera sur l'analyse de 8 particules, analysées avant et après pulvérisation. Ces 8 particules ont été analysées à une unique position, avant et après pulvérisation. Par la suite, les analyses effectuées avant pulvérisation seront nommées « analyses pré-pulvérisation », et les analyses effectuées après pulvérisation « analyses post-pulvérisation ». Dans cette partie, je présente l'évolution du signal des particules analysées avant et après pulvérisation et l'évolution des rapports ioniques relatifs à une même particule.

#### 3.1.2.1 Signature spectrale de la composition de subsurface des particules cométaires

J'ai sélectionné les spectres de 8 particules pour lesquelles des analyses pré et post-pulvérisation ont été effectuées en appliquant la méthode présentée §2.3.3. La liste des particules ainsi que les analyses associées à chacune d'entre elles sont présentées dans le Tableau 3.3. Avant pulvérisation, une seule analyse a été réalisée pour toutes les particules. Après pulvérisation, le nombre d'analyse est variable (voir Tableau 3.3).

Tableau 3.3 – Liste des analyses des 8 particules ayant été analysées avant et après pulvérisation. Au total, 8 analyses ont été effectuées avant pulvérisation, et 12 après. (A) signifie « après ». (A1) correspond à la première analyse, (A2) à la deuxième analyse et (A3) à la troisième analyse effectuée après pulvérisation, chronologiquement.

<b>Cible</b>	<b>Avant pulvérisation</b>	<b>Après pulvérisation</b>
<b>1C3</b>	Charlotte	Charlotte(A1) Charlotte(A2)
<b>1C3</b>	Cartsen	Cartsen(A1) Cartsen(A2) Cartsen(A3)
<b>1C3</b>	Julia	Julia(A1) Julia(A2)
<b>1C3</b>	Lou	Lou(A)
<b>2D1</b>	Robert	Robert(A)
<b>2D1</b>	Stephan	Stephan(A)
<b>2D1</b>	Filipe	Filipe(A)
<b>2D1</b>	Andrea	Andrea(A)

Pour ces 8 particules, le spectre moyen de chaque analyse a été calculé. Ces spectres sont présentés en Annexe G.

Pour faciliter leur comparaison, les Figure 3.11 et Figure 3.12 présentent les spectres moyens de l'ensemble des spectres acquis sur les 8 particules cométaires analysées avant et après l'étape de pulvérisation, respectivement. Comme on peut s'y attendre, la moyenne des spectres acquis avant pulvérisation (voir Figure 3.11) présente les mêmes caractéristiques que le spectre moyen des particules discutées jusqu'à présent (voir par exemple Günter(1) Figure 3.1 et les autres particules présentées en Annexes D et G). Le spectre est dominé par les ions  $\text{Si}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{C}^+$ , si on exclut les pics du PDMS à  $m/z = 73.05$  et de l'indium à  $m/z = 114.90$ . Comme dans les spectres des 59 analyses, les ions  $\text{Al}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$  présentent ici aussi un faible rapport signal/bruit, et leurs intensités sont bien inférieures à celles de l'ion organique présent à la même masse unitaire. L'intensité de l'ion  $\text{In}^+$ , bien qu'extrinsèque à la composition des particules, est un bon indicateur pour estimer la quantité d'ions primaires intégrée à la matière cométaire. Ici, l'intensité de cet ion est inférieure à celles des ions élémentaires majeurs  $\text{H}^+$  et  $\text{Si}^+$ , tout comme dans les spectres des 59 analyses.

En revanche, le spectre moyen des analyses réalisées sur les particules après pulvérisation (voir Figure 3.12) présente des caractéristiques totalement différentes de celui acquis avant pulvérisation (voir Figure 3.11). Dans ce spectre, l'ion ayant la plus forte intensité est celui des ions primaires  $\text{In}^+$  à  $m/z = 114.90$ . L'intensité élevée de ces ions indique que l'étape de pulvérisation des particules a été efficace. En effet, les ions  $^{115}\text{In}^+$  ont été implantés dans les particules durant l'étape de pulvérisation. Après les ions  $^{115}\text{In}^+$ , les ions présentant une forte intensité sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ , suivis de  $\text{Fe}^+$ . Comparativement au spectre moyen pré-pulvérisation, l'intensité des ions  $\text{Si}^+$ ,  $\text{H}^+$  a drastiquement chuté, tout comme celle des ions  $\text{C}^+$ . D'ailleurs, le motif des ions  $\text{C}_x\text{H}_y^+$  a lui aussi changé ; l'intensité de l'ion  $\text{CH}_3^+$  est plus élevée que celle des ions  $\text{C}^+$ . Les ions  $\text{Al}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$  présentent désormais un rapport signal/bruit plus élevé que dans le spectre pré-pulvérisation. Le rapport d'intensité entre ces 3 ions et les ions organiques présents aux mêmes masses unitaires est aussi plus élevé dans ce spectre post-pulvérisation que dans le spectre pré-pulvérisation.

Les ions  $\text{O}^+$  et  $\text{S}^+$  présentent un signal/bruit très faible dans les spectres pré et post-pulvérisation (même en sommant la totalité de spectres), et n'ont donc pas été étudiés dans cette partie.

Les spectres acquis après l'étape de pulvérisation sont donc très différents de ceux acquis avant cette étape. Sachant que l'étape de pulvérisation modifie peu les RSFs (voir §2.4.2), il est probable que cette différence de signal soit due à une modification de la structure de l'échantillon ou que la composition de surface des particules soit chimiquement différente de celle de la subsurface. Afin d'interpréter davantage l'évolution de la composition chimique des particules cométaires après l'étape de pulvérisation, l'étude des rapports ioniques de ces 8 particules a été effectuée et est présentée dans la partie suivante.

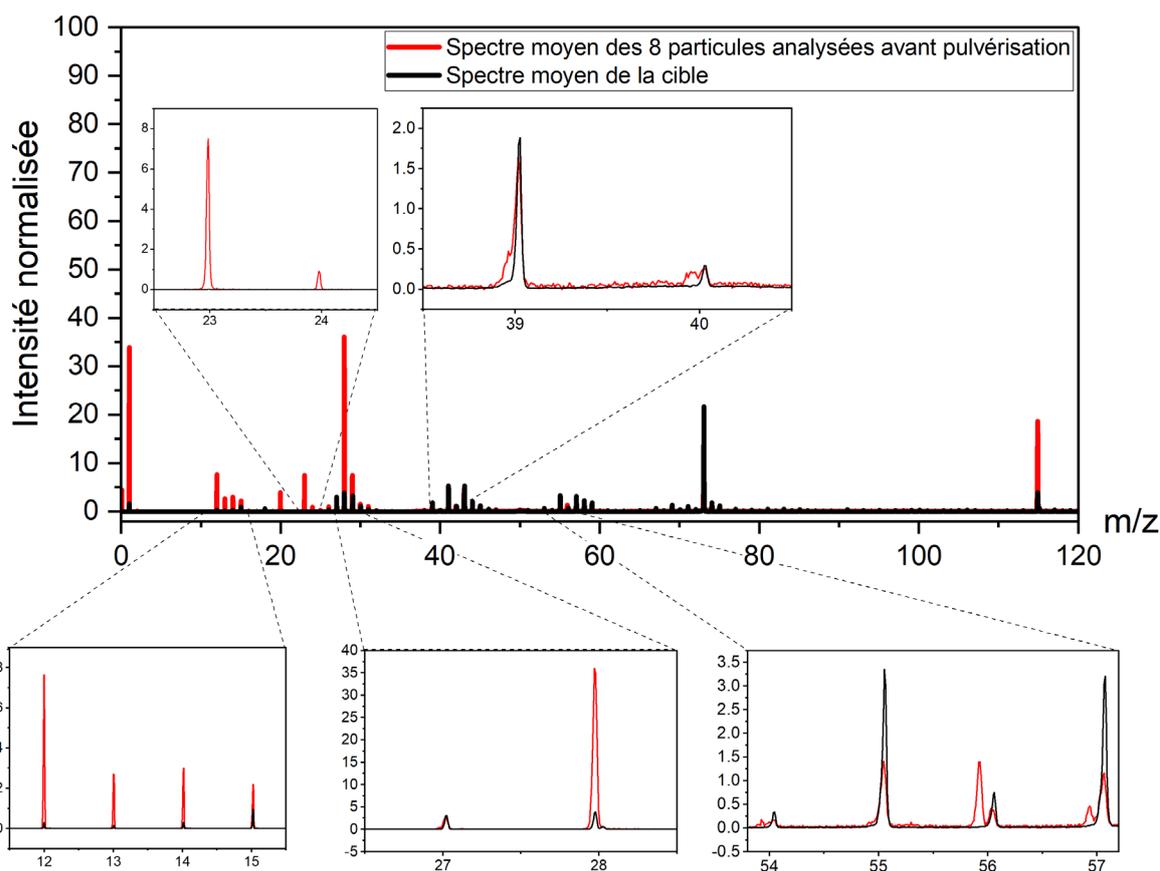


Figure 3.11 – Superposition du spectre de masse moyen des 8 particules analysées avant pulvérisation (en rouge) et du spectre de masse moyen des cibles 1C3 et 2D1 avant pulvérisation (en noir). Le spectre moyen acquis sur les particules a été normalisé à un temps d'intégration équivalent à 2 min 30 correspondant à 225 000 coups. L'intensité du spectre cible moyen est normalisée à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen acquis sur les particules. Pour certaines masses caractéristiques, un agrandissement du spectre a été effectué afin de mieux distinguer les pics se trouvant à une même masse unitaire.

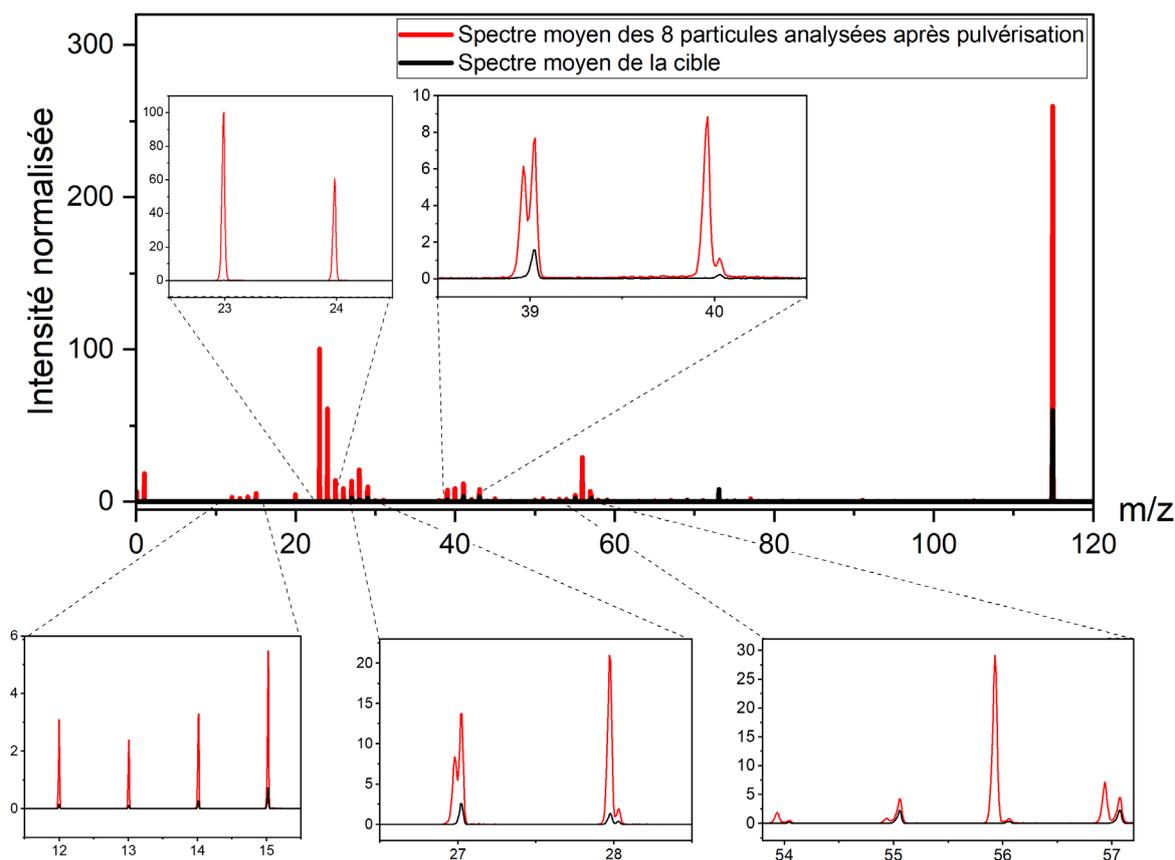


Figure 3.12 – Superposition du spectre de masse moyen des 8 particules analysées après pulvérisation (en rouge) et du spectre de masse moyen des cibles 1C3 et 2D1 avant pulvérisation (en noir). Le spectre moyen acquis sur les particules a été normalisé à un temps d'intégration équivalent à 2 min 30 correspondant à 225 000 coups. L'intensité du spectre cible moyen est normalisée à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen acquis sur les particules. Pour certaines masses caractéristiques, un agrandissement du spectre a été effectué afin de mieux distinguer les pics se trouvant à une même masse unitaire.

### 3.1.2.2 Effet de la pulvérisation sur la variabilité des rapports ioniques

La comparaison des rapports ioniques  $X^+/Si^+$  avant et après pulvérisation présentée en Figure 3.13, a pour objectif d'estimer les changements potentiels de composition élémentaire entre surface et la subsurface des particules. Trois observations majeures ont été relevées :

- $H^+/Si^+$  et  $C^+/Si^+$  restent globalement identiques dans les spectres pré et post-pulvérisation (voir Figure 3.13a) et b)). Seules les particules Filipe, Robert et Stephan présentent des différences significatives, témoignant d'une diminution d'intensité de ces deux ions dans les spectres, par rapport à  $Si^+$ .
- $Na^+/Si^+$  et  $K^+/Si^+$  présente presque la même valeur avant et après pulvérisation sur les particules Andréa et Filipe. Néanmoins, pour les autres particules ces rapports sont 10 à 100 plus élevées après la pulvérisation (voir Figure 3.13c) et f)). .
- les rapports  $Mg^+/Si^+$ ,  $Al^+/Si^+$ ,  $Ca^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  présentent **tous** une forte augmentation, comprise entre un facteur 2 et 100 (Figure 3.13d), e), g) et h)), après la pulvérisation.

Étant donné que la valeur des RSFs varient peu avant et après pulvérisation (voir §2.4.2 le Tableau 2.7 et le Tableau 2.8), ces observations sur les rapports ioniques suggèrent que les rapports élémentaires  $H/Si$  et  $C/Si$  seraient similaires à la surface et en subsurface des particules cométaires, tandis que les rapports élémentaires par rapport à  $Si$  des autres éléments considérés augmenteraient de manière notable de la surface à la subsurface des particules.

Pour aller plus loin, il est pertinent de s'intéresser aux rapports ioniques suivant une même évolution avant et après pulvérisation, tels que  $H^+/Si^+$  avec  $C^+/Si^+$ ,  $Na^+/Si^+$  avec  $K^+/Si^+$ , ou encore  $Mg^+/Si^+$ ,  $Al^+/Si^+$ ,  $Ca^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  conjointement. Par la suite, nous nous intéressons à l'évolution conjointe des rapports ioniques  $Fe^+/Si^+$  et  $Mg^+/Si^+$ , trois éléments lourds parmi les plus abondants dans l'univers.

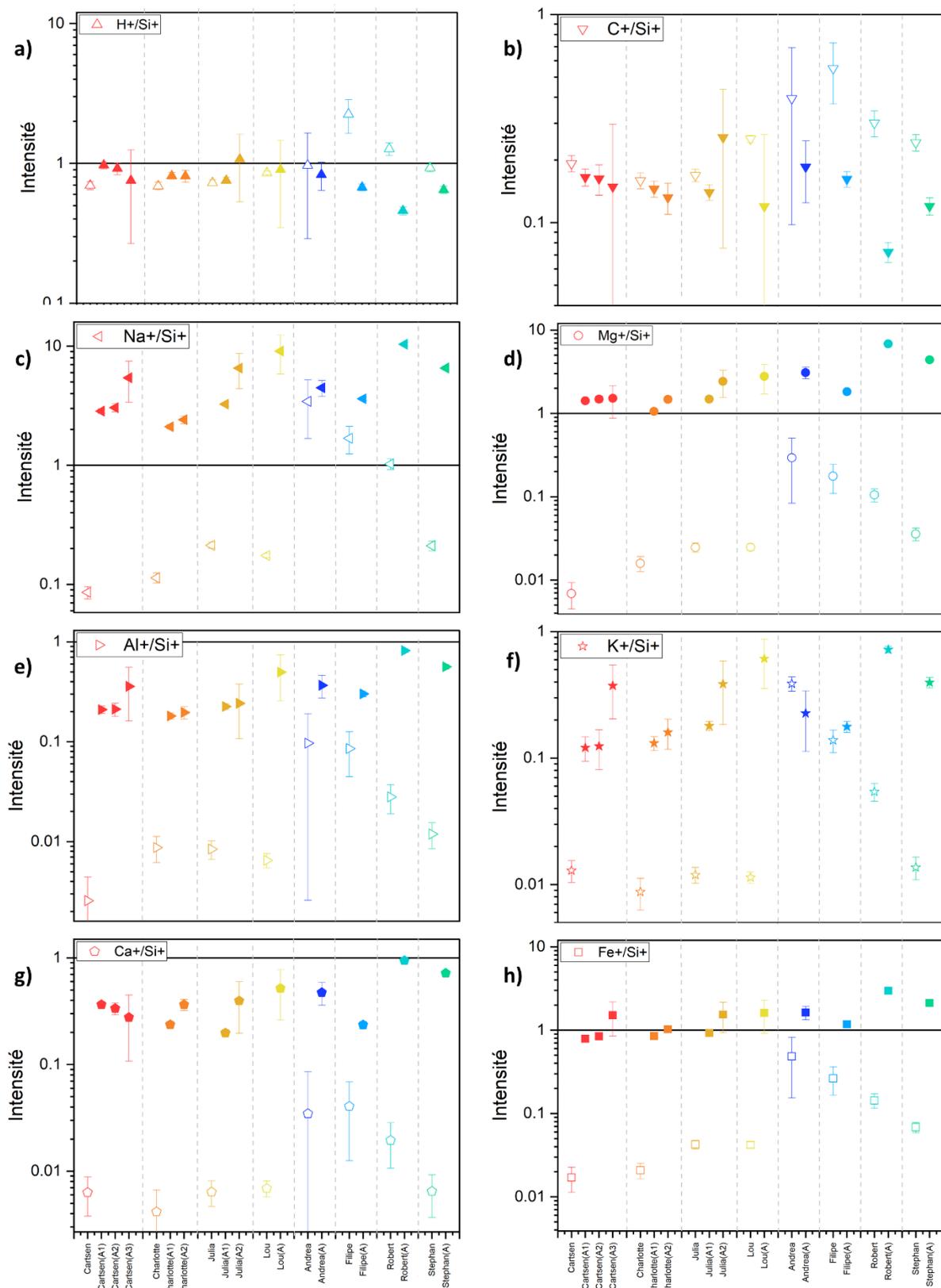


Figure 3.13 – Comparaison des rapports ioniques  $X^+/Si^+$  avant et après pulvérisation pour chacune des 8 particules cométaires (avec  $X = H, C, Na, Mg, Al, K, Ca$  et  $Fe$ ). À chaque particule est assignée une couleur. Les symboles creux et pleins correspondent respectivement aux analyses des particules effectuées avant et après pulvérisation.

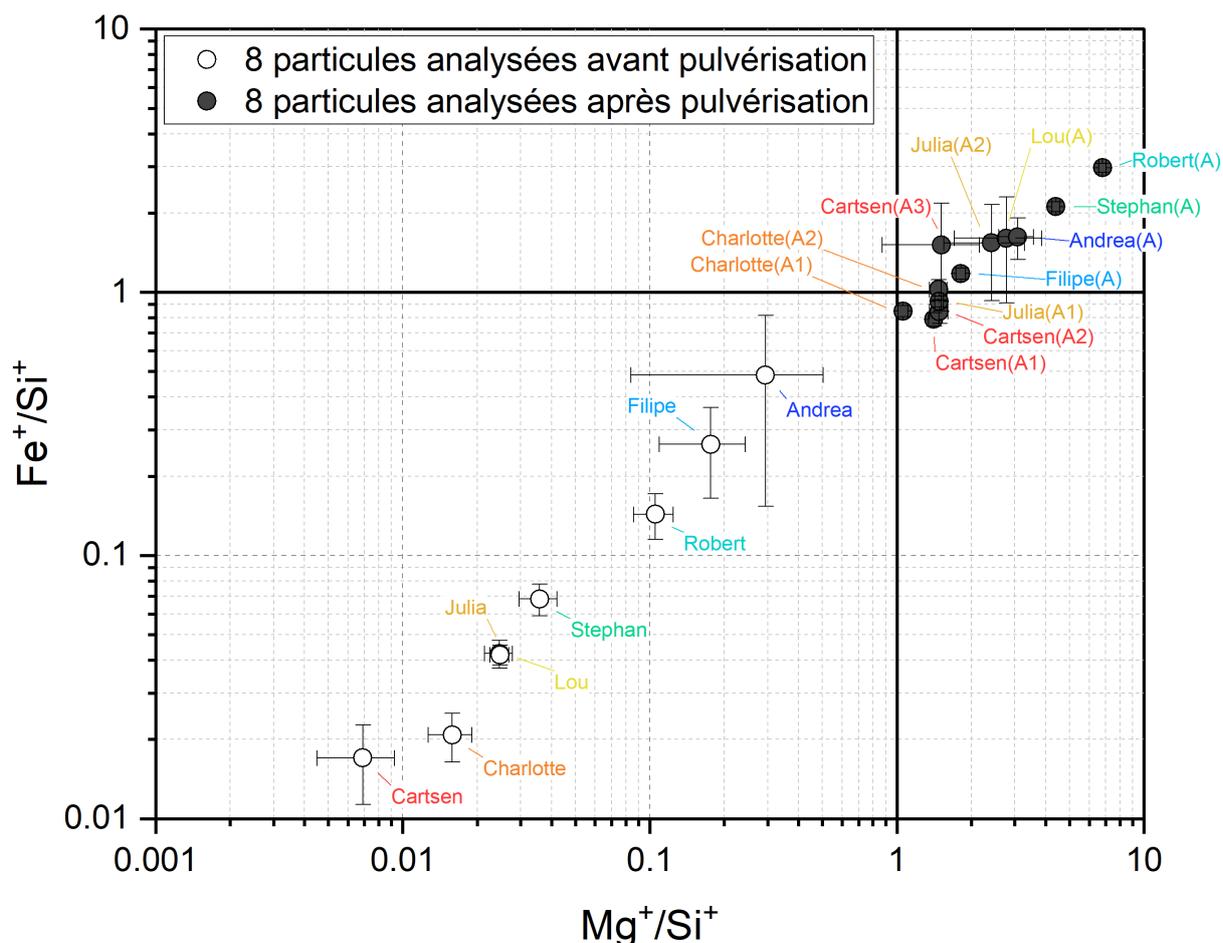


Figure 3.14 – Rapport ionique  $Fe^+/Si^+$  en fonction de  $Mg^+/Si^+$  des 8 particules analysées avant et après pulvérisation, soit 8 analyses pré-pulvérisation et 12 analyses post-pulvérisation. Chaque particule est associée à une couleur donnée. Les points creux et pleins représentent respectivement les analyses pré et post-pulvérisation. Pour certaines particules, plusieurs analyses après pulvérisation ont été effectuées. (A1) signifie « première analyse après pulvérisation », (A2) : « deuxième analyse après pulvérisation » et (A3) : « troisième analyse après pulvérisation ». Certaines particules ont été analysées une seule fois après pulvérisation, elles sont notées (A).

La Figure 3.14 présente le rapport  $Fe^+/Si^+$  en fonction de  $Mg^+/Si^+$  pour les 8 particules analysées pré et post-pulvérisation. Tout comme dans la Figure 3.13, l'augmentation systématique de ces deux rapports ioniques pour l'ensemble des 8 particules analysées après pulvérisation est constatée. Il semblerait y avoir une tendance à cette augmentation ; les particules ayant les rapports  $X^+/Si^+$  les plus faibles avant pulvérisation, ont aussi les rapports les plus faibles après pulvérisation. Pour les particules ayant été analysées plusieurs fois après pulvérisation (Carsten, Charlotte et Julia), il est également intéressant de noter que la seconde (ou troisième) analyse effectuée après pulvérisation présente, presque à chaque fois, des rapports ioniques  $Mg^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  plus élevés que les précédentes. On remarque aussi que la dispersion des valeurs de ces rapports ioniques est plus grande dans les spectres acquis avant pulvérisation que dans les spectres post-pulvérisation.

Les ions dont les rapports ioniques ont un même comportement avant et après (voir Figure 3.13) ont également été tracés les uns par rapport aux autres (voir Annexe L). Ces figures mettent en exergue que l'ion  $H^+$  est corrélé à  $C^+$ , que  $Na^+$  est corrélé à  $K^+$  et que  $Ca^+$ ,  $Al^+$ ,  $Mg^+$  et  $Fe^+$  sont tous

les quatre corrélés entre eux. Ces corrélations démontrent que certains éléments ont tendance à se comporter de la même manière dans tous les spectres cométaire. Ceci peut être interprété comme l'agencement de ces éléments dans une même phase, composant les particules cométaires.

D'un point de vue plus global, les spectres réalisés avant et après pulvérisation présentent de nombreuses différences. En pratique, la majorité des rapports ioniques  $X^+/Si^+$  augmente après la pulvérisation. Ces observations suggèrent l'existence d'un gradient de composition dans les particules cométaires en fonction de la « profondeur » d'analyse.

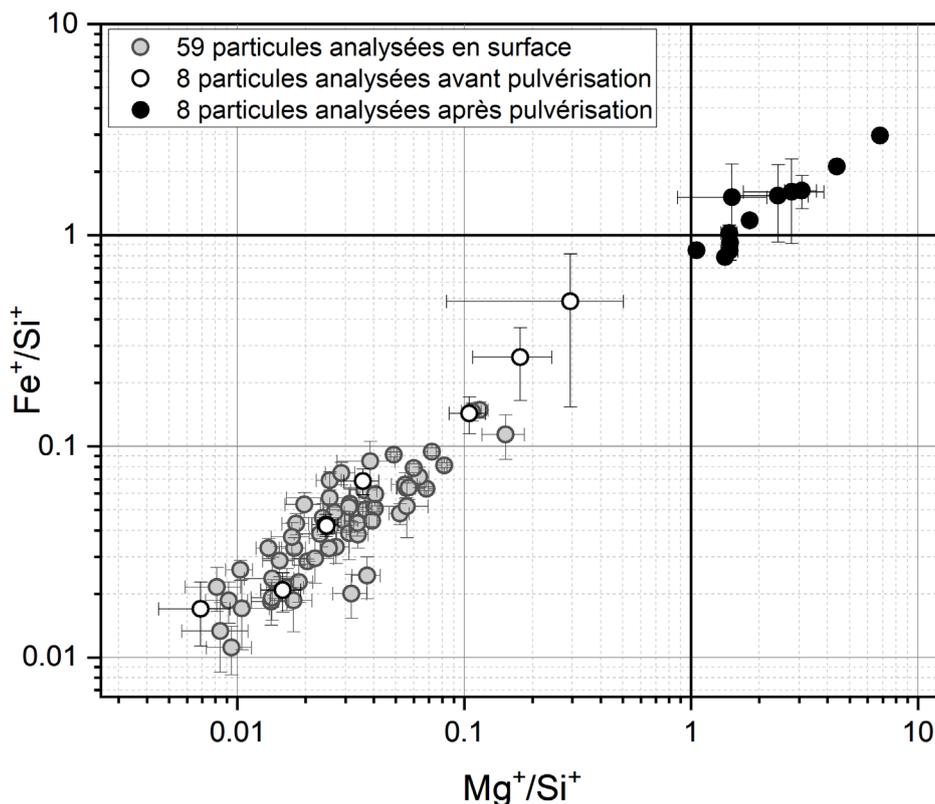


Figure 3.15 – Rapport ionique  $Fe^+/Si^+$  en fonction de  $Mg^+/Si^+$  des 59 analyses et des 8 particules analysées avant et après pulvérisation. Chaque ensemble de d'analyses de particules est associée à une couleur. Les points gris sont les 59 analyses de particules analysées en surface. Les points creux représentent les 8 particules analysées pré-pulvérisation (donc elles aussi en surface). Les points pleins représentent les 8 particules analysées post-pulvérisation (soit 12 analyses). Pour certaines particules, plusieurs analyses post-pulvérisation ont été effectuées.

La Figure 3.15 présente le rapport ionique  $Fe^+/Si^+$  en fonction de  $Mg^+/Si^+$  pour l'ensemble des analyses quantitatives discutées dans ce chapitre. Sur ce graphique, nous remarquons que les 59 analyses et les 8 particules analysées avant pulvérisation présentent, des distributions de valeurs toutes significativement différentes de la distribution des analyses post-pulvérisation. Les valeurs des rapports ioniques  $Mg^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  sont toujours inférieures à 1 en qui concerne les 59 analyses sans pulvérisation impliquée et les 8 analyses pré-pulvérisation. Les 12 analyses post-pulvérisation présentent quant à elles des rapports ioniques  $Mg^+/Si^+$  toujours supérieurs à 1, et rapports ioniques  $Fe^+/Si^+$  très proches ou supérieurs à 1. Cette différence met en avant le fait qu'avant ou sans pulvérisation, l'intensité des ions  $Si^+$  domine celle des ions  $Mg^+$  et  $Fe^+$  dans les spectres, tandis qu'après pulvérisation, c'est généralement l'inverse qui est observé (voir Figure 3.1, Figure 3.11, Figure 3.12, et Annexe G). Remarquons tout de même que deux analyses pré-

pulvérisation (Filipe et Andréa, voir Figure 3.13 pour les noms) présentent des valeurs significativement supérieures à l'ensemble des 59 analyses. Ces deux particules ayant été sélectionnées par la méthode optimisée de sélection (voir §2.3.3), il est possible que cette dernière ait un impact non négligeable sur les distribution des valeurs de ces deux particules. Dans tous les cas, ces deux analyses présentent tout de même des rapports ioniques  $Mg^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  significativement inférieurs à ceux des analyses post-pulvérisation.

Le spectre moyen et les rapports ioniques associés aux ions élémentaires d'intérêt des 59 et 8 analyses pré-pulvérisation présentent de fortes similitudes. Ces 67 analyses semblent donc constituer un seul et même ensemble, caractéristique de la composition de la surface des particules. Une comparaison plus détaillée de ces deux ensembles (59 et 8 analyses) viendra supporter l'hypothèse que ces analyses constituent un même ensemble (voir §3.1.2.2 et §3.2.2.1). Les 12 analyses post-pulvérisation réalisées sur les 8 particules différentes constituent un second ensemble caractéristique cette fois de la composition de subsurface des particules cométaires.

L'ensemble de ces spectres, ainsi que les différences entre les spectres réalisés avant et après pulvérisation soulève les questions suivantes :

- Quelle est la composition élémentaire de la surface et de la subsurface des particules cométaires ?
- Si la surface et la subsurface présentent des compositions élémentaires différentes, quel(s) processus pourrai(en)t engendrer ce gradient de composition ?
- Existe-t-il des matériaux ou objets astrophysiques présentant des compositions élémentaires analogues à celles des particules cométaires ?
- Qu'est-ce que la composition élémentaire des particules cométaires indique sur l'origine du matériau contenu dans le noyau de la comète 67P/C-G ?

L'étude présentée jusqu'à présent repose uniquement sur l'intensité relative des ions élémentaires, et ne permet pas de répondre à ces questions. Il est maintenant nécessaire de quantifier l'abondance élémentaire des 11 ions élémentaires d'intérêts.

Cette quantification est présentée dans la partie suivante. L'abondance des éléments Mg, Fe et Si fera l'objet d'une discussion approfondie afin de contraindre le choix des facteurs de calibration. L'abondance de ces éléments dans les particules cométaires sera comparée à celle d'autres objets astrophysiques, tels que les IDPs, les GEMS, les chondrites de type CI ou encore le Soleil. L'objectif étant de contraindre et de comprendre comment s'insère la composition des particules cométaires de 67P dans un contexte astrophysique.

### 3.2 Composition élémentaire des particules de 67P et recherche d'analogues extraterrestres

Dans un premier, je me suis concentrée sur l'étude comparative des rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si, trois des éléments lourds les plus abondants dans l'univers. Du fait de leur abondance, ces éléments sont quantifiés avec précision dans les objets cosmiques. Cette première approche facilite dans un premier temps la comparaison entre la variabilité de composition (de surface et de subsurface) des particules cométaires avec celle d'autres objets du Système Solaire. Dans un deuxième temps, l'ensemble des autres éléments quantifiés dans les particules de 67P, et présentés dans ce manuscrit, seront comparés à ces mêmes objets. Enfin, dans un troisième temps, les compositions moyennes de surface et de subsurface des particules cométaires seront comparées à la composition d'autres comètes.

#### 3.2.1 Étude de la variabilité de deux rapports élémentaires : Mg/Si et Fe/Si

Dans le chapitre 2, nous avons vu que nous avons parfois à notre disposition plusieurs valeurs notablement différentes de RSFs (Relative Sensitivity Factors ou facteur de calibration) pour un même couple d'élément. L'existence de ces différentes valeurs pour un même RSFs engendre des difficultés pour quantifier les éléments présents dans les particules cométaires analysées par COSIMA. Dans cette partie nous exposons les différences qu'engendre l'application des deux types de facteurs de calibrations (RSF issus de COSIMA XM et RSF issus de COSIMA RM). L'ensemble des valeurs disponibles pour les différents RSFs a été présenté dans le Tableau 2.7 et le Tableau 2.8. Le Tableau 3.4 présente un résumé des valeurs disponibles.

Tableau 3.4 – Récapitulatif des facteurs de calibrations RSF disponibles, estimés à partir des échantillons de références issus de COSIMA XM ou de COSIMA RM. ✓ signifie disponible. ✗ signifie indisponible.

RSF (X/Si)	Type d'analyse	RSF RM	RSF XM
RSF (Mg/Si) et RSF (Fe/Si)	<i>pré-pulvérisation</i>	✓	✓
	<i>post-pulvérisation</i>	✓	✗
RSF (Ca/Si), RSF (O/Si)	<i>pré-pulvérisation</i>	✓	✓
	<i>post-pulvérisation</i>	✗	✗
Autres RSF (X/Si)	<i>pré-pulvérisation</i>	✓	✗
	<i>post-pulvérisation</i>	✗	✗

Les RSFs pour lesquels deux valeurs différentes sont disponibles sont ceux permettant de quantifier les rapports élémentaires Mg/Si, Fe/Si et Ca/Si (O/Si étant mis à part, étant donné qu'il n'est finalement pas traité dans ce manuscrit). Ces 3 RSFs ont été mesurés sans étape préalable de pulvérisation. Les valeurs mesurées avec l'instrument « COSIMA RM » (en laboratoire) sont 9, 2 et 8 fois plus élevées que celles issues de l'instrument « COSIMA XM » (dans Rosetta) pour les rapports Mg/Si, Ca/Si et Fe/Si, respectivement (voir Tableau 2.7). De plus, pour les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si, nous disposons aussi de RSFs mesurés après pulvérisation sur COSIMA RM. Les RSFs mesurés grâce à l'étude d'échantillons de référence avec l'instrument COSIMA RM avant et après pulvérisation ne varient que de 35% au maximum (voir Tableau 2.7).

L'olivine de San Carlos présente à bord du XM n'a pas été analysée après pulvérisation sur COSIMA XM. Les RSFs mesurés à partir des spectres de l'olivine de San Carlos, présente à bord du XM, ne sont a priori applicables qu'aux analyses avant pulvérisation. Cependant, au vu de la similitude entre les RSFs mesurés grâce à l'instrument COSIMA RM avant et après pulvérisation, nous faisons l'hypothèse que les RSFs, permettant de calculer les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si, mesurés avant pulvérisation grâce à l'instrument XM peuvent être appliqués aux analyses après pulvérisation.

Les valeurs des RSFs estimées à partir des instruments « COSIMA RM » et « COSIMA XM » étant significativement différentes, il m'a paru important et nécessaire de mesurer la différence de rapport élémentaire engendrée par l'application de ces deux facteurs, sans faire de choix a priori entre ces valeurs.

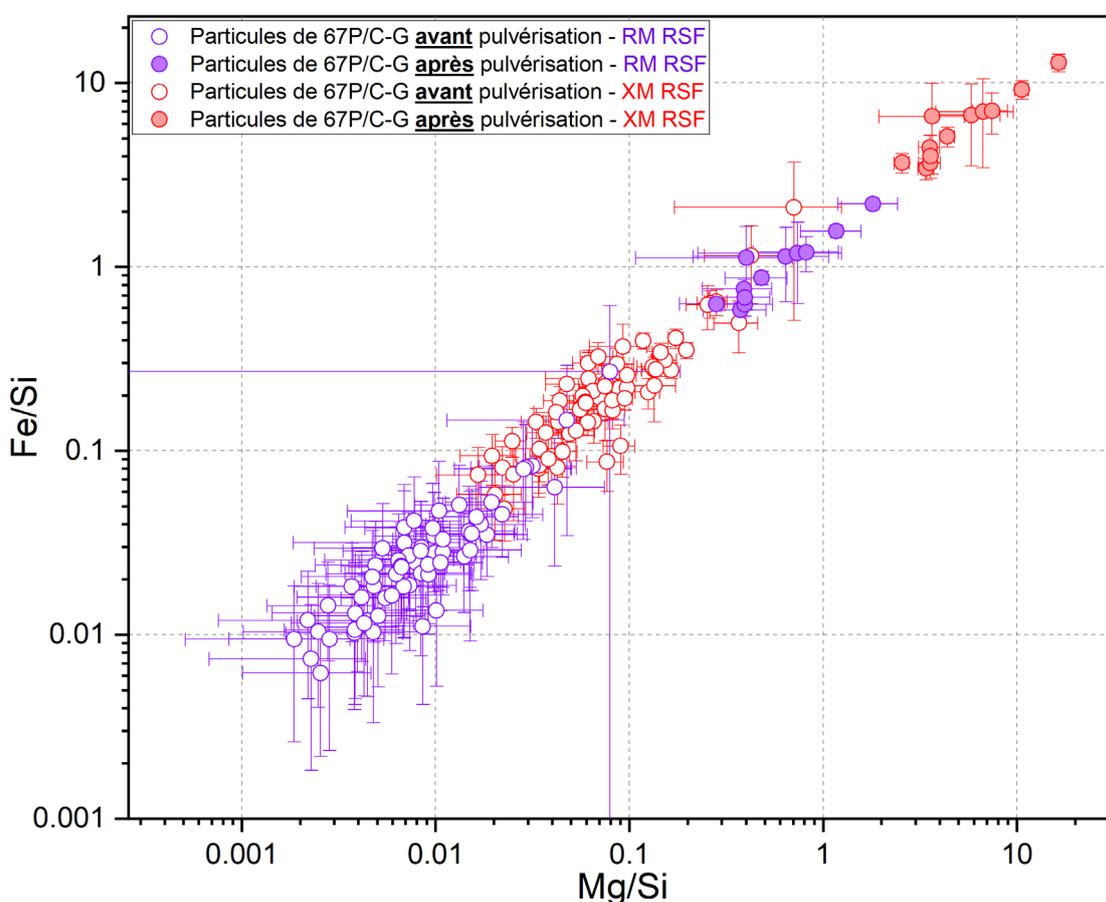


Figure 3.16 – Rapport élémentaire Fe/Si en fonction de Mg/Si des 59 analyses et des 8 particules analysées avant et après pulvérisation. Les points creux représentent les 67 analyses pré-pulvérisation (59+8 analyses). Les points colorés représentent les 12 analyses post-pulvérisation. Les points rouges (creux et pleins) correspondent aux rapports élémentaires calculés à partir des facteurs de calibrations issus de COSIMA XM. Les points violets (creux et pleins) correspondent aux rapports élémentaires calculés à partir des facteurs de calibrations issus de COSIMA RM.

La Figure 3.16 présente le rapport élémentaire Fe/Si en fonction de Mg/Si pour l'ensemble des analyses considérées avant et après pulvérisation. Ces rapports élémentaires ont été calculés avec les deux jeux de RSFs différents, ceux issus du COSIMA RM et ceux provenant du COSIMA XM, afin de comparer et discuter les résultats.

Comme nous avons déjà pu le constater pour les rapports ioniques (voir Figure 3.5 et Figure 3.15), les rapports élémentaires Fe/Si et Mg/Si sont fortement corrélés. Le rapport entre les RSFs avant pulvérisation issus du RM et XM étant d'environ 9 pour Mg/Si, on retrouve ce même facteur entre les abondances élémentaires calculées avec deux valeurs de RSFs. Ce constat est également valable pour le rapport Fe/Si. Ceci met en exergue l'importance du choix du RSF pour quantifier les données, car celui-ci changera considérablement l'interprétation finale.

Par ailleurs, quel que soit le facteur de calibration appliqué, les rapports élémentaires mesurés avant pulvérisation sont significativement différents de ceux mesurés après l'étape de pulvérisation. Cette observation montre que la composition élémentaire de la surface des particules est différente de celle de la subsurface.

### 3.2.1.1 Quantification élémentaire : Choix du facteur de calibration

Les deux instruments COSIMA (RM instrument de référence au sol, et XM instrument de vol embarqué dans la sonde Rosetta) fournissent des facteurs de calibrations, et donc des rapports élémentaires, significativement différents. Nous avons cependant été amené à privilégier une valeur pour les raisons exposées ci-dessous.

Tout d'abord, nous avons cherché à estimer la robustesse associée aux différentes valeurs de facteur de calibration. Les facteurs de calibrations issus de l'instrument COSIMA de référence (RM), utilisables pour des analyses pré-pulvérisation, ont été mesurés sur des échantillons de nature et de composition différentes (Krüger et al., 2015). Les incertitudes sur ces facteurs prennent donc en compte des effets de matrice liés aux différentes propriétés physico-chimiques caractérisant chaque échantillon. De plus, des facteurs de calibrations spécifiques aux analyses post-pulvérisation ont été calculés, sur la base de trois échantillons de référence (voir §2.4.2). Même si ce nombre est relativement faible, il constitue, à ce jour, l'intégralité des échantillons de référence ayant été soumis à une pulvérisation.

Inversement, les facteurs de calibration calculés sur l'instrument COSIMA de vol (XM) ont été mesurés sur un unique échantillon, une olivine de San Carlos, qui a été intégrée sur l'une des cibles de l'instrument, avant le lancement de la sonde en 2004. Une mesure sur un seul échantillon sous-évalue alors nécessairement les effets de matrice, ce qui peut engendrer des biais d'interprétation. De plus, sur cet instrument, aucun échantillon de référence n'a été analysé post-pulvérisation. Pour quantifier les éléments après pulvérisation, nous avons utilisé les facteurs de calibration pré-pulvérisation en nous appuyant sur le constat que, sur l'instrument RM, les RSF ne varient pas significativement avant et après pulvérisation.

Sur la base de ces critères méthodologiques, il me semble que les RSFs issus du COSIMA RM soient plus robustes que ceux issus du COSIMA XM.

D'autre part, en s'appuyant sur les quantifications obtenues par l'application des facteurs de calibrations issus de COSIMA XM, on remarque que les rapports Mg/Si et Fe/Si des analyses post-pulvérisation présentent des valeurs comprises entre 3 et 15 difficilement interprétables. En effet, dans le cas extrême de silicates purs très riches en Fe et Mg, tels que la fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) ou la forstérite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si seraient tout au plus égaux à 2. Par ailleurs, les études faisant mention de silicates riches en Mg et en Fe font davantage référence à des silicates ayant une composition mixte tels que  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ , avec  $x \in [0; 1]$ , (Demyk et al., 2017a; Demyk et al., 2017b), dont les rapports élémentaires X/Si n'excèdent pas 1. Aucune

interprétation minéralogique vraisemblable n'a été trouvée pour interpréter les valeurs élevées des rapports Mg/Si et Fe/Si, que présentent les analyses post-pulvérisation quantifiées à partir des RSFs du XM. On remarque aussi (voir §3.2) que ces valeurs sont notablement plus élevées que celles mesurées dans la photosphère solaire, les chondrites de type CI, les CP-IDPs et les particules de la comète 1P/Halley.

Les valeurs des rapports Mg/Si et Fe/Si des analyses post-pulvérisation, calculées en utilisant les RSFs issus de COSIMA RM, sont comprises entre 0.2 et 3. Même si ces valeurs présentent une dispersion relativement élevée, elles sont relativement proches de ce qui pourrait être attendu d'une phase minérale majoritairement constituée de silicates. D'autre part, ces valeurs sont relativement proches de celles mesurées dans la photosphère solaire, les chondrites du type CI, les CP-IDPs, et les particules de la comète 1P/Halley. À l'inverse des rapports élémentaires issus des facteurs de calibration provenant des analyses de COSIMA XM, les valeurs calculées à partir des RSFs provenant de COSIMA RM semblent donc être interprétables, d'un point de vue astrophysique et minéralogique. D'autre part, un travail important sur des échantillons de référence a été mené avec le COSIMA RM, il existe des RSFs pour tous les couples d'éléments discutés dans ce travail. Dans le cas de l'instrument COSIMA XM, il n'existe que 3 RSFs pour les rapports Mg/Si, Fe/Si et Ca/Si, et nous devrions présenter des résultats basés sur une sélection de RSFs provenant de deux calibrations différentes, ce qui n'est pas forcément satisfaisant. Nous allons donc privilégier les mesures issues d'un jeu d'échantillon diversifié et maîtrisé en laboratoire, qui nous permet de nous livrer à des interprétations cohérentes, plutôt que de faire reposer notre travail sur un échantillon unique, qui semble conduire à un jeu de valeurs extrêmes, nous semblant douteux dans le contexte astrophysique de nos analyses.

Il faut souligner ici que l'article de référence concernant la composition élémentaire des particules cométaires ([Bardyn et al., 2017](#)) utilisait au contraire les RSFs issus de l'olivine unique du COSIMA XM. Ce choix avait été justifié car les RSFs issus du COSIMA RM conduisaient aux valeurs extrêmement faibles des rapports Mg/Si et Fe/Si, dont nous discuterons plus tard, mais qui n'avaient à l'époque pas pu être interprétées et semblaient invraisemblables (les données après pulvérisation n'avaient pas encore été exploitées). Désormais, comme nous le verrons plus tard, nous proposons une interprétation à ces très faibles valeurs des rapports Mg/Si et Fe/Si, et mettons ainsi en cohérence l'utilisation d'un RSF mesuré de façon fiable et un scénario astrophysique réaliste.

Dans la partie suivante, les rapports élémentaires des particules cométaires seront comparées à ceux de différents objets (photosphère solaire, chondrites de type CI, IDPs et particules de poussières de 1P/Halley et 81P/Wild2), afin de les interpréter dans un contexte astrophysique plus large. Les résultats obtenus à partir des deux valeurs de RSF (XM et RM) ont été comparées à ces objets, cependant nous avons choisi de ne présenter que les abondances calculées à partir des facteurs de calibrations issus de COSIMA RM, au vu des arguments présentés ci-dessus. Les autres comparaisons sont tout de même explicitées en Annexe M.

### 3.2.1.2 Comparaison avec le Soleil, les Chondrite de type CI et la comète 1P/Halley

Pour les éléments non volatils, les chondrites de type CI présentent une composition très proche de la composition de la photosphère solaire (Lodders, 2021). La composition des particules de la comète 1P/Halley est également très proche de celle du Soleil (Jessberger et al., 1988). Les rapports élémentaires présentés précédemment ont donc d'abord été comparés à ceux de ces objets. La Figure 3.17 compare les rapports Mg/Si et Fe/Si des particules cométaires de 67P/C-G aux rapports solaire et chondritique, et à ceux des particules de poussières de la comète 1P/Halley.

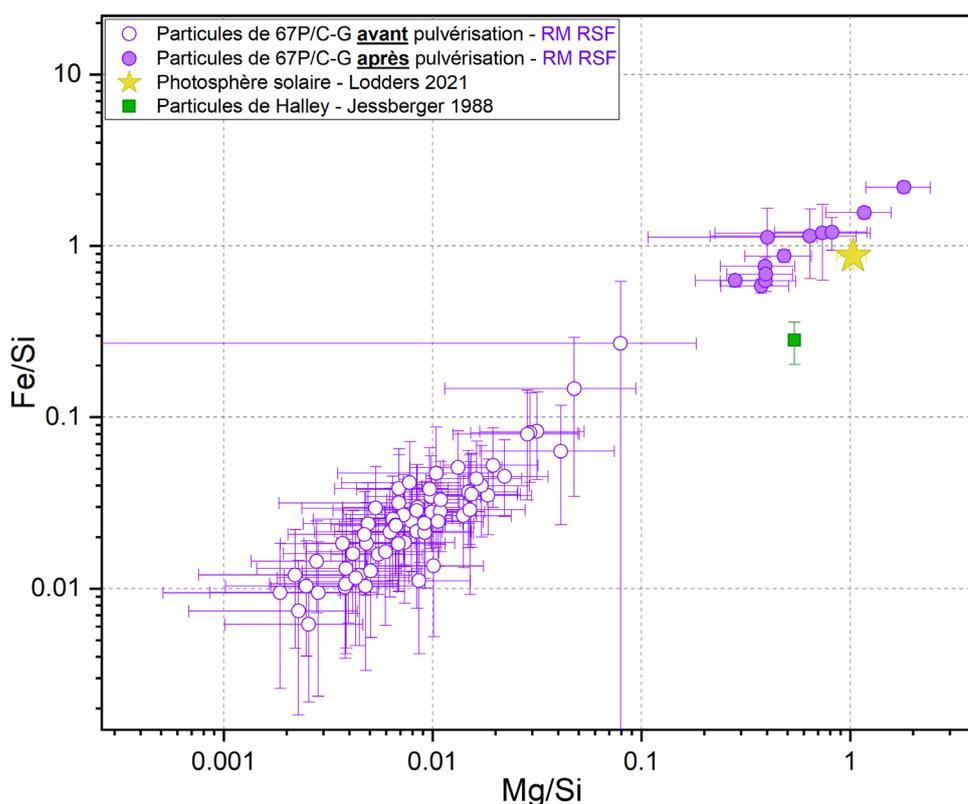


Figure 3.17 – Rapport élémentaire Fe/Si en fonction de Mg/Si des particules cométaires, comparés à ceux du Soleil et de la comète 1P/Halley. Les points violets creux représentent les 67 analyses de surface. Les points violets pleins représentent les 12 analyses de subsurface des particules cométaires de 67P/C-G. Le carré vert correspond à la comète 1P/Halley (Jessberger et al., 1988). L'étoile jaune correspond au Soleil (Lodders, 2021).

Les 67 analyses de surface des particules de poussières de 67P présentent, de la même manière que dans l'étude des rapports ioniques, une très grande variabilité. Les rapports Mg/Si s'étendent sur deux ordres de grandeurs ( $\sim 0,002$  à  $0,08$ ), autant que les rapports Fe/Si ( $\sim 0,006$  à  $0,3$ ). La variabilité des rapports élémentaires des analyses de subsurface est bien moins importante. Les rapports ioniques Mg/Si sont, environ, compris entre 0,1 et 2, et les rapports Fe/Si sont compris entre 0,6 et 2.

La composition élémentaire de la surface et de la subsurface des particules cométaires présentent la même variabilité que les rapports ioniques considérés. Non seulement pour Mg/Si et Fe/Si, mais aussi pour les autres éléments (voir §3.2.2.1).

Les rapports Fe/Si et Mg/Si sont identiques dans la photosphère solaire et les chondrites de type CI et sont très proche de 1 (Lodders, 2021). La comète 1P/Halley présente des rapports Mg/Si et Fe/Si d'environ 0.5 et 0.3, respectivement (Jessberger et al., 1988). Les 67 analyses de la surface des particules de 67P/C-G présentent toutes des rapports Mg/Si et Fe/Si très inférieurs à 1 et donc très différents de ceux mesurés dans le Soleil, les chondrites de type CI et les particules de 1P/Halley (voir Figure 3.16). Cependant, les rapports Mg/Si et Fe/Si des analyses de subsurface présentent des valeurs relativement proches des valeurs solaire et chondritique.

Les comètes étant considérées comme des objets n'ayant que très peu évolués depuis leur formation, il est attendu qu'elles aient une composition élémentaire proche de celle du Soleil. Les résultats concernant les analyses de subsurface vont dans ce sens. Les très faibles valeurs de rapports Mg/Si et Fe/Si seront discutés plus tard.

### 3.2.1.3 Comparaison entre les particules de 67P et les poussières interplanétaires poreuses (et chondritiques)

Certaines particules de poussières interplanétaires (IDPs) collectées dans la stratosphère terrestre présentent un intérêt tout particulier dans le cas de notre étude. Les IDPs sont classées selon leur composition chimique et leurs signatures isotopiques atypiques (Flynn et al., 1993; Keller et al., 2000; Thomas et al., 1993). Il a été proposé que les particules de poussières interplanétaires ayant une structure poreuse et une composition chondritique (CP-IDPs) aient une origine cométaire (Brownlee et al., 1995; Ishii et al., 2008). Les CP-IDPs ont une composition hétérogène, incluant des phases aussi bien organiques qu'inorganiques, à l'échelle individuelle. Cela dit, elles présentent une composition moyenne toujours proche de celle des chondrites de type CI (Rietmeijer, 1994). Les CP-IDPs sont parmi les matériaux extraterrestres les plus primitifs pour lesquels l'étude en laboratoire est possible.

La Figure 3.18 permet de comparer les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si dans les particules de 67P et des IDPs. Les données concernant les IDPs proviennent de Keller et al. (2004); Schramm et al. (1989); Thomas et al. (1993) qui n'utilisent pas toujours les mêmes critères de classification pour définir les différents types d'IDPs. Par exemple, Schramm et al. (1989) parlent de « micrométéorites » bien que les particules analysées aient bien été collectées dans la stratosphère. Dans cet article, j'ai sélectionné les 91 IDPs qui présentaient une structure poreuses, les autres pouvant présenter une composition élémentaire différente de celle des chondrites. Thomas et al. (1993) traitent quant à eux de la composition élémentaire de 19 IDPs qui sont toutes anhydres et chondritiques et dont la structure est poreuse. Enfin, Keller et al. (2004) ont mesuré la composition élémentaire de 5 IDPs, qui sont explicitement qualifiées de CP-IDPs (chondritiques et poreuses). J'ai donc considéré l'ensemble des 19 particules présentées dans Thomas et al. (1993), et les 5 CP-IDPs, qualifiées comme telles dans Keller et al. (2004).

Sur la Figure 3.18, les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si des particules cométaires de 67P sont comparés à ceux des IDPs décrites ci-dessus. Le panneau (a) représente l'intégralité des données de composition des IDPs tirées des 3 articles mentionnés précédemment, tandis que, le panneau (b) exclu les IDPs qui ne sont, explicitement, ni anhydres ni chondritiques, c'est-à-dire celles analysées par Schramm et al. (1989). Les rapports élémentaires des particules cométaires analysées avant pulvérisation (c'est-à-dire de la surface) sont très largement inférieurs à ceux mesurés dans les IDPs.

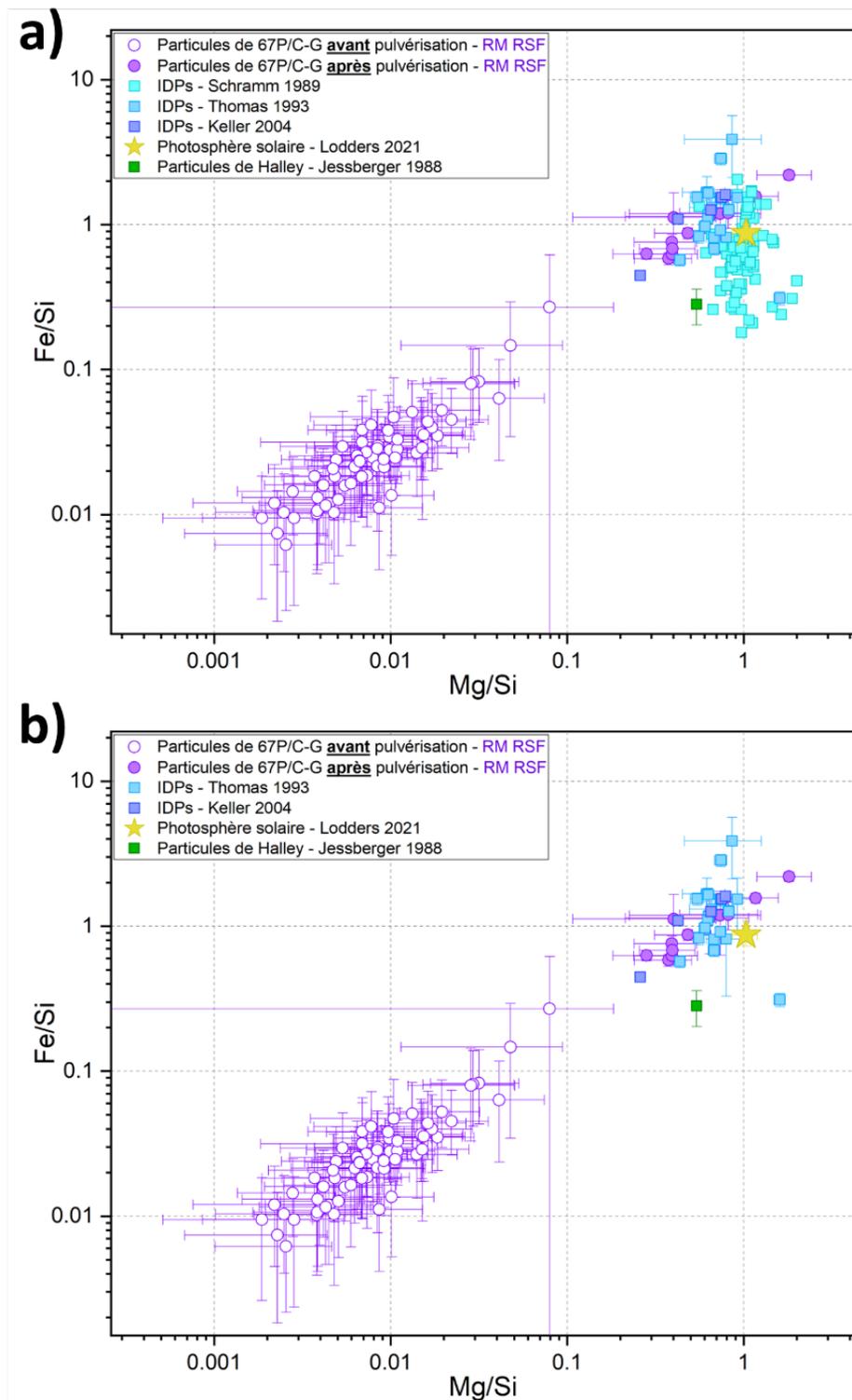


Figure 3.18 – Rapport élémentaire Fe/Si en fonction de Mg/Si des particules cométaires comparés à ceux d'IDPs. Les points violets creux représentent les 67 analyses de surface. Les points violets pleins représentent et les 12 analyses de subsurface. Le carré vert correspond à la comète 1P/Halley (Jessberger et al., 1988). L'étoile jaune correspond au Soleil (Lodders, 2021). Les carrés bleus correspondent aux IDPs. Les trois déclinaisons de bleu différencient les sources ; bleu clair pour les 91 IDPs poreuses analysées par (Schramm et al., 1989) ; bleu intermédiaire pour les 19 CP-IDPs analysées par (Thomas et al., 1993) ; bleu foncé pour les 5 CP-IDPs analysées par (Keller et al., 2004). Le panneau a) présente ces trois références. Dans le panneau b) les IDPs sélectionnées par Schramm et al. (1989) ont été exclues.

Les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si dans la subsurface des particules analysées après pulvérisation sont assez similaires à ceux observés dans l'ensemble des IDPs (voir Figure 3.18a). Néanmoins, le rapport Fe/Si des IDPs qui ne sont pas qualifiées de chondrites, c'est-à-dire celles analysées par Schramm et al. (1989) présente une plus grande variabilité de ces mêmes rapports dans les particules cométaires analysées après pulvérisation. De plus, dans la plupart de ces IDPs, le rapport Fe/Si peut être environ 5 fois plus faible que dans les particules cométaires. De nombreuses IDPs poreuses, qui ne sont pas qualifiées de chondritiques, présentent donc une composition élémentaire notablement différente de celle de la subsurface des particules cométaires analysées.

Sur la Figure 3.18b, les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si des particules cométaires sont uniquement comparés à ceux des IDPs dont la composition est chondritique (Keller et al., 2004; Thomas et al., 1993). Cette fois-ci, les rapports Mg/Si et Fe/Si de la subsurface des particules cométaires (analyses post-pulvérisation) se distribuent de la même manière que ceux des IDPs chondritiques. La composition de subsurface des particules cométaires présente donc une très forte similitude avec la composition de certaines CP-IDPs. Les rapports Fe/Si et Mg/Si mesurés à la surface des particules (analyse pré-pulvérisation) sont extrêmement faibles comparés à ceux de l'ensemble des IDPs.

#### **3.2.1.4 Comparaison entre les particules de 67P et les GEMS**

COSIMA étant un analyseur de surface, la composition de surface des particules, encore difficilement interprétable, pourrait être davantage apparentée à la composition de composants précis, plutôt qu'à une composition moyenne. Dans cette partie, les compositions de surface et de subsurface des particules cométaires ont été comparées aux composants principaux des IDPs ; les GEMS (pour Glass with Embedded Metal and Sulfides). Les GEMS, sont des structures inorganiques abondantes dans les IDPs. Les GEMS présentent des rapports S/Si, Mg/Si, Ca/Si et Fe/Si plus faibles que ceux mesurés dans la photosphère solaire et les chondrites de type CI (Dai and Bradley, 2005). Ils ont donc été envisagés en tant qu'analogues des analyses de surface des particules de 67P (analyses pré-pulvérisation). La Figure 3.19 compare les rapports Fe/Si et Mg/Si à la surface et à la subsurface des particules de 67P, avec ceux de GEMS mesurés dans des IDPs. J'ai considéré la composition élémentaire de 47 GEMS provenant de 2 IDPs analysées par Messenger et al. (2015), celle de 6 GEMS provenant des 3 IDPs, mesurée par Bradley et al. (2022) ainsi que la composition moyenne de 239 GEMS issus de 9 IDPs déterminée par Keller and Messenger (2011).

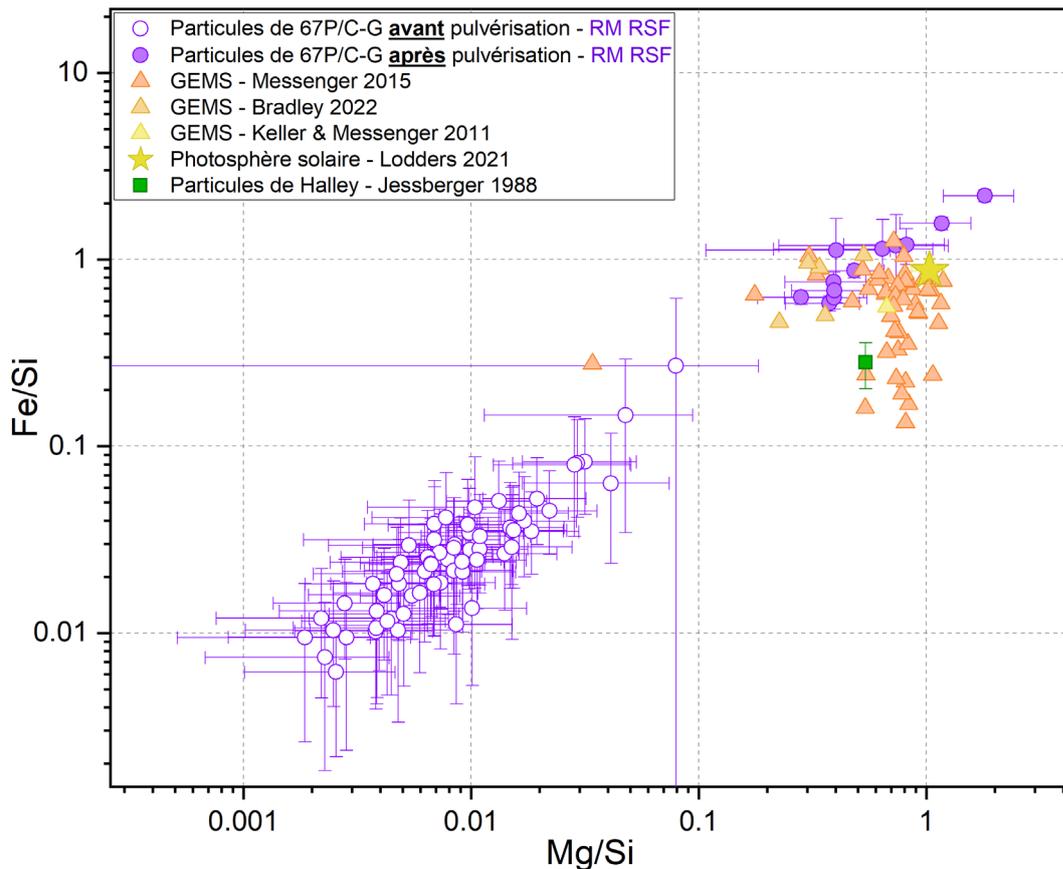


Figure 3.19 – Rapport élémentaire Fe/Si en fonction de Mg/Si des particules cométaires, comparés à ceux de GEMS. Les points violets creux représentent les 67 analyses de surface. Les points violets pleins représentent et les 12 analyses de subsurface. Le carré vert correspond à la comète 1P/Halley (Jessberger et al., 1988). L'étoile jaune correspond au Soleil (Lodders, 2021). Les triangles orangés correspondent aux GEMS. Les trois déclinaisons de orange/jaune différencient les sources ; orange foncé pour les 47 GEMS (Messenger et al., 2015) ; orange clair pour les 6 GEMS (Bradley et al., 2022) ; jaune pour la composition moyenne des 239 GEMS (Keller and Messenger, 2011).

Sur la Figure 3.19, la plupart des GEMS présentent des rapports Fe/Si et Mg/Si plus faibles que les valeurs solaires et chondritiques. Cependant l'appauvrissement de Mg et Fe par rapport au Si dans les GEMS n'est pas comparable avec ce qui est observé à la surface des particules cométaires. Au contraire, certains GEMS possède une composition davantage similaire au matériau de subsurface des particules de 67P.

La différence de composition élémentaire entre la surface et la subsurface des particules de 67P ne peut donc pas être expliquée par une présence abondante de GEMS à la surface. Cependant, cette étude met en évidence la similitude de composition entre les IDPs, certains GEMS et la subsurface des particules cométaires. Toutefois, à ce stade, aucun échantillon dont la composition élémentaire présenterait des similitudes avec celle de la surface des particules cométaires n'a encore été présenté.

### 3.2.1.5 Comparaison entre les particules de 67P et les « rims »: une enveloppe superficielle avec une composition élémentaire particulière

La surface des objets dépourvus d'atmosphères et de champ magnétique, tels que les petits corps et les particules interplanétaires, sont soumis à de nombreux processus physico-chimiques pouvant conduire à la modification partielle ou totale du matériau initial. L'altération due à l'irradiation des surfaces par des ions ayant des énergies comprises entre 1 keV et quelques dizaines de keV nous a tout particulièrement intéressée. Ce phénomène engendre l'amorphisation des minéraux cristallins en surface (Bradley et al., 1996; Carrez et al., 2002; Demyk et al., 2001; Demyk et al., 2004; Dukes et al., 1999). En parallèle de l'amorphisation, l'irradiation éjecte préférentiellement certains cations comme  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  (Bradley et al., 1996; Carrez et al., 2002; Jäger et al., 2016; Toppani et al., 2006). La composition chimique de surface devient alors significativement différente de la composition initiale, qui subsiste sous cette couche de surface altérée. Ces structures amorphes appauvries en cations, et qui entourent sous forme d'enveloppe la particule initiale, sont appelées des « rims ». Dans le Système Solaire, ces « rims » sont retrouvées dans plusieurs types d'objets. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés aux rims présentes dans des échantillons lunaires (Keller and McKay, 1997), des échantillons issus de l'astéroïde Itokawa (Noguchi et al., 2014) et dans certaines IDPs (Bradley, 1994).

Parmi ces échantillons naturels, nous avons uniquement sélectionnés les rims identifiées autour de minéraux silicatés tels que des pyroxènes ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ), des olivines ( $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ ), des augites  $(\text{Si,Al})_2\text{O}_6(\text{Ca,Mg,Fe,Ti,Al})_2$ , ou encore autour de phases vitreuses dans lesquelles sont incrustés des métaux (appelés GEM par (Bradley, 1994)). Les silicates vraisemblablement les minéraux les plus abondants dans les comètes (Crovisier et al., 1997; Hanner and Bradley, 2005; Hanner and Zolensky, 2010; Hanner, 1999; Hanner and Bradley, 2004; Hanner et al., 1994a). C'est pourquoi nous avons focalisé notre étude sur les rims formées sur ces minéraux et exclut les rims formées autour de grains constitués de minéraux qui sont vraisemblablement présents dans les comètes qu'en très faible abondance. Pour ce qui est des échantillons d'Itokawa, nous avons uniquement sélectionné les données relatives aux mesures effectuées à une distance de 10 nm de la surface des rims, qui correspondent aux mesures les plus proches de la surface possible. L'ensemble des échantillons sélectionnés sont présentés dans le Tableau 3.5.

Les rapports élémentaires dans les particules cométaires et dans les rims que nous avons sélectionnées sont comparés sur la Figure 3.20. La composition des rims est très variable. En effet, les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si dans les rims varient entre 0.02 et 1. Une telle amplitude de variation est comparable avec les mesures de composition à la surface des particules cométaires et, pour un nombre très restreint d'entre elles, certaines mesures en subsurface. Quasiment toutes les rims présentent des rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si plus faibles que la photosphère solaire et les chondrites de type CI. Cet appauvrissement peut s'approcher d'une diminution d'un facteur 100 par rapport au Soleil. Nous remarquons également que les rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si des rims suivent une corrélation positive similaire à celle qui est observé pour les particules cométaires.

### Chapitre 3: Composition des particules de poussières de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko

Tableau 3.5 – Liste et informations sur les 19 rims naturelles sélectionnées, selon la composition du minéraux parent, pour la comparaison avec la composition de surface des particules cométaires de 67P.

<i>Référence</i>	<i>Type d'objet</i>	<i>Description de l'objet par les auteurs</i>
(Bradley, 1994)	Px Aug GEM GEM	6 - Surface de la rim d'un cristal de pyroxène 10 - Rim irradiée d'un cristal d'augite 14 - Surface d'un GEM 17 - Surface d'un GEM
(Keller and McKay, 1997)	OPx CPx OPx OPx OPx OPx OPx Aug CPx OPx OPx OPx	21 - Rim riche en inclusions 26 - Rim intermédiaire 34 - Rim extérieure amorphe 69 - Rim extérieur amorphe 70 - Rim extérieure riche en inclusions Fe 118 - Rim vésiculaire 137 - Rim vésiculaire 165 - Rim riche en inclusions 179 - Rim extérieure vésiculaire 208 - Rim intermédiaire 240 - Rim intermédiaire 6167 - Rim amorphe
(Noguchi et al., 2014)	L-CaPx Ol Ol	RA-QD02-0042 (Distance du bord: 10nm) RA-QD02-0041 (Distance du bord: 10nm) RA-QD02-0033 (Distance du bord: 10nm)
<b>Notes.</b> Px = Pyroxène, Ol = Olivine, Aug = Augite, OPx = Orthopyroxène, Cpx = Clinopyroxène, L-CaPx = Pyroxène à faible teneur en Ca, et GEM = Glass with embedded metal.		

Les valeurs les plus élevées des rapport Mg/Si et Fe/Si observées dans les rims naturelles sont similaires à celles observées à la subsurface des particules. Au contraire les valeurs les plus faibles de ces rapports dans les rims naturelles correspondent à celles mesurés à la surface de certaines des particules cométaires. Les rims sont les seuls et uniques échantillons présentant à la fois des valeurs et une dispersion des rapports Fe/Si et Mg/Si similaires à ce qui est observé à la surface (et à la subsurface) des particules cométaires.

La surface des particules cométaires pourrait donc être constituée de rims, et les très faibles valeurs des rapports Fe/Si et Mg/Si mesurées à la surface des particules (comparativement à celles du Soleil, des chondrites et de CP-IDPs) seraient donc dues à une altération chimique des minéraux parents par irradiation ionique. L'éjection préférentielle et/ou la réduction des certains cations présents dans les minéraux parents sont vraisemblablement les processus principaux lors de l'irradiation ionique. Néanmoins, la surface de certaines particules cométaires présente des rapports Fe/Si et Mg/Si encore plus faibles que les rims naturelles ici étudiés.

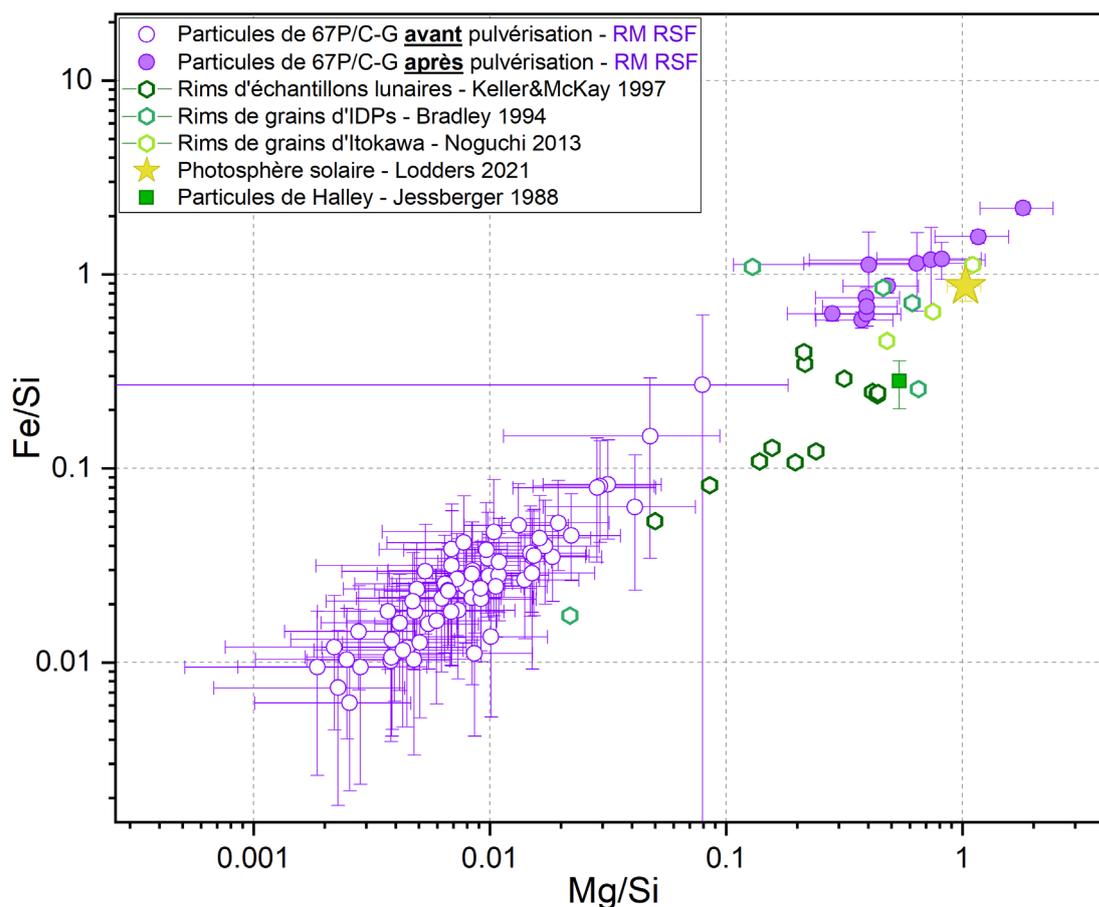


Figure 3.20 – Rapport élémentaire Fe/Si en fonction de Mg/Si des particules cométaires, comparés à ceux de rims naturelles. Les points violets creux représentent les 67 analyses de surface. Les points violets pleins représentent et les 12 analyses de subsurface. Le carré vert correspond à la comète 1P/Halley (Jessberger et al., 1988). L'étoile jaune correspond au Soleil (Lodders, 2021). Les hexagones verts et creux correspondent aux rims naturelles. Les trois déclinaisons de vert différencient les sources ; vert foncé pour les rims issues d'échantillons lunaires (Keller and McKay, 1997) ; vert intermédiaire pour les rims présentes autour de grains constituants des CP- IDPs (Bradley, 1994) ; vert clair pour les rims issues d'échantillons de l'astéroïde Itokawa (Noguchi et al., 2014).

Il est également intéressant de noter que les rims à la surface des échantillons d'Itokawa présentent des rapports élémentaires Mg/Si et Fe/Si plus élevés que ceux des rims lunaires. Autrement dit, l'appauvrissement en Mg et Fe est moindre dans les rims des échantillons d'Itokawa que dans les rims lunaires. L'un des paramètres pouvant expliquer cette différence pourrait être le temps d'exposition aux altérations spatiales. Le temps d'exposition estimé des échantillons lunaires est compris entre  $10^6$  et  $10^7$  années (Keller and Zhang, 2015), tandis que celui des particules d'Itokawa est compris entre 5 000 et 70 000 ans (Keller and Berger, 2021;

Keller et al., 2021; Matsumoto et al., 2015). Ainsi, il semblerait que plus le temps d'exposition soit long, plus le taux d'appauvrissement en Mg et Fe soit important.

### 3.2.1.6 Composition des rims et sous les rims VS composition de la surface et de la subsurface des particules cométaires

Les analyses effectuées avant et après pulvérisation ont révélé que la composition élémentaire de la surface et de la subsurface des particules cométaires sont significativement différentes. Comme nous venons de le voir, par analogie avec la formation de rims, cette différence pourrait être due à une altération chimique conduisant à l'appauvrissement du Mg et Fe. Cette altération pourrait être engendrée par des processus similaires, conduisant à la formation des rims observés dans des échantillons lunaires, d'Itokawa ou d'IDPs. Pour toutes les rims que nous avons considérées, la composition sous la surface de la rim, c'est-à-dire la composition initiale avant l'altération, a également été mesurée.

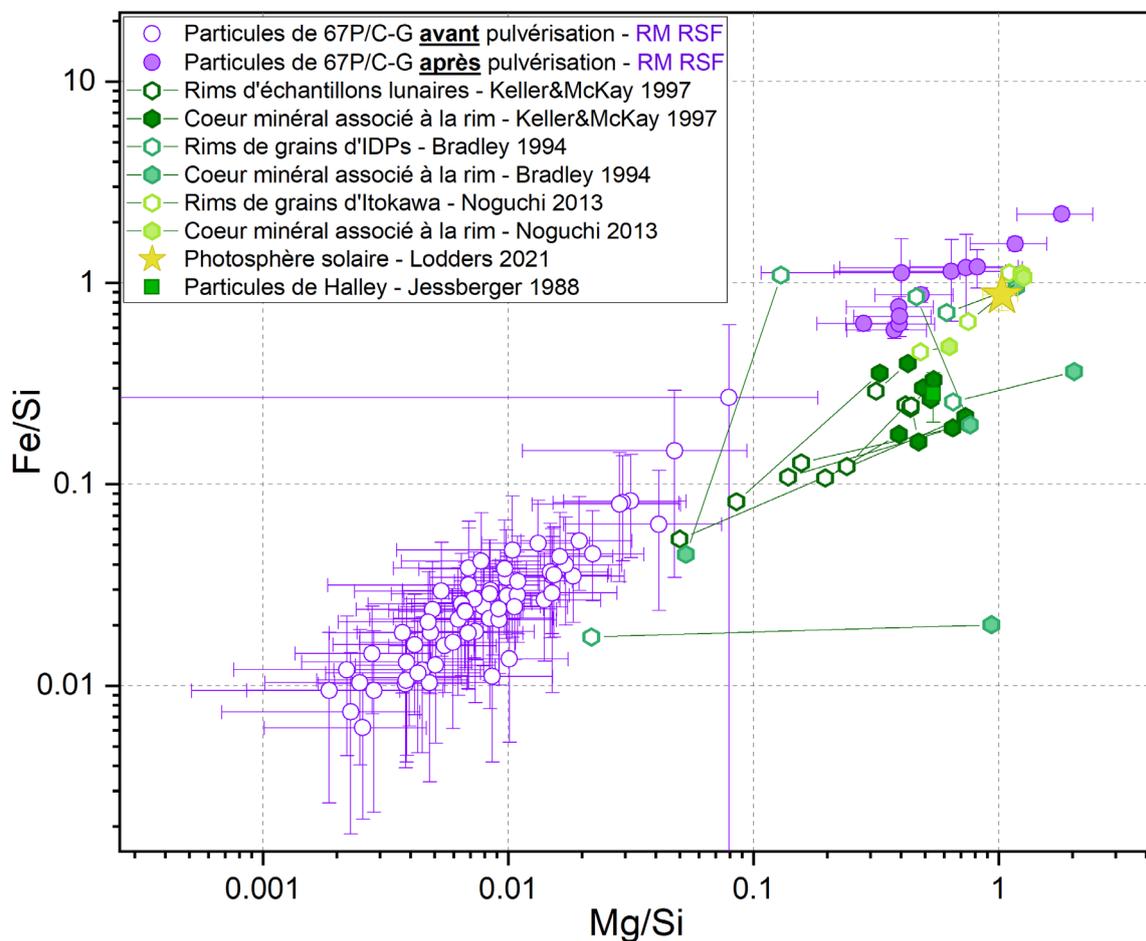


Figure 3.21 – Rapport élémentaire Fe/Si en fonction de Mg/Si des particules cométaires, comparés à ceux de rims naturelles. Les points violets creux représentent les 67 analyses de surface. Les points violets pleins représentent et les 12 analyses de subsurface. Le carré vert correspond à la comète 1P/Halley (Jessberger et al., 1988). L'étoile jaune correspond au Soleil (Lodders, 2021). Les hexagones verts et creux correspondent aux rims naturelles, et les hexagones pleins renvoient au minéral parent de la rim considérée. Les trois déclinaisons de vert différencient les sources ; vert foncé pour les rims issues d'échantillons lunaires (Keller and McKay, 1997) ; vert intermédiaire pour les rims présentes autour de grains constituants des CP- DPs (Bradley, 1994) ; vert clair pour les rims issues d'échantillons de l'astéroïde Itokawa (Noguchi et al., 2014).

Sur la Figure 3.21, les rapports Fe/Si et Mg/Si dans et sous les rims des échantillons considérés sont présentés. Sur cette même figure, on observe, pour une rim donnée, la diminution des rapports Fe/Si et Mg/Si comparé à la zone sous-jacente de la rim qui n'est pas ou peu altérée. Bien qu'il existe tout de même des exceptions, correspondant à des échantillons observés dans les CP-IDPs (Bradley, 1994), la tendance générale est un appauvrissement en Mg et Fe par rapport au minéral parent.

Notons que ces analyses rendent compte de minéraux précis, sur lesquels des rims ont été observées, qui présentent des compositions minéralogiques très différentes. Ainsi, il semblerait que la tendance de l'appauvrissement en Mg et Fe dans les rims en surface du matériau parent soit dépendante de la composition initiale du minéral parent. De plus, la taille des échantillons sur lesquels les rims se sont formées est typiquement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. En comparaison, les analyses COSIMA ont été réalisées sur une surface beaucoup plus étendue (environ  $35 \times 50 \mu\text{m}^2$ ), une surface donc bien supérieure à la taille des mesures effectuées sur les échantillons lunaires, astéroïdaux ou issus d'IDPs. Les rapports élémentaires mesurés par COSIMA doivent donc être considérés comme des moyennes sur plusieurs et différents minéraux.

### 3.2.2 Étude de la variabilité de l'ensemble des rapports élémentaires X/Si considérés

#### 3.2.2.1 Vue globale des rapports élémentaires de la surface et de la subsurface des particules cométaires

Jusqu'à présent, nous n'avons discuté que des rapports élémentaires Fe/Si et Mg/Si. Afin de comparer plus rigoureusement la composition élémentaire des particules de 67P et de différents objets astrophysiques, nous considérerons 8 rapports élémentaires : H/Si, C/Si, Na/Si, Mg/Si, Al/Si, K/Si, Ca/Si et Fe/Si. Les rapports O/Si et S/Si ne sont finalement pas étudiés en raison de leur faible rapport signal/bruit. Nous rappelons que pour calculer H/Si, C/Si, Na/Si, Al/Si, K/Si et Ca/Si, nous avons appliqué des facteurs de calibrations établis sans pulvérisation préalable, que ce soit pour les analyses des particules cométaires réalisées sans, avant ou après pulvérisation (voir §2.4 et §3.2.1.1).

La Figure 3.22 compare les rapports élémentaires H/Si, C/Si, Na/Si, Mg/Si, Al/Si, K/Si, Ca/Si et Fe/Si des 59 analyses effectuées sans pulvérisation impliquée, des 8 analyses pré-pulvérisation et des 12 analyses post-pulvérisation, à ceux du Soleil et des chondrites de type CI.

Tout d'abord, cette figure met en évidence que les 59 (ou 14) analyses sans pulvérisation impliquée et les 8 analyses pré-pulvérisation présentent la même dispersion pour l'ensemble des rapports élémentaires étudiés ici. Tout comme pour les Mg/Si et Fe/Si (voir §3.1.2.2), ce constat vient logiquement supporter l'idée énoncée plutôt : les 67 analyses constituent un même ensemble de données qui sont toutes caractéristiques de la composition de surface de particules cométaires. Cet ensemble présente cependant, pour les 8 rapports élémentaires, une dispersion significativement différente de celles des analyses post-pulvérisation, c'est-à-dire de la composition de subsurface des particules cométaires. L'ensemble des rapports élémentaires mesurés à la surface et à la subsurface des particules cométaires présentent des dispersions, témoignant d'une variabilité de composition au sein de ces deux ensembles. Néanmoins, on remarque, sur la Figure 3.22, que la dispersion des données relatives à la subsurface est plus faible

que pour celle des données de surface. Autrement dit, la variabilité de la composition de subsurface semble moins importante que celle en surface des particules cométaires.

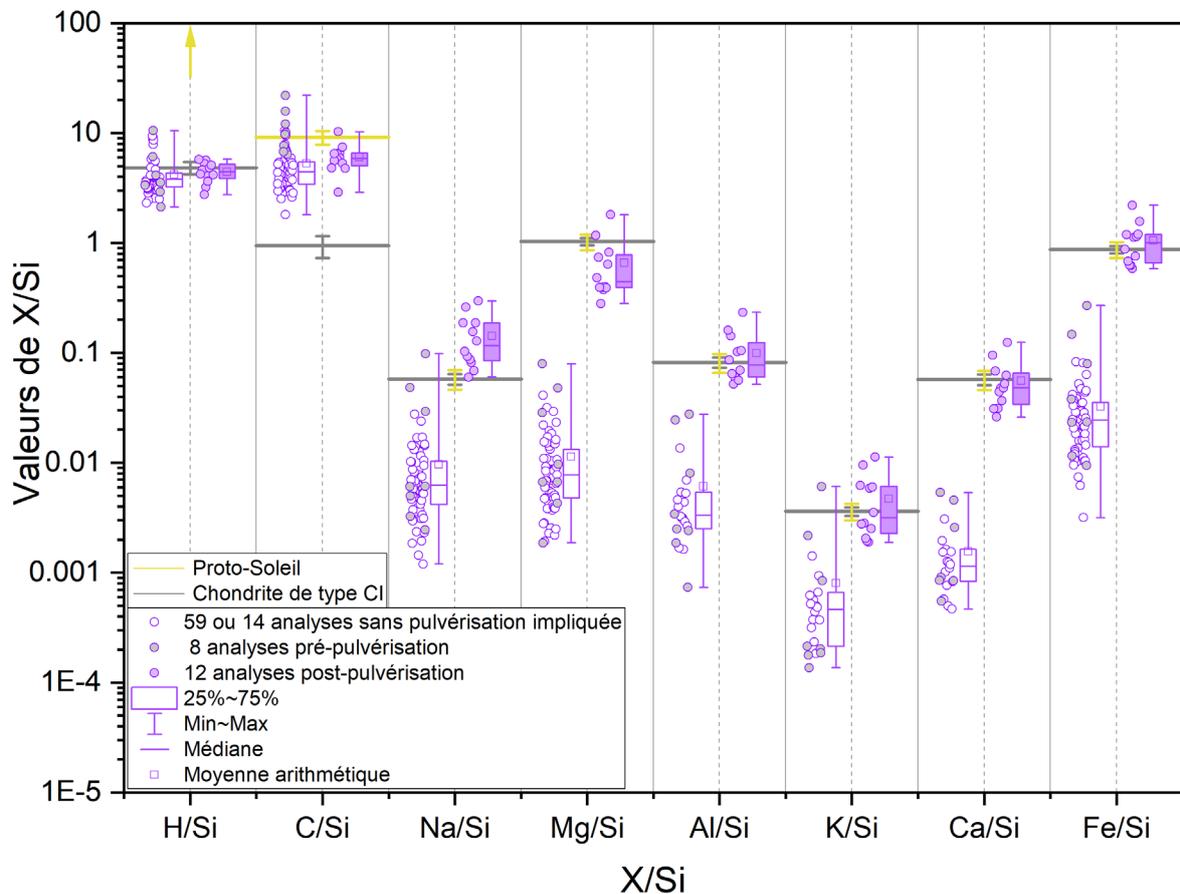


Figure 3.22 – Rapports élémentaires H/Si, C/Si, Na/Si, Mg/Si, Al/Si, K/Si, Ca/Si et Fe/Si du proto-Soleil (traits jaunes), des Chondrites de type CI (traits gris) (Lodders, 2021) et des 59 ou 14 analyses sans pulvérisation impliquée (cercles violets creux), des 8 analyses pré-pulvérisation (cercles violets et gris) et 12 analyses post-pulvérisation (cercles violets pleins) des particules cométaires. Les 59 (ou 14) analyses sans pulvérisation impliquée sont tracées avec les 8 analyses pré-pulvérisation, en opposition aux analyses post-pulvérisation. À ces deux ensembles sont associées des boîtes à moustaches (ou box-plot), qui se lisent de bas en haut. Le premier quartile est représenté de la borne minimale à la bordure inférieure du rectangle des box-plots (0 à 25% des données). Le rectangle représente les deuxième et troisième quartiles (25 à 75%). Le quatrième quartile est représenté de la bordure supérieure du rectangle à la borne maximale (75 à 100%). La barre horizontale correspond à la valeur médiane et le carré à la moyenne arithmétique.

La Figure 3.22 met également en avant l'abondance relative des éléments entre eux, montrant que les éléments majeurs constitutifs des particules cométaires sont le carbone et l'hydrogène, aussi bien en surface qu'en subsurface. Les rapports élémentaires H/Si et C/Si ne varient quasiment pas entre la surface et la subsurface. Le rapport H/Si des particules cométaires est similaire à celui des chondrites de type CI, tandis que le rapport élémentaire C/Si s'apparente davantage à la valeur solaire.

Pour les rapports Mg/Si, Al/Si, Ca/Si et Fe/Si, les distributions des valeurs mesurées à la surface et à la subsurface des particules cométaires sont clairement disjointes, tandis que pour les rapports Na/Si et K/Si, les distributions se recouvrent tout en étant différentes. Les valeurs des rapports Mg/Si, Al/Si, Ca/Si et Fe/Si mesurées à la surface des particules cométaires sont

nettement inférieures à celles mesurées dans les chondrites de type CI et le Soleil. D'ordinaire parmi les éléments les plus abondants dans le Système Solaire, l'appauvrissement à la surface des particules en Mg et Fe, par rapport à Si, est tel qu'ils sont globalement aussi peu abondants que Na, Al, Ca ou K. En revanche, quelques valeurs de Na/Si et K/Si sont compatibles avec les valeurs solaires et chondritiques. **Concernant la composition de subsurface des particules cométaires, tous les rapports X/Si, à l'exception de C/Si, mesurés sont remarquablement similaires à ceux des chondrites de type CI. Le matériau de subsurface des particules cométaires semble donc présenter une composition comparable à celles des chondrites de type CI. Néanmoins, la valeur élevée du rapport C/Si dans les particules cométaires tend à montrer que celles-ci contiendraient plus de matière organique que les chondrites de type CI.**

En résumé, les particules cométaires présentent une composition significativement différente en surface et en subsurface, excepté pour les éléments H et C qui restent constants. En surface, Na, Mg, Al, Ca et Fe sont significativement appauvris par rapport à Si, comparément aux mesures solaire et chondritique. Ces appauvrissements seraient dus à la présence en surface de rims amorphe et appauvries en cations. En revanche, la subsurface des particules présente une composition remarquablement similaire à la composition chondritique pour les rapports Na/Si, Mg/Si, Al/Si, K/Si, Ca/Si et Fe/Si, ainsi qu'un rapport C/Si proche de la valeur solaire !

### 3.2.2.2 Comparaison globale de la surface et de la subsurface des particules de 67P avec d'autres objets du Système Solaire

Certains des éléments d'intérêt identifiés dans les spectres des particules cométaires, en l'occurrence H et K, n'ont pas été quantifiés dans les objets cosmiques auxquels nous nous sommes intéressés précédemment (voir §3.2.1.2 à 3.2.1.5). C'est pourquoi, sur la Figure 3.23, sont uniquement présentés les rapports élémentaires C/Si, Na/Si, Mg/Si, Al/Si, Ca/Si et Fe/Si. Sur cette figure la composition élémentaire du Soleil, des chondrites de type CI (Lodders, 2021), des 24 CP-IDPs (Keller et al., 2004; Thomas et al., 1993), des 54 GEMS (Bradley et al., 2022; Keller and Messenger, 2011; Messenger et al., 2015), des 19 rims (Bradley, 1994; Keller and McKay, 1997; Noguchi et al., 2014), est comparée à celle des 67 analyses de surface et des 12 analyses de subsurface des particules cométaires.

Assez logiquement, sur la Figure 3.23, on remarque que la distribution de tous les rapports X/Si des CP-IDPs sélectionnées se situent autour des valeurs chondritiques. Sur cette figure, on remarque également que les GEMS présentent un appauvrissement en Al et Ca, en plus de celui en Mg et Fe précédemment présenté, comparément aux CP-IDPs. Les rims sélectionnées présentent quant à elles des rapports élémentaires Al/Si et Ca/Si dont la distribution moyenne se trouve autour de la valeur chondritique. Toujours sur la Figure 3.23, notons que les analyses caractéristiques de la composition de subsurface des particules cométaires présentent, pour l'ensemble de ces rapports X/Si excepté C/Si, une distribution similaire à ce qui est observé dans les CP-IDPs sélectionnées. Les analyses de surface des particules cométaires quant à elles, présentent un appauvrissement significatif pour les rapports X/Si par rapport aux CP-IDPs, aux GEMS et mêmes aux rims, le carbone mis à part.

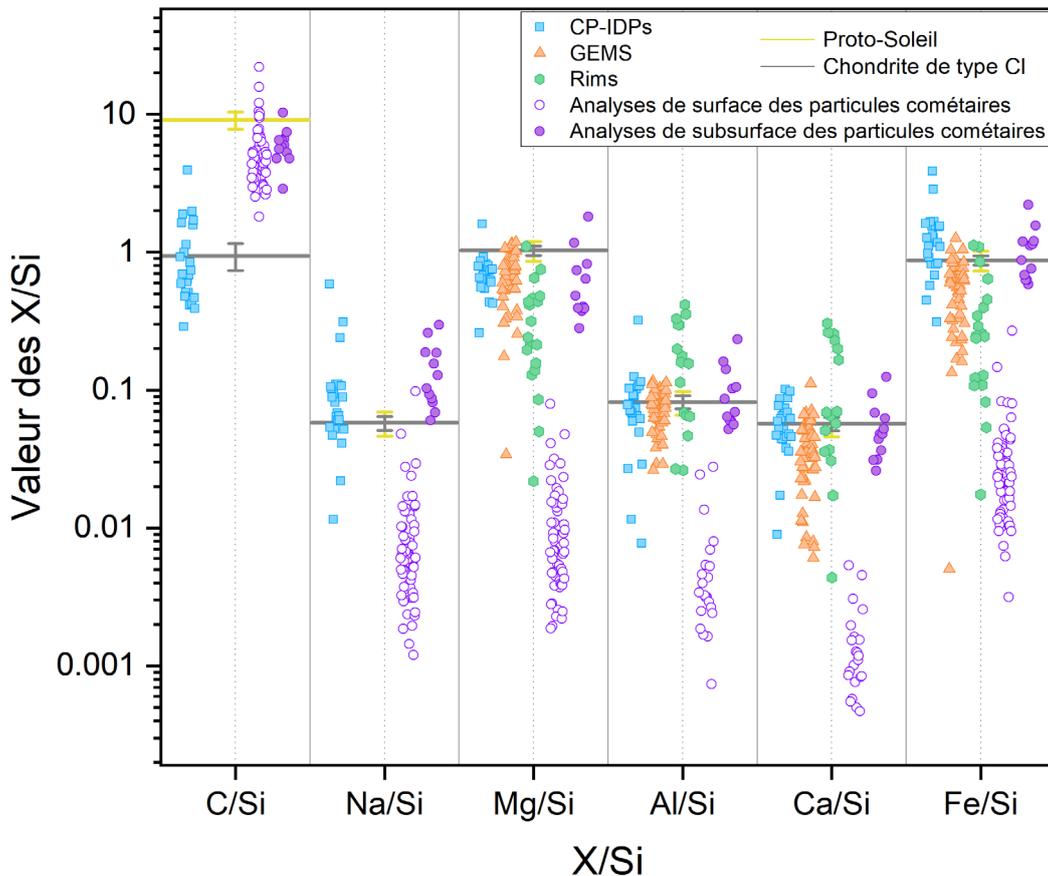


Figure 3.23 – Rapports élémentaires C/Si, Na/Si, Mg/Si, Al/Si, Ca/Si et Fe/Si du proto-Soleil (traits jaune), des Chondrites de type CI (traits gris) (Lodders, 2021), des 24 CP-IDPs (carrés bleus) (Keller et al., 2004; Thomas et al., 1993) des 54 GEMS (triangles oranges) (Bradley et al., 2022; Keller and Messenger, 2011; Messenger et al., 2015), des 19 rims (hexagones verts) (Bradley, 1994; Keller and McKay, 1997; Noguchi et al., 2014), et des 67 analyses de surface (cercles violets creux) et 12 analyses de subsurface (cercles violets pleins) des particules cométaires.

Bien que la tendance d'appauvrissement soit similaire, la composition de la surface des particules cométaires est assez différente de celle des rims naturelles. Lorsqu'on s'intéresse aux autres éléments, Ca et Al par exemple, l'amplitude de l'appauvrissement à la surface des particules cométaires ne correspond pas tout à fait à ce qui est observé dans les rims naturelles (voir Figure 3.23). Néanmoins, plusieurs arguments pourraient expliquer la diversité de composition observée entre les différents rims naturelles et la surface des cométaires :

- La nature du minéral (ou phase minérale) parent associé à la rim étudiée
- Les différentes altérations spatiales que le matériau a pu subir
- Le temps et la source d'irradiation
- La méthode analytique utilisée pour analyser les échantillons

En effet, les échantillons lunaires sont constitués de régolithe, un matériau ayant subi une modification significative, en raison des multiples altérations spatiales auxquelles la Lune est confrontée depuis sa formation. En plus de l'irradiation par des ions H<sup>+</sup> et He<sup>+</sup> issus du vent solaire, le matériau lunaire a pu être altéré par le bombardement de micrométéorites. Ce phénomène

favorise notamment la formation de rims dotées d'éléments exogènes due à la redéposition du matériau localement pulvérisé et vaporisé par l'impact des micrométéorites (Pieters and Noble, 2016). Ce phénomène favorise également la formation de rims contenant des nanophases de Fer (notées  $npFe^{\circ}$ ) (Jäger et al., 2016; Keller and McKay, 1997), diversifiant davantage la composition des rims. De plus, Keller and McKay (1997) exposent le fait qu'au sein d'un même grain lunaire plusieurs type de rims coexistent, présentant des rims d'épaisseur et de composition significativement différentes. Les auteurs insistent sur le fait que l'ensemble des mesures ne reflètent pas nécessairement l'ensemble des processus d'altérations spatiales que le régolithe lunaire a pu subir. Le temps d'irradiation caractéristique du matériau lunaire est estimé à près d'un million d'années (Keller and Zhang, 2015). Enfin, la composition des échantillons lunaires a été obtenue en utilisant la quantification des analyses EDX par la méthode Cliff-Lorimer. Une méthode appliquée pour sonder et quantifier des échantillons de 10nm de taille ou moins.

Les rims issues des échantillons de l'astéroïde Itokawa présentent également des différences significatives. L'appauvrissement en Mg et Fe est moindre, comparément à celui observé dans les échantillons lunaires ou des particules cométaires. Néanmoins, ce moindre appauvrissement en Mg et Fe pourrait être dû à une durée d'irradiation plus courte. En effet, Le temps d'irradiation estimé pour former les rims des échantillons d'Itokawa est compris entre 5 000 et 70 000 ans (Keller and Berger, 2021; Matsumoto et al., 2015). Noguchi et al. (2014) ont montré que des nombreuses rims présentes autour de grains d'Itokawa sont enrichies en éléments mineurs (Ca, Na, Cl, ...) par rapport au matériau initial constituant ces grains. Ces enrichissements sont très vraisemblablement dus aux bombardements micrométéoritiques de la surface d'Itokawa. Ces derniers processus pourraient ne pas avoir affecté les particules cométaires de la comète 67P. Les différents entre les processus ayant altérés les grains d'Itokawa et les particules cométaires peuvent expliquer les différences de composition entre les rims présentes à la surface des différents objets considérés. Comme pour les échantillons lunaires, la quantification des éléments des échantillons d'Itokawa a été effectuée par la méthode Cliff-Lorimer.

Les échantillons d'IDPs analysés par Bradley (1994) se distinguent par la composition du minéral parent. En effet, deux GEM, un cristal d'augite et un cristal de pyroxène ont été analysés, ainsi que leur rims respectives. Ici, nous pouvons discuter des différences engendrées par la composition du minéral parent. Les échantillons constitués d'augite, de pyroxène pur et de GEMS sont peut-être d'une composition trop spécifique pour correspondre à ce qui observé dans les particules cométaires avec l'analyse COSIMA qui ne fournit qu'une moyenne sur une surface de l'ordre de  $35 \times 50 \mu m^2$ . À titre de comparaison, la taille des IDPs est de l'ordre d'une dizaine de microns, et ces objets sont constitués de sous-unités telles que les GEMS ou des minéraux, type pyroxène et olivine, dont la taille est de l'ordre de 500 nm. Ainsi, la taille du faisceau d'analyse de COSIMA couvre une surface bien plus grande que l'analyse d'un seul type de minéraux en particulier. Pour les IDPs, l'abondance des éléments a été quantifiée par EDS (quantitative thin-film energy dispersive system), ciblant des zones des minéraux bien précises avec un faisceau de 20 nm de diamètre (Bradley, 1994).

Enfin, notons que la visualisation des données sur la Figure 3.23 ne rend compte que de la distribution globale des rapports X/Si, un à un. Autrement dit, cette figure ne permet pas de voir comment se comporte les rapports X/Si les uns par rapport aux autres au sein d'un même échantillon. Pour rappel, les rims issues des échantillons naturels présentent des différences significatives entre-elles. En l'occurrence, les rims d'Itokawa se trouvent dans les mêmes gammes que les analyses de subsurface, tandis que les rims les plus appauvries (issues des échantillons

lunaires et d'échantillons d'IDPs) couvrent davantage les gammes d'appauvrissement observées à la surface des particules cométaires (voir Figure 3.20).

### 3.2.2.3 Bilan de l'étude sur la composition de surface et de subsurface des particules cométaires

Si on exclut l'oxygène, qui est aussi présent dans la matière organique, le magnésium, le silicium et le fer sont les éléments constitutifs des minéraux les plus abondants du Système Solaire. Dans cette première approche, nous nous sommes donc d'abord concentrés sur l'étude comparative des rapports élémentaires Fe/Si et Mg/Si dans différents objets du Système Solaire.

La subsurface des particules cométaires de 67P/C-G, analysée après pulvérisation, présente des rapports Fe/Si et Mg/Si similaires à ceux mesurés dans le Soleil et les chondrites de type CI. De plus, la variabilité et les valeurs de ces rapports à la subsurface (donc en volume) des particules cométaires sont très similaires à ce qui est observé dans les CP-IDPs. Ce constat renforce l'idée que CP-IDPs pourraient être d'origine cométaire.

Néanmoins, aucun objet extraterrestre « classique » ne présente des rapports Fe/Si et Mg/Si aussi faibles que ceux mesurés à la surface de la plupart des particules cométaires de 67P. Les seuls structures chimiques présentant des rapports similaires sont les rims observées à la surface des échantillons lunaires, des échantillons de l'astéroïde Itokawa, et de phases minérales constitutives des IDPs. Même si les éléments mineurs comme Al et Ca présentent quelques différences, il est important de noter que les rims de ces échantillons naturels résultent d'altérations spatiales multiples, telles que l'irradiation ionique et le bombardement micrométéoritique. Ce dernier peut par exemple favoriser la redéposition de certains éléments exogènes, comme Al et Ca (Keller and Berger, 2014; Noguchi et al., 2014).

Même si notre étude quantitative ne peut rendre compte de tous les processus à l'origine de la composition des supposées rims cométaires, notons que, dans la littérature, beaucoup d'études rapportent la complexité et la diversité de type de rims qu'engendre les altérations spatiales de surface cumulées. Dans tous les cas, la formation de rims amorphes est quasiment systématiquement associée à l'appauvrissement en magnésium et en fer (voir Figure 3.20, Figure 3.21 et Figure 3.23). Ces appauvrissements sont dépendants de la nature du minéral (ou phase minérale) parent sur lequel la rim se forme (Bradley, 1994; Carrez et al., 2002; Demyk et al., 2001; Keller and Berger, 2014; Keller and McKay, 1997; Thompson et al., 2014; Toppani et al., 2006). **La présence de rims est donc, à ce jour, la seule et unique hypothèse pour interpréter les appauvrissements de nombreux éléments qui sont observés à la surface des particules cométaires, alors même que la subsurface de ces particules cométaires présente une composition élémentaire similaire à celles des chondrites et type CI et des IDPs.**

Dans cette partie, nous avons discuté de la variabilité de composition de surface et de subsurface des particules cométaires. Nous avons montré que la composition de surface des particules tend à s'apparenter à la présence de rims, tandis que la subsurface présente une composition remarquablement similaire aux CP-IDPs. Dans la partie suivante, la composition moyenne (mesurée sur l'ensemble des 8 rapports élémentaires) de la surface et de la subsurface des particules cométaires de 67P, sera comparée à la composition moyenne des comètes 1P/Halley, 81P/Wild2 et à la composition précédemment mesurée sur les particules cométaires de 67P/C-G.

### 3.2.3 Étude de l'ensemble des rapports élémentaires moyens : comparaison avec les comètes

Les résultats précédents concernant l'étude des rapports X/Si (voir §3.2.2.1) ont permis de montrer que les 8 analyses pré-pulvérisation avaient globalement la même distribution que les 59 analyses sans pulvérisation impliquée. Dans le Tableau 3.6 sont présentés les rapports élémentaires moyens H/Si, C/Si, Na/Si, Mg/Si, Al/Si, K/Si, Ca/Si et Fe/Si (O/Si et S/Si sont présentés en Annexe N) pour les 3 jeux d'analyses des particules cométaires : 59 analyses sans pulvérisation impliquée, 8 analyses pré-pulvérisation puis 12 analyses post-pulvérisation. Pour rappel, la composition moyenne est mesurée à partir du spectre résultant de la somme de tous les spectres caractéristiques d'un même type d'analyse ; soit 750 spectres pour les 59 analyses sans pulvérisation, 16 spectres pour les 8 analyses pré-pulvérisation et 24 spectres pour les 12 analyses post-pulvérisation (voir §2.3.4). Nous présentons ici la comparaison entre les valeurs moyenne des 59 et 8 analyses distinctement, afin de justifier que ces deux ensembles présentent significativement les même valeurs moyennes (voir Tableau 3.6 et Figure 3.24).

Le Tableau 3.6 présente les valeurs numériques des rapports élémentaires X/Si des 3 jeux d'analyses, tandis que la Figure 3.24 présente les rapports X/Si des 3 jeux d'analyses normalisés aux rapports X/Si des chondrites de type CI. Dans les deux cas, le constat est conforme à ce qui avait d'ores et déjà été observé, lors de l'étude de la variabilité au sein de ces jeux d'analyses (voir §3.2.2.1). La composition moyenne des 59 analyses sans pulvérisation impliquée et les 8 analyses pré-pulvérisation sont significativement identiques. Même si le rapport C/Si moyen des 8 analyses pré-pulvérisation est légèrement plus élevé que celui des 59 analyses sans pulvérisation impliquée, les incertitudes sur ces rapports moyens se recouvrent. **Autrement dit, l'utilisation d'une de ces deux moyennes équivaut à discuter de la valeur de l'autre ensemble, et correspond à la composition moyenne de surface des particules cométaires.**

Ces deux ensembles, caractéristiques de la composition de surface des particules cométaires, présentent des rapports élémentaires moyens significativement différents de ceux des 8 analyses post-pulvérisation, c'est-à-dire de la subsurface des particules cométaires, excepté pour H/Si et C/Si. Sur la Figure 3.24, on visualise plus aisément que les rapports H/Si et C/Si sont significativement identiques, quelle que soit le type d'analyses. Concernant les autres rapports élémentaires, la composition moyenne des analyses de surface est significativement différente de la composition des analyses de subsurface.

Chapitre 3: Composition des particules de poussières de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko

Tableau 3.6 – Composition élémentaire moyenne des 3 jeux de données : 59 analyses sans pulvérisation impliquée, 8 analyses pré-pulvérisation et 12 analyses post-pulvérisation.

Type d'analyse	Nombre d'analyses	Nombre de particules	Éléments	X/Si	+ $\sigma$	- $\sigma$
<i>Sans pulvérisation impliquée</i>	59	55	H	3.80E+00	1.56E+00	1.26E+00
	59	55	C	3.82E+00	1.15E+00	8.40E-01
	59	55	Na	8.37E-03	1.61E-02	5.61E-03
	59	55	Mg	1.07E-02	6.53E-03	4.21E-03
	59	55	Al	3.09E-03	2.89E-03	1.56E-03
	59	55	Si	1.00E+00	--	--
	59	55	K	4.85E-04	4.77E-04	2.42E-04
	59	55	Ca	1.07E-03	6.25E-04	4.01E-04
	59	55	Fe	2.88E-02	1.81E-02	1.17E-02
<i>Pré-pulvérisation</i>	8	8	H	3.57E+00	2.09E+00	1.80E+00
	8	8	C	8.81E+00	2.76E+00	2.05E+00
	8	8	Na	6.40E-03	1.25E-02	4.40E-03
	8	8	Mg	7.54E-03	4.93E-03	3.30E-03
	8	8	Al	3.10E-03	3.14E-03	1.81E-03
	8	8	Si	1.00E+00	--	--
	8	8	K	2.41E-04	2.52E-04	1.35E-04
	8	8	Ca	7.89E-04	5.36E-04	3.70E-04
	8	8	Fe	2.45E-02	1.64E-02	1.09E-02
<i>Post-pulvérisation</i>	12	8	H	3.92E+00	1.82E+00	1.51E+00
	12	8	C	5.26E+00	1.67E+00	1.25E+00
	12	8	Na	1.45E-01	2.80E-01	9.75E-02
	12	8	Mg	8.07E-01	2.61E-01	2.61E-01
	12	8	Al	1.16E-01	1.09E-01	5.89E-02
	12	8	Si	1.00E+00	--	--
	12	8	K	4.94E-03	4.91E-03	2.52E-03
	12	8	Ca	6.18E-02	3.64E-02	2.34E-02
	12	8	Fe	1.16E+00	6.32E-02	6.32E-02

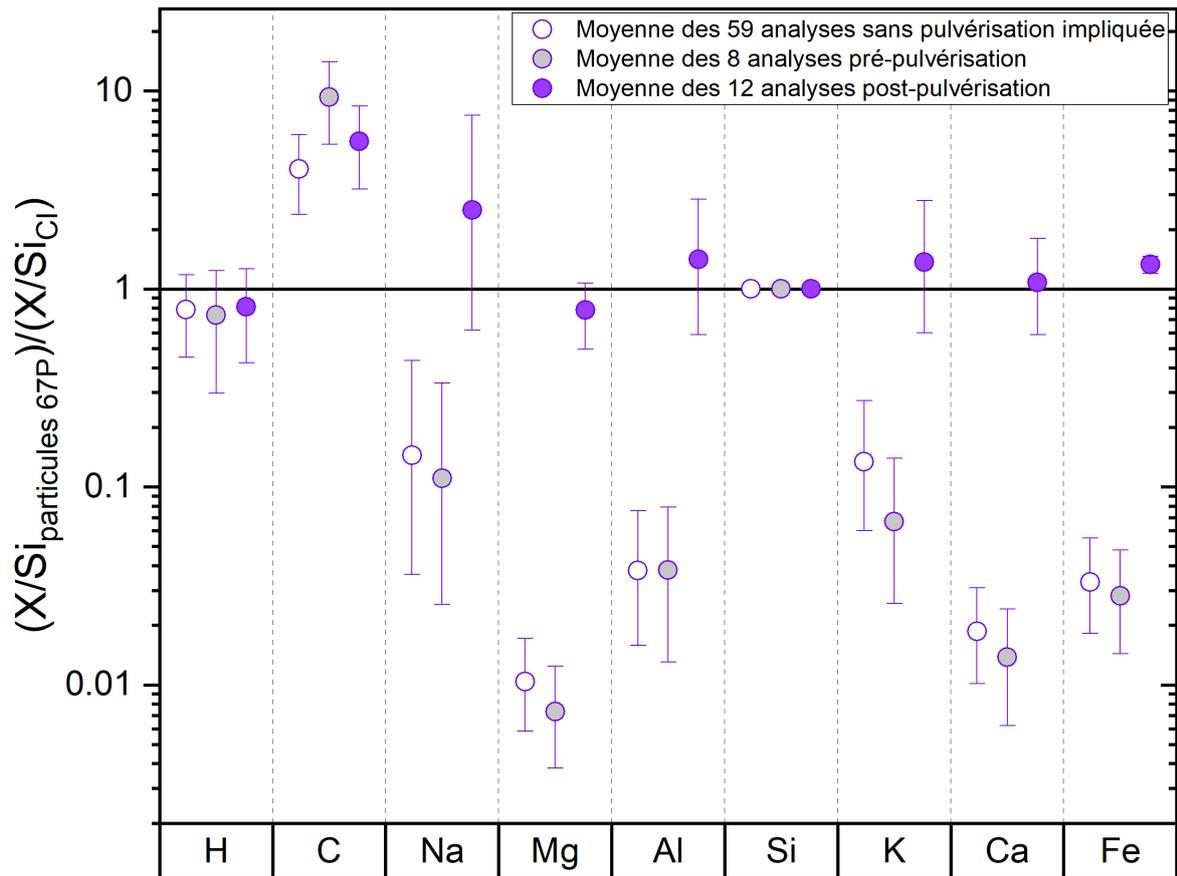


Figure 3.24 – Rapports élémentaires X/Si moyen des particules cométaires normalisés aux rapports X/Si des chondrites de type CI (Lodders, 2021). Les cercles violets et creux décrivent la composition moyenne des 59 analyses sans pulvérisation impliquée. Les cercles violets et gris décrivent la composition moyenne des 8 analyses pré-pulvérisation. Les cercles violets pleins décrivent la composition moyenne des 12 analyses post-pulvérisation.

La Figure 3.24 compare la composition élémentaire des particules de 67P avec celles des particules des comètes 1P/Halley (Jessberger et al., 1988) et 81P/Wild2 (Stephan, 2008), celle des chondrites de type CI et celle du Soleil. Trois valeurs sont présentées pour 67P :

- La composition moyenne des particules cométaires mesurée par A. Bardyn, que j'ai recalculée à partir des données brutes issues de Bardyn (2016)<sup>7</sup> en utilisant les mêmes facteurs de calibration que ceux que j'ai utilisé précédemment, c'est-à-dire ceux mesurés à partir de l'instrument COSIMA RM (Krüger et al., 2015) pour tous les éléments, dont Mg et Fe. Nous rappelons que dans la publication Bardyn et al. (2017), Ce sont les RSFs issus de l'instruments COSIMA XM qui avaient été utilisés pour le Mg et le Fe. Un nouveau calcul était donc nécessaire afin de pouvoir effectuer une comparaison de manière rigoureuse. La composition élémentaire moyenne déterminée par Bardyn (2016); Bardyn et al. (2017) a été calculée à partir d'analyses acquises avant pulvérisation, c'est-à-dire caractéristiques de la composition de surface des particules cométaires.
- La composition moyenne de la surface des 59 analyses sans pulvérisation impliquée, avec l'application des facteurs de calibration issus de COSIMA RM (Krüger et al., 2015) pour tous les éléments, dont Mg et Fe. Comme vu précédemment, cette moyenne approxime la composition de l'ensemble des analyses de surface des particules cométaires.
- La composition moyenne de la subsurface des 12 analyses post-pulvérisation, avec l'application des facteurs de calibration issus de COSIMA RM (Krüger et al., 2015) pour tous les éléments, sauf Mg et Fe pour lesquels nous avons appliqué les RSFs calculés post-pulvérisation. Cette moyenne caractérise la composition de subsurface des particules cométaires.

La composition de surface moyenne des particules estimée dans ce manuscrit est significativement identiques à la composition moyenne recalculée à partir des données brutes issues de Bardyn (2016). Dans les deux cas, les éléments lourds sont significativement appauvris à la surface des particules de 67P, par rapport au silicium et aux valeurs chondritiques. Le rapport C/Si moyen des particules de 67P est quant à lui cohérent avec la valeur solaire.

En opposition à ces appauvrissements, la composition de subsurface des particules cométaires présente dans l'ensemble une composition chondritique, bien que Fe soit très légèrement enrichi. Ainsi, si le choix du facteur de calibration (RSF RM) pour quantifier l'abondance élémentaire s'avère judicieux et correct, alors la composition moyenne de la subsurface des particules cométaires de la comète 67P est remarquablement similaire à la composition chondritique. Les observations COSIMA montrent une très grande différence de composition entre les analyses pré et post-pulvérisation, soit la surface et la subsurface des particules cométaires. Cela laisse penser que les rims ne représentent qu'une infime fraction des particules cométaires, et donc du noyau de 67P. Aussi, nous suggérons alors que la composition élémentaire moyenne de la subsurface soit représentative de celle du matériau réfractaire contenu dans le noyau de la comète 67P. Cela suggère donc que le noyau de la comète 67P soit constitué d'un matériau très primitif, similaires aux CP-IDPs et aux chondrites de type CI.

---

<sup>7</sup> Les données brutes que j'ai utilisées proviennent des travaux de thèse d'Anais Bardyn, lesquelles ont été utilisées pour mesurer la composition élémentaire moyenne des particules de 67P publiée dans Bardyn et al. (2017).

Sur la Figure 3.25, les données concernant les particules de la comète 81P/Wild proviennent de l'analyse des résidus présents dans les cratères formés par l'impact des particules sur la structure en aluminium du collecteur de la mission Stardust. En effet, nous souhaitons comparer les rapports X/Si et, étant donné que l'aérogel de Stardust était composé de silice, le silicium ne pouvait être quantifié sur les particules piégées dans cet aérogel. Les compositions élémentaires des particules des comètes 81P/Wild 2 et 67P semblent être significativement différentes.

Sur la Figure 3.25, on constate que les particules de la comète 1P/Halley présentent des valeurs X/Si (excepté pour le carbone) plus faible que dans les chondrites de type CI. Les études des particules de 1P/Halley résultent de l'ionisation des matériaux cométaires lors de l'impact à très haute vitesse de petites particules sur des cibles métalliques. S'il existait un gradient de composition élémentaire de la surface vers la sous-surface des particules de 1P/Halley, alors les mesures réalisées en 1986 fournissaient une moyenne entre les compositions de surface et de sous-surface. Les faibles valeurs des rapports X/Si observés dans le comète de 1P/Halley pourraient donc indiquer une possible présence de rims dans les particules de 1P/Halley ce qui serait pleinement compatible avec notre interprétation de la composition de surface des particules de 67P/. On peut aussi remarquer que la très forte dispersion des rapports Mg/Si et Fe/Si observée dans les particules de 1P/Halley par Lawler et al. (1989) est elle aussi compatible avec la présence de rims dans les particules de 1P/Halley.

L'interprétation de nos mesures de composition des particules cométaires repose sur la présence de rims en surface des particules cométaires. Dans ce manuscrit, l'étude s'est d'abord portée sur l'étude de la composition à l'échelle individuelle d'un maximum de particules cométaires collectées et analysées par COSIMA. Ces travaux ont permis d'affirmer qu'une variabilité de composition intrinsèque à chaque particule existe. Bien que cette diversité de composition régisse l'ensemble des particules analysées, des caractéristiques récurrentes ont été identifiées ; les particules analysées pré-pulvérisation présentent toutes, plus ou moins, un appauvrissement généralisé des éléments Mg et Fe, mais aussi d'autres moins abondants comme le Ca. Jusqu'à présent, ces appauvrissements avaient été essentiellement constatés à l'échelle de la composition moyenne estimée sur la base d'une vingtaine de particules, et restaient encore inexplicables (Bardyn, 2016; Bardyn et al., 2017). Dans ce manuscrit, la composition de 8 particules analysées post-pulvérisation (soit 12 analyses, voir Tableau 3.3), c'est-à-dire après l'éjection des premières monocouches de surface des particules, a été étudiée. La particularité de ces analyses repose sur le fait que ces 8 particules aient également été analysées pré-pulvérisation. L'étude de ce matériau de subsurface a révélé une variabilité de composition d'une particule à l'autre. La composition des monocouches éjectées lors de la pulvérisation a pu être mesurée, puis comparée à la composition de monocouches qui constituent la subsurface des particules cométaires. L'élément crucial de cette étude est que la composition de surface et de subsurface des particules cométaires varie de manière significative, ceci même si les surfaces et subsurfaces de chaque particule présentent des variabilités significatives.

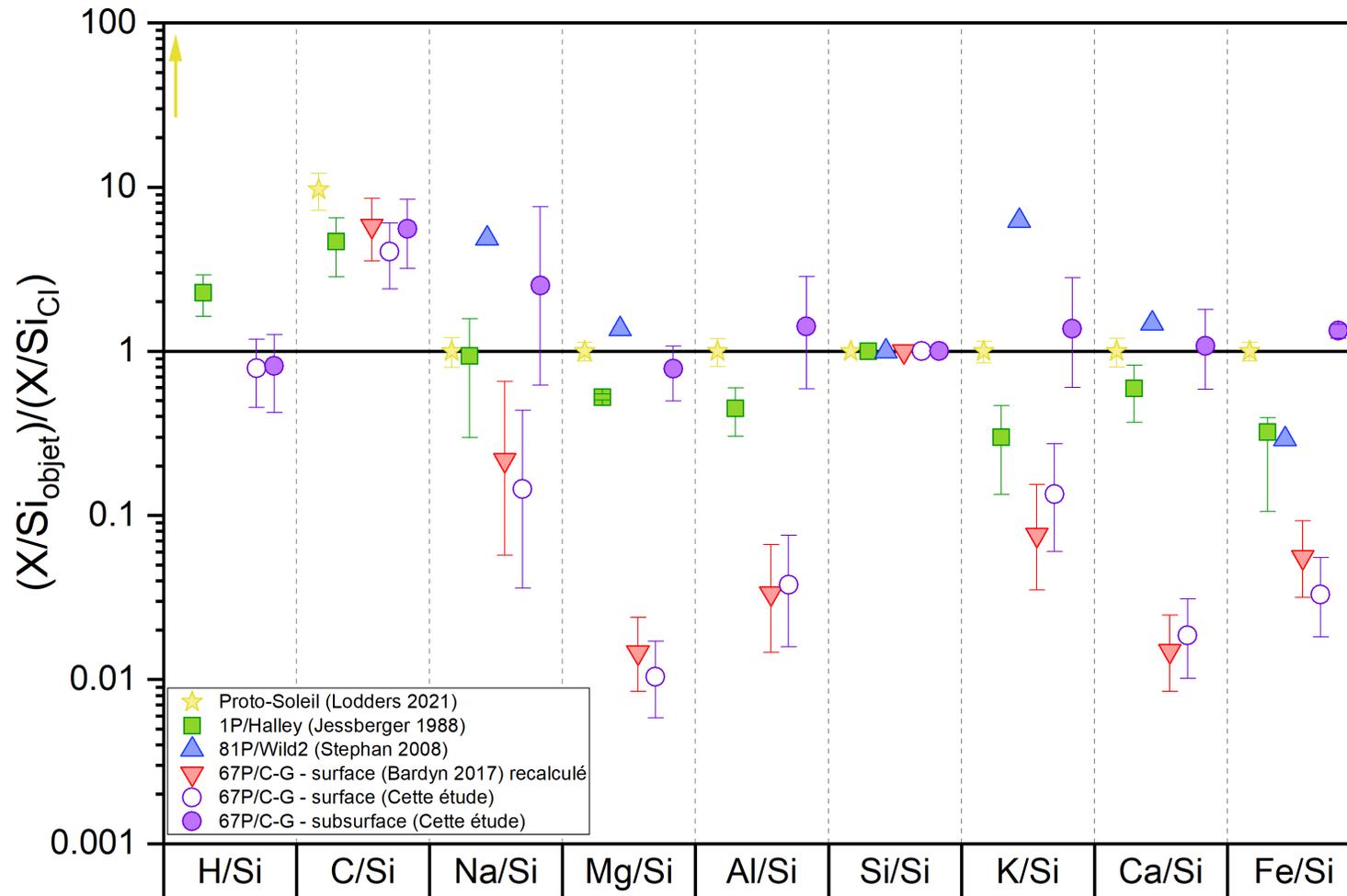


Figure 3.25 – Rapports élémentaires  $X/Si$  normalisés aux  $X/Si$  des Cl. Les étoiles jaunes sont les valeurs solaires (Lodders, 2021) et la flèche jaune pointe la valeur de l'hydrogène plus haute que l'échelle. Les carrés verts sont la composition des poussières de 1P/Halley (Jessberger et al., 1988), et les triangles bleus sont la composition moyenne des particules de 81P/Wild2 (Stephan, 2008). Les triangles rouges présentent la composition moyenne des particules de 67P/Churyumov-Gerasimenko recalculée à partir des données brutes issues de Bardyn (2016). Les cercles violets et creux décrivent la composition moyenne des 59 analyses de surface des particules cométaires. Les cercles violets pleins décrivent la composition moyenne des 12 analyses de subsurface.

### 3.3 Discussion : scénarios de formation des particules cométaires

Dans cette partie, nous discutons des implications de nos résultats ainsi que des scénarios envisageables pour expliquer la formation des rims que nous observons dans les particules cométaires de 67P.

#### 3.3.1 Rims cométaires de surface et irradiation pré-accrétionnelle

La surface des particules cométaires présente des rapports élémentaires Mg/Si, Fe/Si, Na/Si, Al/Si, K/Si et Ca/Si largement inférieurs à ceux observés dans la photosphère solaire et les chondrites de type CI. Ces appauvrissements sont constatés pour l'ensemble des particules analysées avant pulvérisation, et peuvent atteindre un facteur proche de 100 par rapport à la composition de la subsurface, dont les abondances élémentaires sont solaires. La comparaison entre la composition élémentaire mesurée en surface des particules cométaires et celle des échantillons collectés à la surface de la Lune et de l'astéroïde Itokawa, nous conduit à proposer que de tels appauvrissements, localisés en surface, sont causés par la présence de rims formées par l'irradiation de particules chargées. Les particules cométaires collectées et analysées par COSIMA ont des structures complexes, et leur analyse s'effectue avec une résolution spatiale de plusieurs dizaines de microns. Tenant compte de cette résolution, il est tout de même possible de proposer une interprétation de ces mesures, nous conduisant à contraindre les propriétés des particules analysées, à une échelle spatiale bien inférieure à la dimension du faisceau d'ions primaires.

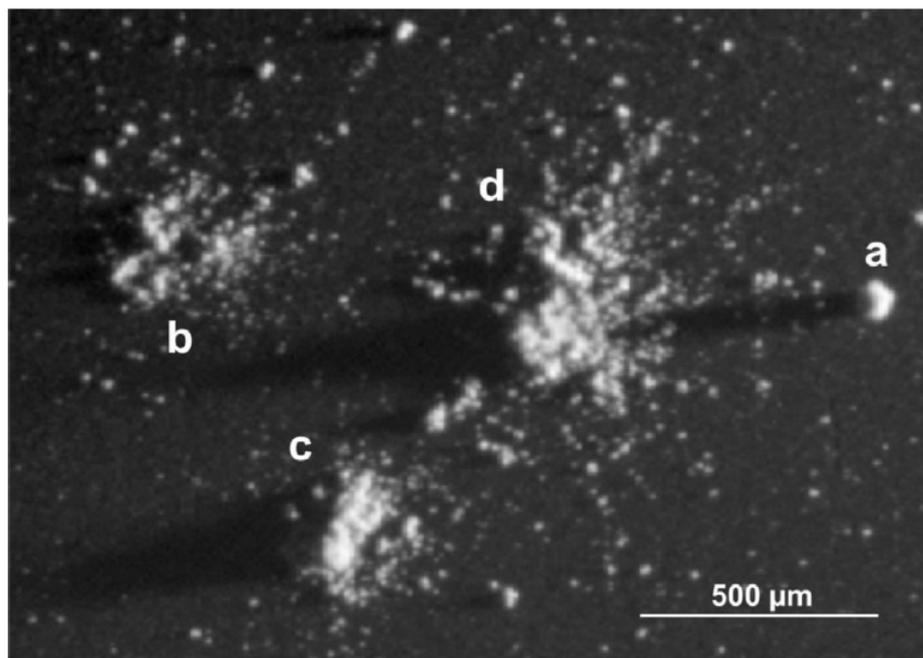


Figure 3.26 – Photographie de 4 particules cométaires, labélisées a, b, c et d, collectées par COSIMA et imagées par le COSISCOPE. Crédits : (Langevin et al., 2016)

Lors de la collecte par COSIMA, la majeure partie des particules cométaires a été fragmentée lors de leur entrée dans l'instrument ou lors du contact avec la cible. La Figure 3.26 présente une photo de particules prise par COSISCOPE (Langevin et al., 2016). Quatre d'entre elles sont labélisées dont 3 fragmentées. Sur cette photo on remarque que les trois particules fragmentées (b,c,d) semblent être constituées de *sous-unités*. Les particules peuvent aussi se fragmenter durant l'analyse par spectrométrie de masse. De plus, l'implantation des ions primaires dans les particules, durant l'analyse, conduit à l'apparition de charges électriques, et d'un potentiel électrostatique au sein

des particules (Hornung et al., 2020). Des forces électrostatiques répulsives apparaissent donc au sein des particules et peuvent conduire à leur fragmentation. Une étude détaillée de la fragmentation des particules pendant les analyses a montré l'existence de sous-unités d'une taille de l'ordre 10  $\mu\text{m}$  au sein des particules (Hornung et al., 2023). Ces sous-unités ont donc une taille comparable à la résolution spatiale de COSISCOPE, qui est de 14  $\mu\text{m}$ . À titre de comparaison, on rappelle que de nombreuses particules collectées par COSIMA ont un diamètre de plusieurs centaines de micromètres.

En parallèle, l'instrument MIDAS a également collecté et caractérisé, par microscopie à force atomique (AFM), des particules de 67P. Les échelles de travail de l'instrument MIDAS sont plus fines que pour COSIMA, et permettent de caractériser des particules dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres (Bentley et al., 2016; Mannel et al., 2019; Mannel et al., 2016). Concernant la taille et la structure des particules analysées, COSIMA et MIDAS sont complémentaires. Néanmoins, MIDAS ne donne aucune information quant à la composition des particules analysées. La taille des particules caractérisées par MIDAS est comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ , et pourrait correspondre à la taille des *sous-unités* constituant les particules analysées par COSIMA (voir Figure 3.26). De plus, il s'avère que les particules collectées par MIDAS soient également un agrégat de sous-ensembles de quelques centaines de nanomètres, ou de tailles possiblement plus petites encore (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) (Mannel et al., 2019), que nous appellerons « grains ». Il n'est hélas pas possible de mesurer quel serait l'ultime échelon de taille au sein des particules cométaires (voir Figure 3.27). Par la suite, le terme « constituants » sera utilisé afin de désigner, sans distinction, les « grains » observés par MIDAS ou les « sous-unités » dont l'existence est déduite des observations COSIMA.

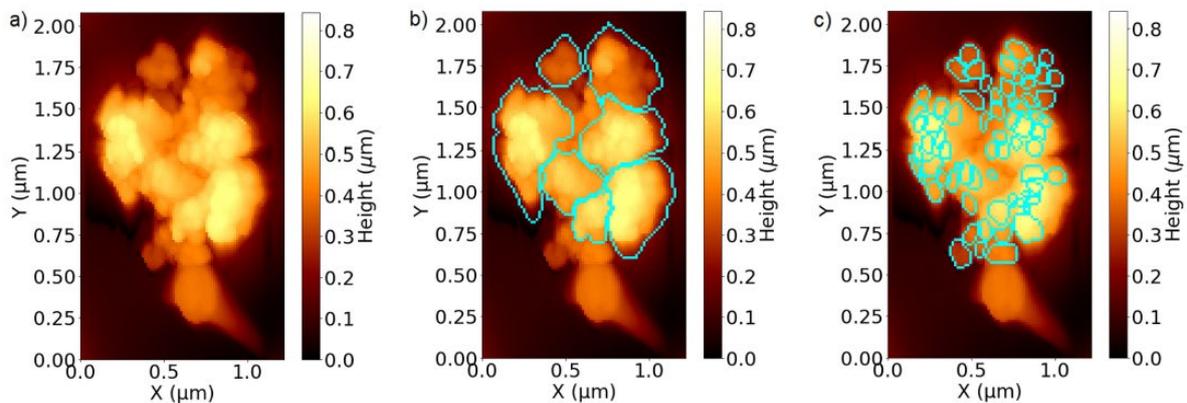


Figure 3.27 – Image AFM d'une particule cométaire d'environ 1  $\mu\text{m}$  de taille analysée par MIDAS. Le panneau b) représente une proposition de constituants de l'ordre de quelques centaines de nanomètres de taille tandis que le panneau c) représente une proposition de constituants à une échelle encore plus fine d'une centaine de nanomètres voire quelques dizaines de nanomètres chacun. Crédits : (Mannel et al., 2019)

Pour expliquer à la fois les appauvrissements élémentaires considérables et systématiques observés en surface ainsi que la différence significative de composition avec la subsurface, la présence abondante de rims à la surface des particules cométaires est nécessaire. Deux possibilités limites peuvent être envisagées et sont présentées dans la Figure 3.28 :

- Hypothèse 1 : Les rims se situent à la surface des particules
- Hypothèse 2 : Les rims se situent à la surface des constituants des particules

Ici, les échelles de taille ne sont pas mentionnées, mais seront discutées par la suite.

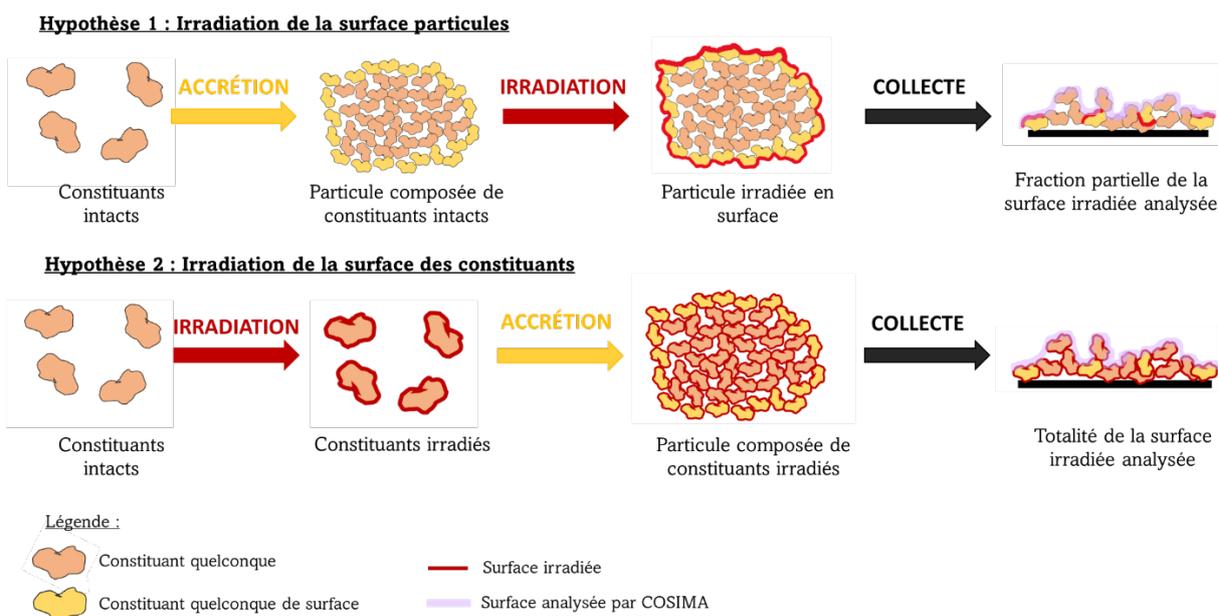


Figure 3.28 – Schémas illustrant les hypothèses de présence de rims dans les particules cométaires.

La première hypothèse suppose que les rims soient situées uniquement à la surface des particules. Dans ce cas, après la collecte et la fragmentation des particules au cours de cette dernière, les rims ne sont présentes que sur une fraction de la surface analysée pour seulement quelques-uns des constituants des particules (hypothèse 1 sur la Figure 3.28). Cette hypothèse suppose que les constituants soient restés intacts (ou quasiment) jusqu'à l'agrégation de ces dernières menant à la formation des particules cométaires. Une fois les particules cométaires formées, l'irradiation aurait eu lieu à la surface de ces dernières. Il s'agirait donc d'une irradiation post-accrétionnelle.

La seconde hypothèse suppose que les constituants des particules aient été irradiés avant leur agrégation. Il s'agirait alors d'une irradiation pré-accrétionnelle. Ainsi, lors de la formation des particules, tous ou presque tous les constituants possédaient des rims en surface. Puisque nous avons vu que l'épaisseur d'une rim est typiquement de l'ordre de 20 à 120 nanomètres (voir §1.5.5.1), si nous considérons une échelle de taille d'une centaine de nanomètres, ou moins, pour les constituants des particules cométaires analysées par COSIMA (Figure 3.27, panneau C), l'intégralité du volume serait appauvri. En revanche, si nous considérons que les constituants irradiés sont dans une gamme de taille telle que celle mise en évidence sur la Figure 3.27 panneau B, il est alors raisonnable de considérer que les constituants soient dotés d'une surface irradiée et

appauvrie, sur une centaine de nanomètres, et d'une subsurface ayant conservé une composition primordiale.

Dans le premier cas, si les rims étaient situées uniquement à la surface des particules avant fragmentation, alors la surface analysée par COSIMA serait majoritairement composée de constituants ne possédant pas de rims. Dans ce cas, on n'observerait probablement pas d'aussi faibles valeurs de Mg/Si et Fe/Si. Pour observer de tels appauvrissements, il faudrait que qu'une très grande partie de la surface analysée soit constituée de rims, ce qui est proposé dans la seconde hypothèse.

Dans le second cas, si les rims étaient situées à la surface de l'ensemble des constituants des particules, alors, après fragmentation lors de la collecte, la majorité de la surface analysée par COSIMA avant pulvérisation, serait constituée de rims. Cette hypothèse est la seule à être compatible avec nos observations. Les rims ne sont donc pas présentes uniquement à la surface des particules. Les rims sont présentes à la surface de l'ensemble de la surface analysée par COSIMA, c'est-à-dire à la surface d'une grande majorité des constituants des particules. Autrement dit, les rims sont aussi présentes à l'intérieur des particules. Cette interprétation implique que l'irradiation des constituants ait eu lieu avant la formation des particules cométaires. **Il s'agit donc d'une irradiation pré-accrétionnelle.**

Cette conclusion est en accord avec les observations effectuées sur des IDPs et des UCAMMs. En effet, Bradley (1994) a observé la présence de rims formées par irradiation (par des particules chargées) autour de grains minéraux et de GEMS situés à l'intérieur d'IDPs et a conclu que cette irradiation était pré-accrétionnelle, c'est-à-dire qu'elle avait eu lieu avant la formation des IDPs. Les rims observées par Bradley (1994) ont des épaisseurs comprises entre 20 et 200 nm. De même, Engrand et al. (2019) et Engrand et al. (2020) ont observé la présence de rims sur l'intégralité de la surface de grains de pyroxène situés à l'intérieur d'une UCAMM. Les auteurs ont conclu que l'irradiation avait eu lieu avant l'incorporation des grains irradiés dans l'UCAMM. Les rims observées par Engrand et al. (2019) et Engrand et al. (2020) ont des épaisseurs comprises entre 20 et 100 nm.

On remarque sur la Figure 3.22 que tous les rapports élémentaires mesurés à la surface des particules cométaires ne sont pas inférieurs à ceux de la subsurface. En effet, les rapports C/Si et H/Si varient très faiblement entre la surface et la subsurface des particules cométaires. Premièrement, il est possible que H et C contenus dans la matière organique soient plus difficilement éjectés de la surface des constituants cométaires que les cations contenus dans les minéraux (Mg, Fe, etc...) lors de l'irradiation par des particules chargées. Pour confirmer ou infirmer cette première hypothèse, une comparaison des énergies de liaison, des énergies de ionisations et des rendements d'éjection lors de l'irradiation serait nécessaire. Une seconde hypothèse serait que les rims soient présentes à la surface des constituants majoritairement composés de minéraux, et que ceux-ci aient été incorporés, après la formation des rims, dans une matrice organique. Cette seconde hypothèse est compatible avec les récentes observations de Engrand et al. (2019) et Engrand et al. (2020), faisant mention de grains minéraux irradiés contenus dans une matrice organique au sein d'UCAMMs (voir Figure 1.22). Cette deuxième hypothèse est illustrée dans la Figure 3.29. Elle implique que des grains majoritairement composés de silicates aient subi une irradiation avant d'être inclus dans une matrice organique et de s'agréger en particules cométaires.

Si la quasi-totalité des minéraux silicatés des constituants possèdent des rims, alors cela expliquerait pourquoi la surface et la subsurface des particules cométaires soient si différentes. Les analyses pré-pulvérisation seraient caractéristiques des premières monocouches des particules cométaires, riche en silicates « rimés » (partie gauche de la Figure 3.30). Les analyses post-pulvérisation seraient quant à elles caractéristiques des monocouches inférieures, ayant pour la plupart, échappé à l'irradiation pré-accrétionnelle. Ces monocouches seraient donc caractéristiques d'un matériau contenant des silicates dont la couche altérée aurait été retirée par l'effet de la pulvérisation (voir partie droite la Figure 3.30). En effet, d'après Kissel et al. (2007), le faisceau d'ions primaires, lorsqu'il est utilisé en mode pulvérisation érode environ 10 monocouches / sec. On peut estimer qu'une monocouche correspond à peu près à une épaisseur de 0,4 nm. Les durées d'analyse pré-pulvérisation étant comprises entre 2 et 42 minutes, cette phase, préalable aux analyses, pourrait donc retirer entre environ 0.5 et 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à la surface des constituants des particules. Ces chiffres doivent être considérés comme des ordres de grandeur. L'incertitude sur ceux-ci est élevée et pourrait atteindre un facteur 10. Quoiqu'il en soit, l'épaisseur pulvérisée lors des étapes de pulvérisation est plus élevée que l'épaisseur typique des rims. La pulvérisation permettrait donc d'accéder à un matériau n'ayant pas subi les effets de l'irradiation ionique, c'est-à-dire au matériau ayant une composition pré-irradiation, soit en l'occurrence un matériau présentant une composition solaire.

Le dernier paramètre à considérer pour élaborer un scénario de formation des particules cométaires, est le lieu de formation des rims.

## Hypothèse finale : Irradiation de la surface des minéraux

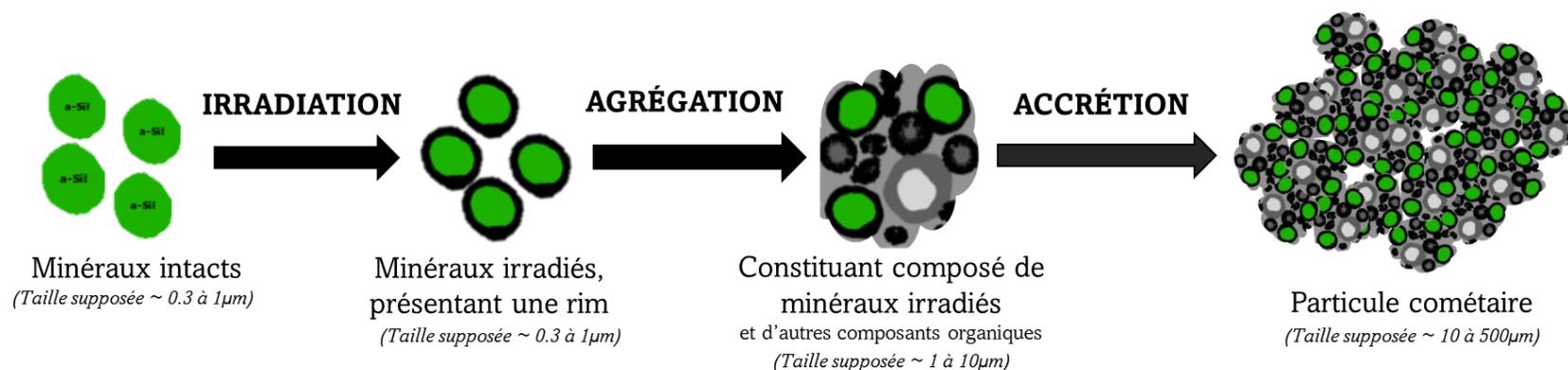


Figure 3.29 – Schéma illustrant l'hypothèse finale de la formation des rims au sein des particules cométaires à partir de minéraux cristallins (supposément silicatés). À chaque étape, l'illustration représente une coupe transversale des objets. Les structures vertes caractérisent les minéraux, et les structures noires autour des minéraux représentent les rims. Les autres constituants noirs et gris font référence aux constituants organiques (ou inorganiques) potentiels.

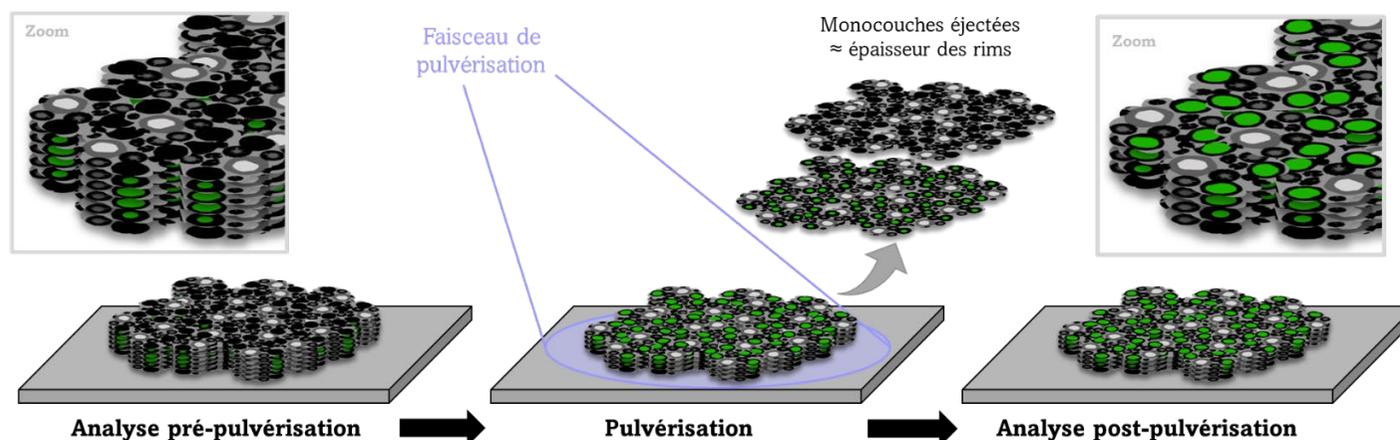


Figure 3.30 – Schéma illustrant l'étape de pulvérisation des particules cométaires dans l'instrument COSIMA, après la fragmentation de ces dernières lors de la collecte sur les cibles. Les particules analysées pré-pulvérisation présentent des minéraux, silicatés, irradiés en surface (structures noires sur la particule à gauche). L'étape de pulvérisation retire les premières monocouches, ou l'épaisseur caractéristique des rims, des minéraux irradiés. Les particules cométaires analysées post-pulvérisation présentent majoritairement la subsurface des minéraux silicatés irradiés, c'est-à-dire une fraction quasi intacte (structures vertes sur la particule au centre et à droite). La structure de la particule cométaire, prise pour exemple dans cette figure, est basée sur celle qui est présentée dans la Figure 3.29.

### 3.3.2 Formation des rims des cométaires : où, quand, comment ?

Les analyses faites avec l'instrument COSIMA ont révélé que les particules cométaires présentent une composition de surface et de subsurface, significativement différentes. La surface des particules cométaires est très largement appauvrie en éléments lourds, notamment en magnésium, en fer, en aluminium et en calcium. La subsurface de ces particules présente, quant à elle, une composition quasi solaire. La présence de rims est, à ce jour, la seule hypothèse cohérente que je puisse proposer pour expliquer la dispersion et les faibles valeurs des rapports Mg/Si, Fe/Si, Al/Si et Ca/Si mesurées avant pulvérisation. Ces « rims » seraient formées lors de l'irradiation par des particules chargées, conduisant à l'éjection préférentielle de certains des éléments constitutifs des minéraux et à l'amorphisation des surfaces. Comme nous venons de le voir, ces rims ne seraient pas présentes uniquement à la surface des particules collectées par COSIMA, mais seraient présentes à la surface des « constituants » de ces particules. L'irradiation par des particules chargées auraient donc dû avoir lieu avant l'accrétion des particules collectées par COSIMA qui ont une taille de l'ordre de la dizaine ou centaine de microns. Néanmoins, le moment et le lieu auxquels cette irradiation a pu se produire restent encore à préciser. Dans cette partie nous discuterons de différentes hypothèses plausibles.

Des expérimentations en laboratoire ont été menées afin de mieux comprendre les processus d'amorphisation ainsi que les modifications chimiques induites par une irradiation de minéraux par des particules chargées (Carrez et al., 2002; Demyk et al., 2001; Demyk et al., 2004; Dukes et al., 1999; Jäger et al., 2016). L'ensemble de ces travaux montrent que l'énergie des ions, responsables de l'amorphisation et des changements de composition en surface, est de l'ordre de 1 à 20 keV. En effet, une énergie inférieure à 1 keV ne conduit pas à une altération significative des minéraux. Les ions ayant une énergie supérieure à 20 keV pénètrent quant à eux profondément dans les minéraux, sans produire d'amorphisation ou l'éjection des éléments constitutifs des minéraux. Ces considérations énergétiques permettent d'exclure une irradiation du matériau cométaire par des protons de hautes énergies qui constituent la majeure partie des rayons cosmiques (énergies supérieures à 1 MeV). Néanmoins, les énergies des ions permettant l'amorphisation et la modification chimique des surfaces correspondent aux énergies typiques du vent solaire (Logachev et al., 2002), et à celles des ions entrant en collision avec des particules solides au sein des ondes de choc provoquées par des supernovæ dans milieu interstellaire (Demyk et al., 2001; Jones et al., 1996).

L'irradiation des matériaux cométaires pourrait donc être due au vent solaire et avoir eu lieu dans le disque protoplanétaire en parallèle de l'accrétion des particules de 10 à 100 microns, ou dans les ondes de choc générées par des supernovæ, c'est-à-dire dans le milieu interstellaire.

- **Formation des rims dans le milieu interstellaire :**

Des grains de silicate se forment autour des étoiles de la branche des géantes rouges (RGB) et de la branche des géantes asymptotiques (AGB) (Jones, 2005). Ces dernières expulsent par leur vents stellaires des particules de poussières silicatées vers le milieu interstellaire (MIS). Les silicates formés par ces étoiles sont à la fois amorphes et cristallins, à hauteur de 80 et 20% respectivement (Kemper et al., 2004). En revanche, dans le MIS diffus, les silicates cristallins sont beaucoup plus rares, représentant moins de 2% des silicates interstellaires (Kemper et al., 2004, 2005). Le milieu interstellaire diffus et les nuages moléculaires sont dominés par la présence de grains de silicates presque entièrement amorphes (Kemper et al., 2004, 2005; Li and Draine, 2001). Il existe donc des phénomènes d'altérations responsables de l'amorphisation des silicates entre leur formation dans les géantes rouges et leur séjour dans le MIS (Jones et al., 1996). Certains de ces phénomènes

peuvent conduire à l'amorphisation partielle ou totale de la structure de ces grains silicatés, à l'origine cristallins, selon la taille initiale des grains (Molster and Kemper, 2005).

Des expériences de laboratoire ont été menées pour tenter de comprendre quel(s) processus d'altération spatiale favorise(nt) l'amorphisation des silicates cristallins. Les ondes de choc générées par l'explosion de supernovæ conduisent les grains de silicates à interagir avec des ions et des atomes, dont l'énergie dépend essentiellement de la vitesse de propagation de l'onde de choc (Demyk et al., 2001). Plusieurs études ont montré que les grains de silicates pouvaient être amorphisés par les ions H<sup>+</sup> et He<sup>+</sup> possédant des énergies comprises entre 1 et 20 keV (Borg et al., 1983; Bradley, 1994; Carrez et al., 2002; Demyk et al., 2001; Dukes et al., 1999).

En plus de l'amorphisation, ces processus conduisent aussi à la modification chimique de la surface des minéraux irradiés. Demyk et al. (2001), Brucato et al. (2002) et Carrez et al. (2002) ont montré en particulier une diminution des rapports Mg/Si et O/Si lors de l'irradiation. Cette diminution est d'autant plus forte que la fluence d'ions est grande. La surface de l'échantillon irradiée présente alors un gradient de Mg/Si et O/Si sur une profondeur d'environ 100 nm, qui correspond à la profondeur typique de pénétration des ions ayant une énergie de quelques keV.

L'interaction des grains de silicates avec les ondes de choc générées par les supernovæ engendre donc à la fois une amorphisation et un changement de composition chimique (Brucato et al., 2002; Carrez et al., 2002; Demyk et al., 2001; Demyk et al., 2004). Ces couches amorphes et appauvries en certains éléments, présentes à la surface des grains minéraux, sont appelées des « rims ». Ces dernières présentent un appauvrissement généralisé en éléments lourds, dû à l'éjection préférentielle de certains cations (Bradley, 1994; Liebau, 1985). L'éjection est favorisée pour les ions et des éléments ayant une faible énergie de liaison au sein de la matrice minérale. Les éléments alors préférentiellement éjectés des olivines et des pyroxènes, lors de la pulvérisation engendrée par altération spatiale, sont le magnésium, l'oxygène, le calcium et le fer (Engrand et al., 2020; Engrand et al., 2019; Keller and Berger, 2014; Keller and McKay, 1997; Toppani et al., 2006). Les éléments comme le silicium présentant de fortes liaisons covalentes sont peu éjectés lors de l'irradiation (Bradley, 1994).

Si de tels grains silicatés sont intégrés dans le nuage moléculaire, puis dans la nébuleuse protosolaire à l'origine du Système Solaire, il est possible que ces derniers aient été conservés dans les zones externes du disque, avant de s'accréter pour former des noyaux cométaires tels que celui de 67P. Ainsi, les particules cométaires de 67P analysées par COSIMA seraient constituées de grains silicatés portant en leur surface des rims héritées du milieu interstellaire.

Néanmoins, les grains de silicates dans le milieu interstellaires diffus ont une distribution en taille comprise entre 25 et 250 nm (Mathis et al., 1977). L'épaisseur des rims présentes dans les particules cométaires ne peut malheureusement pas être estimée par les observations réalisées par COSIMA. Néanmoins, les rims naturelles, étudiées dans ce manuscrit, ont généralement une profondeur de l'ordre de 100 nm. Si l'irradiation par des particules chargées a eu lieu dans le MIS diffus, elle aurait donc impacté une fraction très importante du volume des grains interstellaires. Les analyses, réalisées avant et après pulvérisation par l'instrument COSIMA, conduisent à des compositions élémentaires significativement différentes. Ces observations laissent penser que les rims appauvries en éléments lourds, comme le Mg et le Fe, ne représentent qu'une fraction faible du volume total des particules cométaires analysées. Cet argument qualitatif semble infirmer l'hypothèse d'une irradiation du matériau cométaire dans le milieu interstellaire diffus. Il faut néanmoins garder à l'esprit que l'épaisseur des rims présentes dans les particules de 67P n'a pas été mesurée, et que la taille des constituants potentiellement hérités du MIS n'est aussi qu'une

estimation. Notre scénario semble compatible avec les plus grandes gammes de tailles de grains interstellaires, et les faibles gammes d'épaisseur de rims. Il l'est moins pour les tailles « moyennes » de grains. Une mesure directe de l'épaisseur des rims présentes dans des particules est nécessaire pour mieux contraindre ce scénario.

- **Formations des rims dans le disque protoplanétaire interne :**

Le vent solaire conduit à la modification de la surface des objets sans atmosphère du Système Solaire. Ce phénomène est appelé « space weathering » ou altération spatiale (Pieters and Noble, 2016). Le vent solaire contient des particules chargées dont la plupart ont une énergie de l'ordre de 1 keV (Poppe et al., 2018). Les rims amorphes et appauvries en certains éléments, observées à la surface des grains collectés à la surface de l'astéroïde Itokawa et de la Lune, sont dues à l'irradiation par le vent solaire, mais aussi au bombardement micrométéoritique (Chaves and Thompson, 2022; Keller and McKay, 1997; Matsumoto et al., 2015; Matsumoto et al., 2016; Noguchi et al., 2014). Les impacts de ces deux processus sur la formation des rims sont complexes et se superposent. Néanmoins, comme nous avons pu le voir précédemment (voir §1.5.5.1 et §3.2.1.5 et §3.2.1.6), les rims autour des échantillons lunaires majoritairement constitués de silicates sont les seuls et uniques échantillons extraterrestres, dont nous avons connaissance, qui possèdent une composition élémentaire présentant une forte similitude avec celle de la surface des particules de 67P. Le bombardement micrométéoritique peut engendrer un apport exogène de matière. Ceci permet d'expliquer l'enrichissement de certains échantillons, collectés en surface de l'astéroïde Itokawa, en éléments mineurs comme le calcium ou l'aluminium (Keller and Berger, 2014; Noguchi et al., 2014). Néanmoins, les faibles valeurs des rapports Mg/Si et Fe/Si observés à la surface des grains d'Itokawa et de la Lune pourraient majoritairement être dues aux processus d'irradiation. Concernant les grains lunaires, la modélisation des processus d'irradiation par le vent solaire indique que les rims se développent rapidement et atteignent un état stationnaire en  $10^5 - 10^6$  ans. Les rims lunaires, ayant une composition très similaires à celles présentes dans les particules cométaires, nous pouvons supposer que les rims cométaires et lunaires ont reçus une fluence d'ions du même ordre de grandeur. Dans le disque protoplanétaire, il semble que les particules ayant une taille comparable à celle collectées par COSIMA (environ 10 ou 100 microns) aient pu s'accréter en quelques dizaines de milliers d'années seulement (Laibe et al., 2008; Weidenschilling, 1997).

Si le vent solaire du Soleil jeune était émis avec le même flux que le vent solaire actuel, on peut donc estimer que l'irradiation des matériaux auraient dû avoir lieu à environ à 0.1 ua du Soleil, dans le disque protoplanétaire. La présence de telles rims dans les particules cométaires pourrait donc potentiellement être la signature de matériaux altérés, hérités des zones internes du disque protoplanétaire, dans les noyaux cométaires. Cette interprétation semble en accord avec les conclusions des travaux menés sur les particules cométaires issues de 81P/Wild 2, rapportées sur Terre par la mission Stardust (Brownlee, 2014). Néanmoins, les spectres infrarouges de certaines comètes présentent les signatures de silicates cristallins (Crovisier et al., 1997; Hanner and Bradley, 2004). Ces silicates cristallins sont habituellement liés à un apport provenant des régions internes du disque protoplanétaire. Les rims dont nous discutons sont, quant à elles, un matériau amorphe. Pour confirmer que les rims présentes dans les particules de 67P soient le résultat d'une irradiation ayant eu lieu dans les zones internes du disque protoplanétaire, une étude du rayonnement thermique de particules cristallines, possédant une rim amorphe en surface, est nécessaire. Ceci permettrait notamment de vérifier si la présence de rims amorphes est compatible avec les spectres infrarouges des poussières cométaires. L'hypothèse d'une irradiation du matériau cométaire dans les zones internes du disque protoplanétaire semble donc elle aussi plausible. Les mêmes remarques d'échelles de taille des rims, comparément à la taille des

constituants irradiés dans les particules cométaires, développés précédemment s'appliquent aussi dans le cas d'une altération dans les zones internes du Système Solaire. L'irradiation a dû avoir lieu sur des objets dont la taille est significativement plus élevée que la profondeur typique des rims.

### **3.4 Conclusion**

L'analyse de la composition des particules de 67P a été effectuée sous différents prismes. Tout d'abord, l'étude s'est portée sur l'analyse d'ions « élémentaires » d'intérêt, identifiés dans les analyses de surface des particules cométaires. Les éléments étudiés dans ce manuscrit sont au nombre de 11 : H, C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca et Fe. Les outils statistiques (ACP, coefficients de corrélations), ainsi que l'étude de l'évolution des rapports ioniques de ces éléments les uns par rapports aux autres, ont mis en perspective la variabilité de composition de chaque particules pour l'ensemble des ions « élémentaires » étudiés. De plus, ces études ont montré que les particules sont constituées d'une phase organique et d'une phase minérale, dans laquelle l'abondance de tous les éléments lourds est anticorrélée à celle du silicium.

Par la suite, nous avons mis en perspective l'évolution du signal des analyses effectuées avant et après l'étape de pulvérisation des particules cométaires. Cette étape est initialement employée pour nettoyer la surface des échantillons, mais érode en parallèle du nettoyage, la surface de ces derniers. Dans le cas des analyses COSIMA, cette étape a révélé que les analyses pré-pulvérisation et post-pulvérisation présentent une signature significativement différente. De plus, nous avons vu que les analyses pré-pulvérisation présentent la même signature que les analyses sans pulvérisation impliquée, qui sont finalement toutes caractéristiques de la composition de surface des particules cométaires. À l'inverse, les analyses post-pulvérisation sont quant à elles caractéristiques de la composition de subsurface des particules cométaires. Dans les deux cas, les deux matériaux (surface et subsurface) présentent une variabilité significative. Toutefois, il semble que la variabilité de composition est plus importante à la surface qu'en subsurface.

La composition élémentaire de la surface des particules cométaires, comparée à celle de la subsurface, présente un appauvrissement considérable pour tous éléments lourds, par rapport à Si et aux chondrites de type CI. En revanche, la composition de subsurface des particules cométaires présente, pour l'ensemble des éléments étudiés mis à part le carbone, une composition et une variabilité très similaires à ce qui est observé dans les CP-IDPs. Ceci semble donc renforcer l'idée que les CP-IDPs auraient une origine cométaire. L'abondance du carbone dans la subsurface des particules cométaires s'apparente davantage à l'abondance solaire que chondritique, suggérant que les éléments volatiles du matériau cométaire aient été mieux préservé que dans les chondrites de type CI ou les CP-IDPs.

À ce jour, la meilleure hypothèse pour expliquer l'appauvrissement généralisé en éléments lourds, par rapport à Si, à la surface des particules cométaires, est la présence de rims formée par irradiation. Les rims sont des structures amorphes formées autour de minéraux cristallins, dont l'existence a été révélée aussi bien dans des échantillons lunaires, des échantillons de l'astéroïde Itokawa, qu'au sein d'IDPs ou d'UCAMMs. Dans le cas de 67P, ces rims se trouveraient à la surface des constituants des particules cométaires, et se seraient formées à la suite d'une exposition prolongée aux particules chargées dont l'énergie est de quelques keV. La taille des constituants des supposées rims cométaires est difficile à contraindre. Seules des approximations d'échelles peuvent être suggérées. Nous suggérons que la taille des rims cométaires supposées se situe entre

20 à 200 nm d'épaisseur. Cette gamme de tailles est contrainte à partir des observations des rims naturelles, identifiées dans des échantillons provenant de la Lune, de l'astéroïde Itokawa, et d'IDPs. Concernant la taille des constituants des particules cométaires, sur lesquels les rims se situeraient, la gamme de taille supposée est comprise entre 0.5 et 10  $\mu\text{m}$ . Cette gamme est contrainte par les observations MIDAS, et par l'étude de la structure et des propriétés de fragmentation des particules analysées par COSIMA.

Enfin, concernant le lieu de formation, nous avons vu que deux scénarios peuvent être envisagés. Les particules chargées, dont la gamme d'énergie peut initier l'amorphisation et la modification de la composition chimique en surface de minéraux cristallins, peuvent à la fois provenir du rayonnement perçu dans les zones internes du disque protoplanétaire, ou des ondes de choc produites par des supernovæ dans le milieu interstellaire diffus. Dans les deux cas, les contraintes liées à la taille des constituants et à l'épaisseur des rims représentent un enjeu considérable. À ce stade, aucun des deux scénarios n'a été favorisé.

Le chapitre suivant sera dédié à l'étude de la composante organique des particules cométaires. Ce chapitre présentera à la fois le contexte, la méthodologie de traitement, les résultats et la discussion liés à la signature organique dans les particules cométaires.

## **Chapitre 4 : Matières organiques de synthèse : analogues de la matière organique cométaire ?**

---

Le deuxième volet de ma thèse porte sur l'étude la composante organique des particules de poussière de la comète 67P. Les origines et la structure de la matière organique primitive présente dans le Système Solaire sont complexes et encore mal comprises par la communauté scientifique, mais suscitent un intérêt fondamental en planétologie et en exobiologie. Dans le cadre de la mission Rosetta, de nombreuses molécules organiques, comme des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, ou encore des molécules oxygénées et azotées ont été identifiées et quantifiées dans la phase gazeuse de la comète 67P par l'instrument ROSINA (Hänni et al., 2023; Hänni et al., 2021; Rubin et al., 2020). L'instrument COSIMA a permis la détection d'une phase organique réfractaire dans les particules cométaires, qui représente près de 50% de leur masse (Bardyn et al., 2017). Dans les spectres de masses COSIMA, obtenus avant pulvérisation, le signal de la matière organique cométaire est présent principalement à de faibles rapports  $m/z$ . Pour la majorité des particules analysées, les ions organiques les plus intenses sont  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$  et  $CH_3^+$ ;  $C^+$  étant généralement l'ion le plus intense. Parmi les échantillons organiques de référence analysés avec l'instrument COSIMA RM, ceux présentant les spectres les plus similaires sont des échantillons de matière organique insoluble extraits de chondrites carbonées telles que Murchison ou Orgueil (Fray et al., 2016). Il a donc été proposé que la matière organique réfractaire contenue dans les particules présente des similarités structurelles avec la matière organique insoluble extraite des chondrites (Fray et al., 2016). Le rapport N/C de la matière organique réfractaire contenue dans les particules de la comète 67P est similaire à celui de la matière organique insoluble contenue dans les chondrites carbonées (Fray et al., 2017), néanmoins le rapport H/C est légèrement plus élevé dans la matière organique des comètes que dans celles des chondrites carbonées (Isnard et al., 2019). Ces études antérieures ne renseignent que très partiellement la structure potentielle de la matière organique réfractaire des comètes, et ne renseignent pas sur son origine. Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer la formation de la matière organique cométaire :

- **Un héritage interstellaire** : formation de la matière organique dans les zones froides du milieu interstellaire, c'est-à-dire dans les nuages moléculaires denses, à partir d'un mélange de glaces carbonées, azotées et oxygénées ayant condensé à la surface de grains de silicates. Ce mélange de glaces aurait été irradié par les rayonnements cosmiques galactiques de haute énergie ou photolysé par rayonnement UV (Greenberg, 1998). Les zones externes du disque protoplanétaire sont également envisagées comme lieu de formation, à basse température, de ces organiques (Cottin et al., 2001; Moore et al., 1983).
- **Une synthèse dans le disque protoplanétaire** : formation de la matière organique à haute température, dans les zones internes du disque protoplanétaire par des réactions de type Fischer-Tropsch (FTT) et Haber-Bosch (HBT) à la surface de grains silicatés (Hill and Nuth, 2003; Nuth et al., 2008).

Des échantillons simulant ces deux processus de formation ont été produits en laboratoire et analysés par l'instrument par COSIMA RM. Cette partie est consacrée à l'étude de ces échantillons de matière organique, représentatifs des deux hypothèses de formation, qui ont des contextes astrophysiques très différents. Une fois isolé au sein des spectres mesurés, le signal de ces deux types de matières organiques de synthèse a été comparé à celui de la composante organique présente dans les particules cométaires de 67P.

Ce chapitre est dédié à un travail relativement distinct de celui présenté dans les deux chapitres précédents. Afin d'en faciliter la lecture, j'ai choisi d'y traiter successivement les parties matériels et méthodes, puis résultats et discussion, afin d'éviter de trop nombreux aller-retours avec le chapitre 2 de ce manuscrit. La méthodologie de sélection appliquée aux spectres de ces

échantillons repose essentiellement sur le taux de contamination, dans les spectres, caractérisé par l'intensité des fragments du PDMS aux rapports  $m/z = 73$  et  $147$ . Nous verrons que l'intensité des ions spécifiques à la contamination permet de bien distinguer les spectres mesurés sur les échantillons organiques formés par réaction FTT et HBT, des spectres mesurés sur les cibles d'analyse. La sélection des spectres des échantillons formés par irradiation des glaces nécessite quant à elle une étude plus approfondie. Le déroulement de la sélection des spectres suit la même logique que ce qui a été fait pour les particules cométaires, à savoir :

- Identifier les spectres intentionnellement acquis sur la cible sur laquelle les échantillons ont été déposés afin de caractériser la contamination. Ces *spectres cibles* seront les spectres de référence utilisés pour déduire la contamination résiduelle dans les *spectres échantillon*.
- Distinguer les spectres acquis sur les échantillons, afin de sélectionner les spectres caractéristiques du signal de l'échantillon. Les spectres dans lesquels le signal de la contamination est élevé, sont exclus. Cette étape requiert l'identification des caractéristiques spectrales propres aux échantillons étudiés.
- Extraire le signal de l'échantillon en déduisant la contamination résiduelle. Il s'agit de quantifier la fraction de contamination résiduelle dans les *spectres échantillons*, que l'on exprime par le facteur de normalisation, afin de la déduire.

## 4.1 Simulation d'échantillons de matière organique formés par réactions de type Fischer-Tropsch et Haber-Bosch

### 4.1.1 Description des échantillons

Les réactions de type Fischer-Tropsch (FTT) sont des réactions de réduction du CO par H<sub>2</sub> se produisant généralement sur une surface catalytique composée de fer, de nickel ou encore de silicium. L'hydrogénation du CO générée par les réactions FTT produit essentiellement du méthane, mais aussi des hydrocarbures de masses moléculaires plus élevées. Les réactions de type Haber-Bosch (HBT) sont quant à elles des réactions catalytiques de réduction du N<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>, et forment de l'ammoniac. Le modèle de formation à haute température de la matière organique cométaire primitive dans la nébuleuse protosolaire est généralement basé sur ces types réactions, dans lesquelles H<sub>2</sub>, CO et N<sub>2</sub> ainsi que des surfaces catalytiques, tels que les grains de silicates, sont présents en abondance (Kress and Tielens, 2001).

Les échantillons de matière organique étudiés dans cette partie ont été formés par réactions FTT et HBT en laboratoire par J. Nuth (NASA GSFC) à partir du dispositif expérimental présenté en Figure 4.1 (Hill and Nuth, 2003; Nuth et al., 2008). Le substrat catalyseur utilisé pour initier les réactions FTT et HBT sont des grains de silicates ferreux amorphes. Les gaz précurseurs de ces échantillons sont le monoxyde de carbone (CO), le diazote (N<sub>2</sub>) et le dihydrogène (H<sub>2</sub>). Ce procédé catalytique produit en surface une première couche d'hydrocarbures qui, par la suite, joue elle-même le rôle de catalyseur dans la continuation de sa propre synthèse. Des molécules carbonées de haut poids moléculaires se forment progressivement à la surface des grains silicatés.

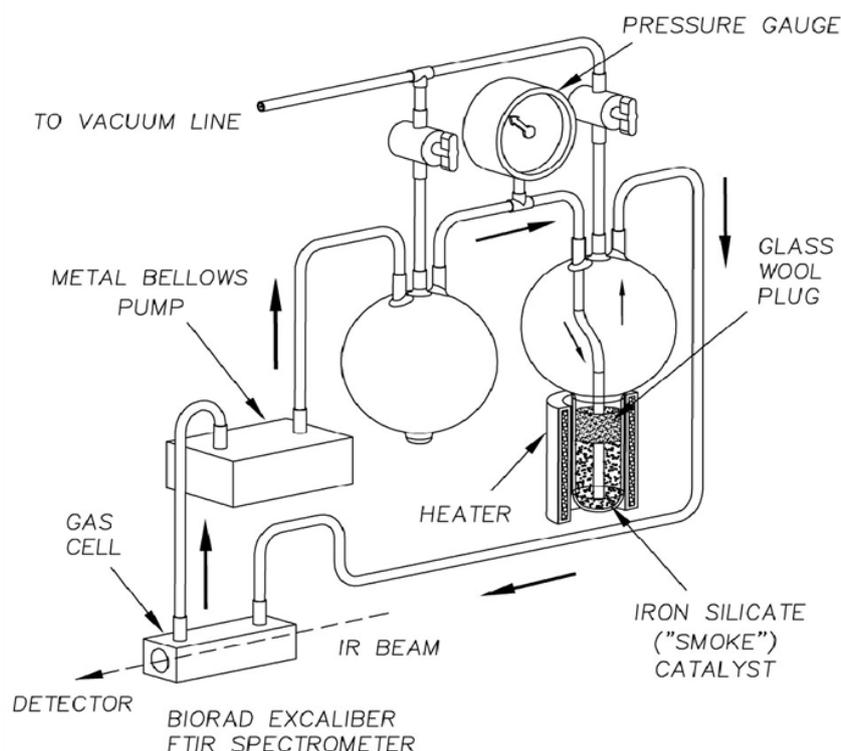


Figure 4.1 – Dispositif expérimental utilisé pour générer les échantillons de matière organique formés par FTT et HBT, sous conditions de pression et de température contrôlées. Crédits : (Nuth et al., 2008).

Premièrement, un volume de 25 cm<sup>3</sup> de grains de silicates de fer amorphes, servant de surface catalytique, est placé dans le dispositif expérimental. Le gaz est ensuite introduit dans ce dispositif avec une pression totale est de 700 torrs<sup>8</sup> (75 torrs CO, 75 torrs N<sub>2</sub> et 550 torrs H<sub>2</sub>). Le gaz est ensuite chauffé puis analysé en continu par un spectromètre FTIR. Lors de l'acquisition du premier spectre infrarouge, seul le CO est détecté. Par la suite, la décroissance du CO ainsi que la formation de méthane, d'eau et de dioxyde de carbone est mesurée périodiquement. Lorsque le CO a été réduit à environ 10% de sa concentration initiale, un dernier spectre IR est mesuré, puis le système est refroidi : c'est la fin du premier cycle. Le gaz est évacué à moins de 0,1 torr avant l'introduction d'un nouveau mélange CO/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, qui va à nouveau être chauffé : un second cycle commence. Les catalyseurs subissent plusieurs cycles d'exposition successifs pour permettre d'étudier l'évolution de leurs propriétés catalytiques en fonction du temps d'exposition au gaz. L'influence de la température appliquée lors de la formation de ces composés organiques est également un paramètre étudié. En termes de durées équivalentes, 15 cycles d'exposition des grains de silicates (les catalyseurs) correspondent à près de 3000 ans d'exposition au gaz de la nébuleuse protosolaire. À l'issue de ces cycles d'exposition, un édifice organique macromoléculaire contenant du carbone, de l'azote et de l'hydrogène s'est formé à la surface des grains de silicates.

Quatre échantillons de matière organique synthétisés par ce procédé ont été analysés par COSIMA RM. Ces échantillons et leur température de préparation respective sont présentés dans le tableau 4.1. Une fois préparés, les échantillons ont été déposés sur deux cibles COSIMA en or (voir Tableau 4.1 et Figure 4.2).

<sup>8</sup> 700 torrs = 933.257 mbar

Tableau 4.1 – Liste et informations des échantillons de matière organique formés par réaction FTT et HBT.

Nom de la cible	5A3		5A6	
n° d'échantillon	10	11	12	14
Température de chauffage	600°C	730°C	600°C	400°C

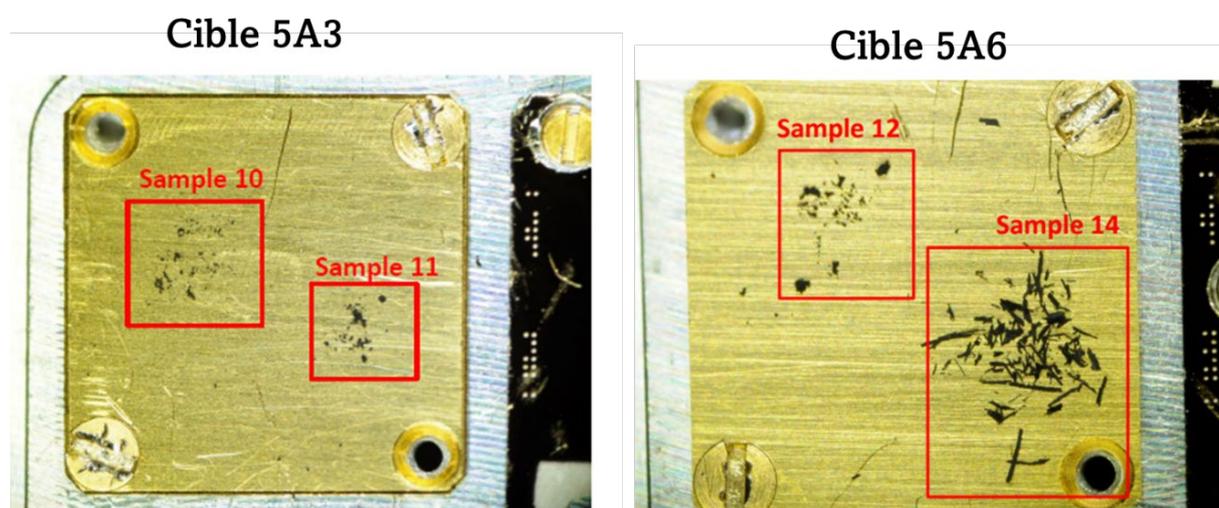


Figure 4.2 – Images des échantillons de matière organiques préparés par réaction FTT et HBT répartis sur les cibles 5A3 et 5A6.

Chaque échantillon a été analysé à plusieurs reprises, aussi bien en mode positif qu'en mode négatif, grâce à l'instrument COSIMA RM. Seules les analyses en mode positif ont été considérées dans le cas de cette étude. La Figure 4.3 présente les trois matrices analytiques, en forme de *linescan*, employées pour analyser les échantillons 10 et 11 placés sur la cible 5A3. La *linescan* Y=4750 a été intentionnellement effectuée pour analyser le signal de la cible (voir zooms sur la Figure 4.3). Au total, 20 spectres ont été acquis par *linescan*, soit 60 spectres par échantillon. Pour caractériser le signal de la cible, 40 spectres ont été effectués. On remarque sur la figure 4.3, que les matrices analytiques ont une extension spatiale plus grande que les échantillons. Ces matrices contiennent donc des spectres acquis sur la cible et sur l'échantillon considéré. La Figure 4.4 présente les matrices analytiques réalisées pour analyser les échantillons 12 et 14, placés sur la cible 5A6. Ici, moins de spectres ont été acquis par échantillons ; 30 (3x10) spectres pour l'échantillon 12 et 50 (5x10) spectres pour l'échantillon 14 (voir zooms sur la Figure 4.4). Une analyse spécifique a été effectuée pour caractériser le signal de la cible environnant chacun de ces deux échantillons (Y=6250 pour l'échantillon 12 et Y=4600 pour l'échantillon 14).

Pour ces quatre échantillons, la procédure d'extraction du signal de la matière organique dans chaque spectre est similaire à ce qui a été effectué pour les particules cométaires. Cette procédure sera présentée ci-après.

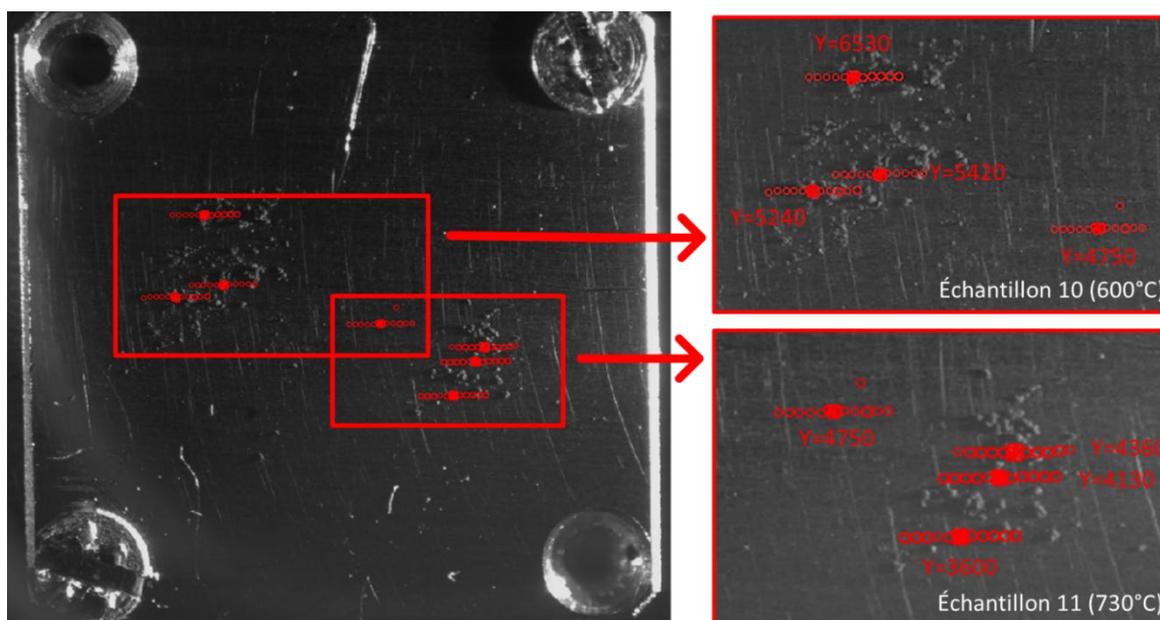


Figure 4.3 – Image du COSISCOPE de la cible 5A3 sur laquelle la position des matrices analytiques effectuées pour analyser les échantillons 10 et 11 sont représentées. Sur la droite, un zoom sur les deux échantillons analysés : en haut l'échantillon 10, en bas l'échantillon 11. Les linescan Y=6530, Y=5420 et Y=5240 ont été effectuées sur l'échantillon 10. Les linescan Y=4360, Y=4130 et Y=3600 ont été effectuées sur l'échantillon 11. La linescan Y=4750 a été effectuée intentionnellement pour analyser le signal de la contamination de surface de cette cible.

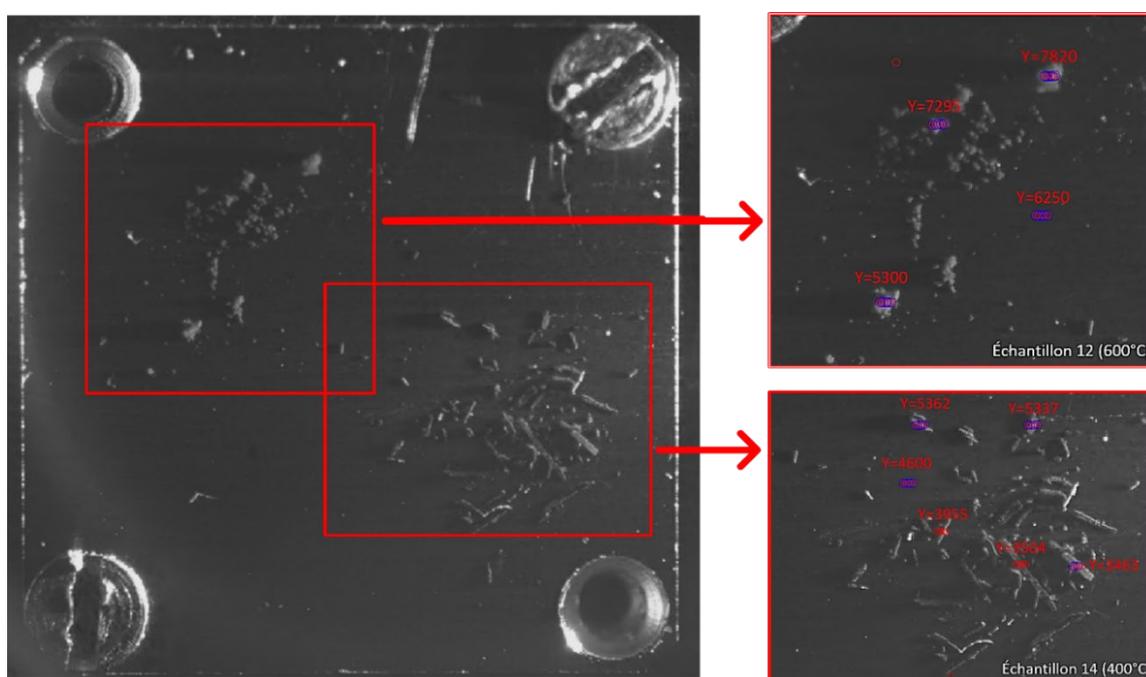


Figure 4.4 – Image du COSISCOPE de la cible 5A6 sur laquelle la position des matrices analytiques effectuées pour analyser les échantillons 12 et 14 sont représentées. Sur la droite, un zoom sur les deux échantillons analysés : en haut à gauche l'échantillon 12, en bas à droite l'échantillon 14. Les linescan Y=7820, Y=7295 et Y=5300 ont été effectuées sur l'échantillon 12. Les linescan Y=5362, Y=5337, Y=3955, Y=3504 et Y=3463 ont été effectuées sur l'échantillon 14. Les linescan Y=6250 et Y=4600 ont été effectuées intentionnellement pour analyser le signal de la contamination de surface de cette cible.

### 4.1.2 Extraction du signal des échantillons

Pour ce qui concerne les échantillons 10, 11 et 14, j'ai réussi à isoler un signal propre aux échantillons. Les résultats concernant ces 3 échantillons seront donc développés dans le corps du texte, néanmoins le détail de la méthodologie sera uniquement présenté pour l'échantillon 10. L'étude effectuée sur les autres échantillons est précisée en Annexe O. Le signal de l'échantillon 12 étant très faible, il n'a pas pu être isolé de manière convaincante. Ce dernier échantillon ne sera donc pas considéré par la suite.

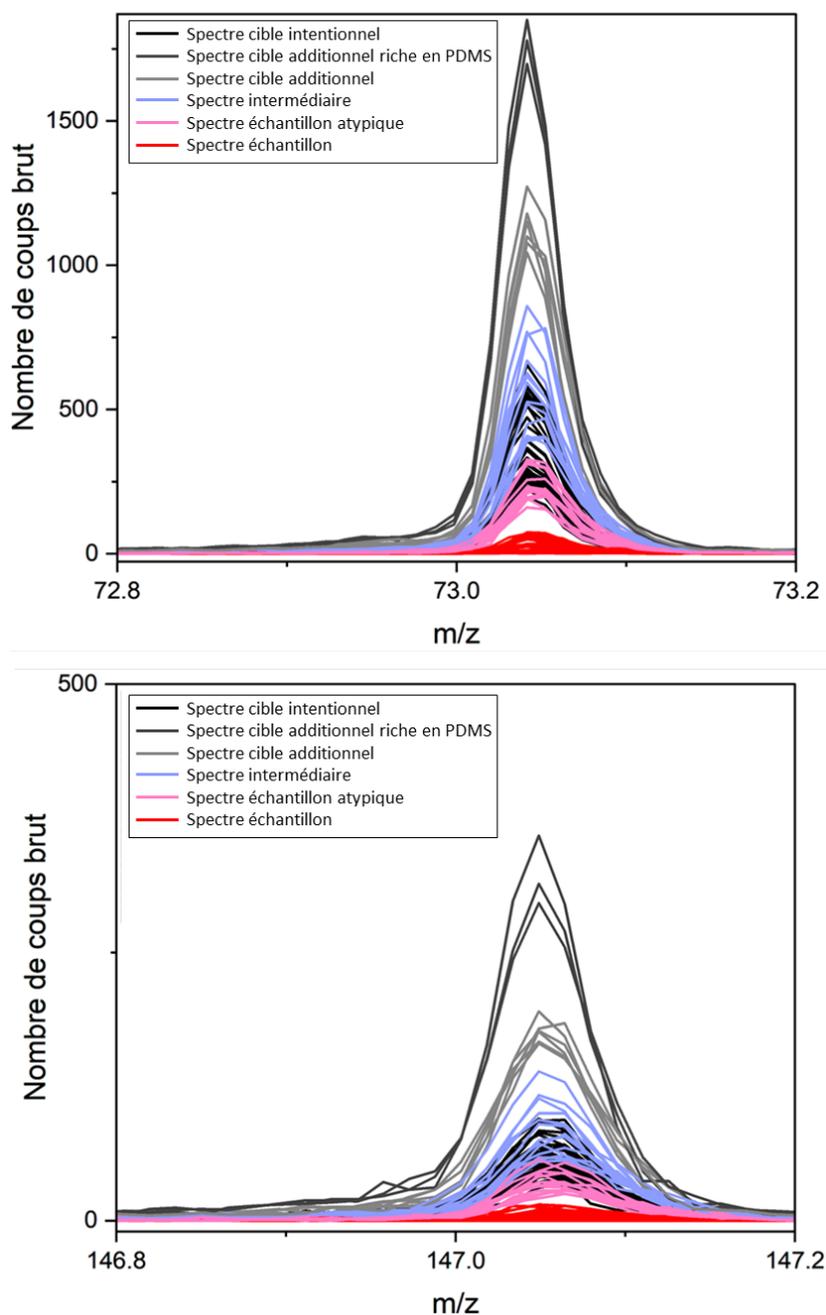


Figure 4.5 – Intensité des principaux fragments du PDMS aux rapports  $m/z=73$  (panneau supérieur) et  $m/z=147$  (panneau inférieur) dans les 70 spectres de masses acquis pour caractériser le signal de l'échantillon 10 et celui de la cible 5A3. Le code couleur associé à chaque spectre est décrit sur la légende et détaillé dans le texte.

Tout d'abord, le signal des 30 spectres dédiés à l'étude de l'échantillon 10, est comparé à celui des 40 spectres mesurés sur la cible intentionnellement. Sur la Figure 4.5, sont présentés les rapports  $m/z = 73$  et  $147$  de ces 70 spectres de masse. À partir de ces tracés, les spectres ont été classés en 6 types <sup>9</sup>, essentiellement en fonction de l'intensité brute des deux pics principaux du PDMS, des ions primaires d'indium à  $m/z=115$  et des ions  $C^+$  à  $m/z=12$ . Le détail de la classification à ces masses est présenté en Annexe P La classification et les caractéristiques attachées aux 6 types de spectres sont les suivantes :

- *Spectres cible intentionnels* : Ces 40 spectres ont été acquis intentionnellement sur la cible afin de caractériser le signal de la contamination. Le pic le plus intense de ces spectres est celui des ions primaires  $In^+$ , et le pic du PDMS à  $m/z=73$  n'est pas un pic dominant du spectre. L'intensité des ions  $CH_3^+$  est plus élevée que celle des ions  $C^+$  dans ces spectres.
- *Spectres cible additionnels riches en PDMS* : Ces spectres ont été acquis sur la cible à proximité de l'échantillon, aux extrémités des linescan. Ces spectres sont dominés par le signal du PDMS à  $m/z=73$ , et le pic des ions primaires  $In^+$  est faible. L'intensité du PDMS dans ces spectres est plus intense que dans les spectres cible intentionnels, ce qui est inhabituel. L'intensité des ions  $CH_3^+$  est plus élevée que celle des ions  $C^+$  dans ces spectres.
- *Spectres cible additionnels* : Ces spectres ont été acquis sur la cible à proximité de l'échantillon, aux extrémités des linescan. Ces spectres sont dominés par les ions  $In^+$ , et le pic du PDMS à  $m/z=73$  est le deuxième pic dominant le spectre. L'intensité du PDMS est tout de même plus intense que dans les spectres cible intentionnels. L'intensité des ions  $CH_3^+$  est plus élevée que celle des ions  $C^+$  dans ces spectres.
- *Spectres intermédiaires* : Ces spectres ont sûrement été acquis à la frontière entre l'échantillon et la cible. Ces spectres sont dominés par le signal des ions primaires  $In^+$ , le pic du PDMS à  $m/z=73$  n'est pas le second pic majoritaire mais il aussi intense que dans les spectres cible intentionnels. L'intensité des ions  $CH_3^+$  est plus élevée que celle des ions  $C^+$  dans ces spectres.
- *Spectres échantillon atypiques dans lesquels le signal de la contamination reste élevé* : Ces spectres semblent avoir été acquis sur l'échantillon mais l'intensité du PDMS, qui reste assez élevée, rend leur attribution ambiguë. Ces spectres sont dominés par le signal des ions primaires  $In^+$ . Le pic du PDMS à  $m/z=73$  n'est pas un pic majoritaire, mais y est tout de même aussi intense que dans les spectres cible intentionnels. Ici, l'intensité des ions  $CH_3^+$  est plus faible que celle des ions  $C^+$ .
- *Spectres échantillon dans lesquels le signal de la contamination est faible* : Ces spectres semblent avoir été acquis sur l'échantillon. Ces spectres sont dominés par le signal de l'indium et le signal du PDMS est très faible, plus faible que dans les *spectres cible intentionnels*. Ici aussi, l'intensité des ions  $CH_3^+$  est plus faible que celle des ions  $C^+$ .

---

<sup>9</sup> L'étude des spectres de l'échantillon 11 présente cette même déclinaison de types de spectres. Pour l'échantillon 14, il n'y a pas de *spectres échantillon atypiques*.

Cette classification est soutenue par la cartographie présentée en Figure 4.6. Cette figure met en parallèle la localisation de chaque spectre avec la position de l'échantillon (panneau supérieur) et avec le code couleur utilisé ci-dessus associé à chaque « type spectral » (panneau inférieur).

L'attribution du type de spectre en fonction du signal est cohérent avec l'agencement spatial des spectres par rapport à l'emplacement des échantillons. En effet, les spectres cibles additionnels, présentant un signal similaire à celui des spectres cibles intentionnels, se trouvent aux extrémités des linescans, là où l'échantillon n'est pas présent. Au contraire, les spectres échantillons, sont bien situés sur l'échantillon.

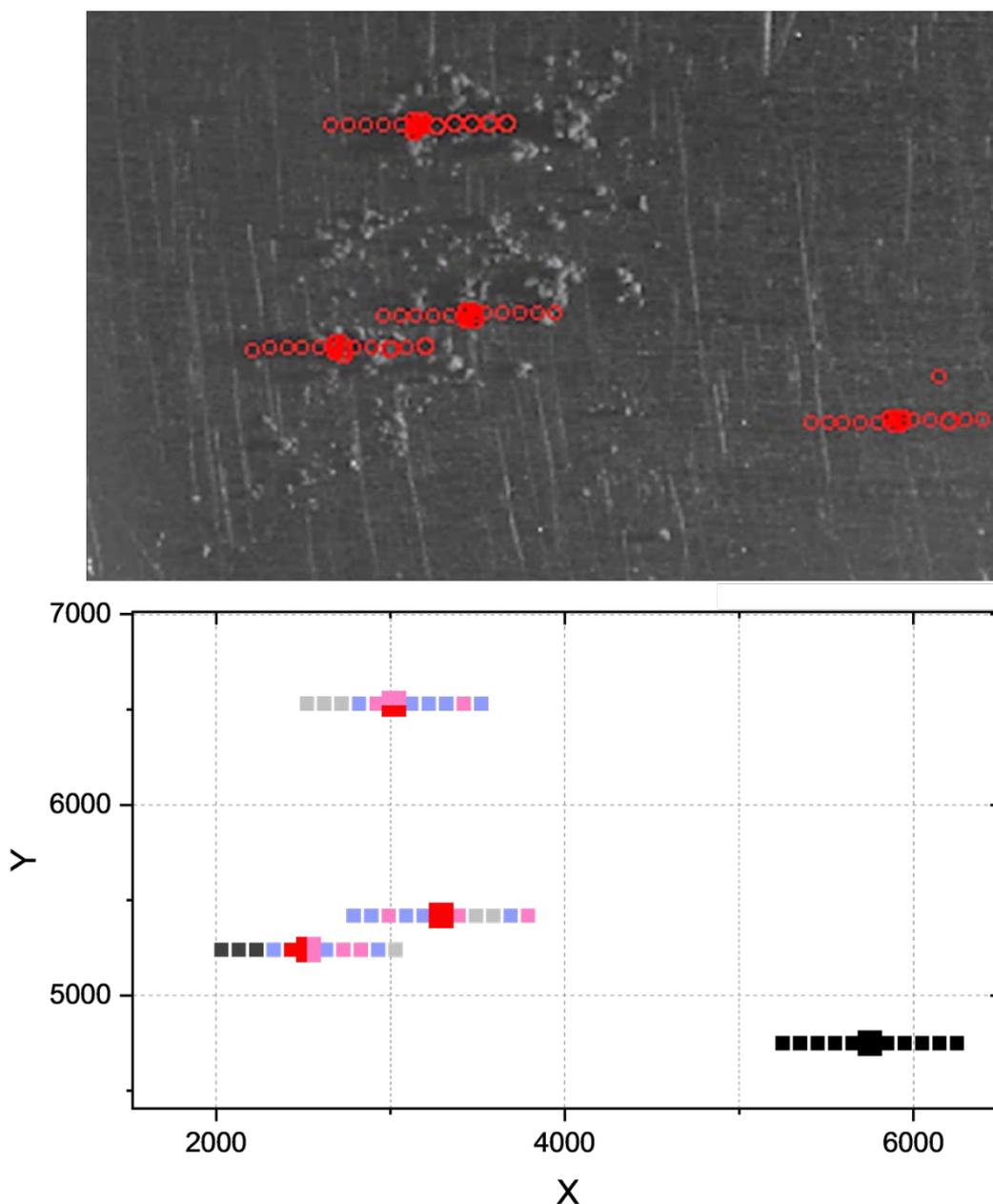


Figure 4.6 – Position des 70 spectres de masse acquis pour caractériser l'échantillon 10. Sur le panneau supérieur, les coordonnées des spectres sont superposées à l'image COSISCOPE permettant de visualiser la répartition de l'échantillon 10 sur la cible. Sur la panneau inférieur, les spectres ont été colorés selon le code couleur associé à chaque type de spectre explicité dans le texte.

Pour une première approche, seuls les *spectres cible intentionnels* ont été utilisés pour caractériser le signal de la cible, et seuls les *spectres échantillon* dans lesquels le signal de la contamination est faible ont été sélectionnés pour caractériser le signal des échantillons. Ces derniers présentent à la fois une intensité plus faible en PDMS que dans les spectres cibles intentionnels, et un profil spectral général significativement différent de celui des spectres cibles.

Ainsi, afin d'augmenter le rapport signal/bruit et d'obtenir la signature moyenne de la cible et des échantillons, l'ensemble des spectres d'une même catégorie a été sommé, afin d'obtenir le spectre cible moyen et le spectre échantillon moyen associé à chacun des 3 échantillons.

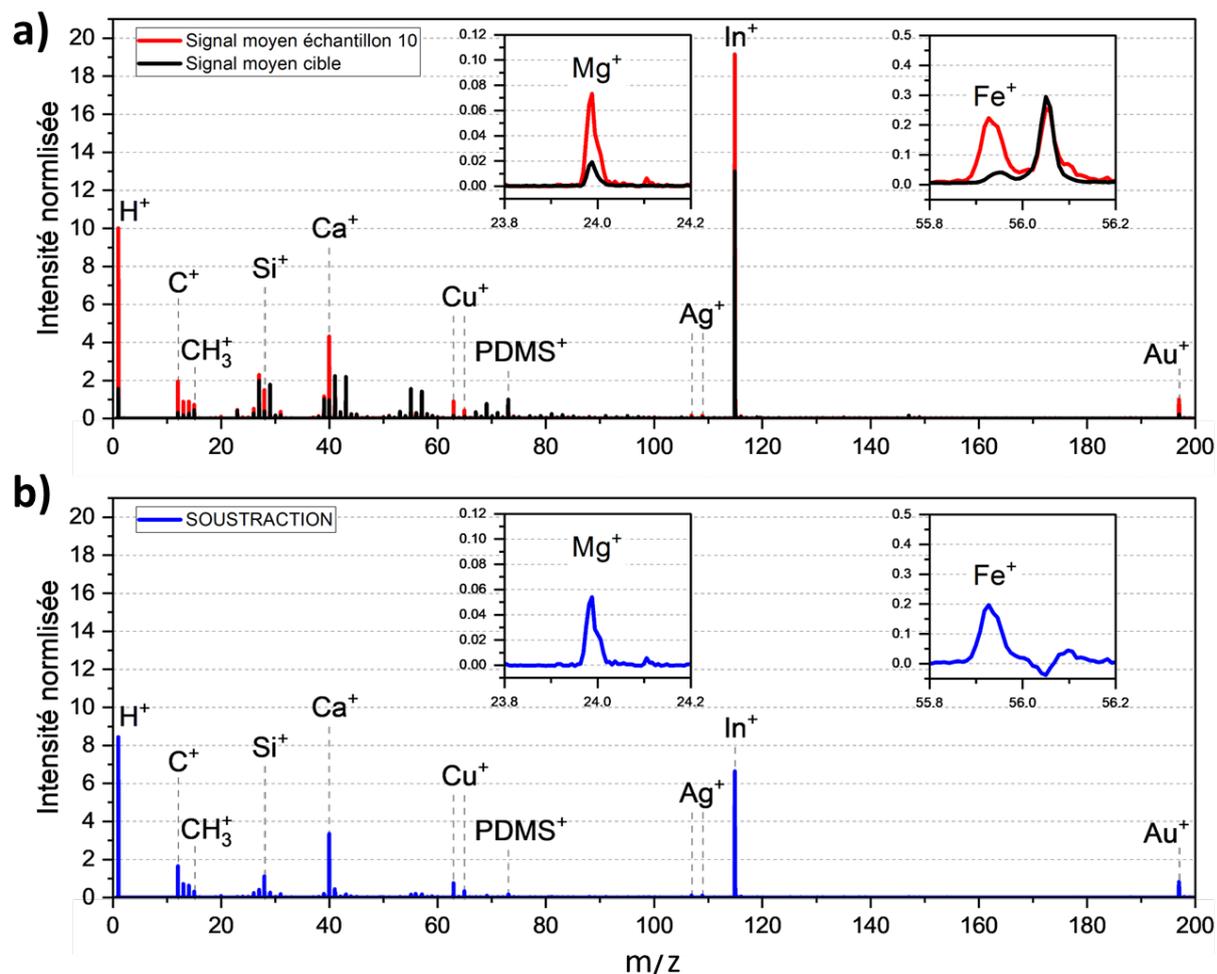


Figure 4.7 – Comparaison du signal des spectres cible et des spectres échantillon. Sur le panneau supérieur, le spectre de masse moyen acquis sur l'échantillon 10 (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5A3 (en noir) sont présentés. Les deux spectres ont été normalisés à l'intensité de l'ion majoritaire  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  du PDMS détecté dans les spectres à  $m/z=73,05$ . Sur le panneau inférieur, la soustraction de ces deux spectres est présentée.

Sur la Figure 4.7, le panneau a) présente le spectre moyen de l'échantillon 10 auquel est superposé le spectre moyen de la cible 5A3 normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre de l'échantillon 10. Le panneau b) de cette même figure présente la soustraction de la contamination résiduelle dans le spectre de l'échantillon 10. Cette soustraction approxime le signal intrinsèque de l'échantillon. Cette procédure a été effectuée pour les échantillons 11, 12 et 14 (voir Annexe Q). On constate alors que les ions moléculaires contenant du carbone et provenant de l'échantillon analysé sont les fragments organiques de types  $\text{C}_1\text{H}_y^+$ . L'ion  $\text{H}^+$ , qui provient majoritairement de

l'échantillon, peut également être attribué à la composante organique. Dans le signal provenant de l'échantillon, on constate la présence des ions  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  et  $\text{Fe}^+$  qui correspondent probablement aux grains silicatés servant de catalyseurs lors des réactions FTT et HBT. On retrouve également dans ces spectres du cuivre et de l'argent. Ces derniers sont difficilement interprétables et ne peuvent être attribués au signal intrinsèque des échantillons organiques formés. L'une des hypothèses serait qu'ils proviendraient d'une contamination additionnelle lors de la préparation de l'échantillon. Des ions  $\text{Ca}^+$  sont aussi visibles dans le spectre de l'échantillon. Ce calcium pourrait également provenir d'une contamination extérieure, liée à la préparation de l'échantillon, ou provenir des grains silicatés dans lesquels le calcium pourrait être un élément trace.

En complément de la méthode de soustraction présentée ci-dessus, j'ai tenté d'extraire le signal issu de l'échantillon considéré en utilisant la fonction NMF (Non-Negative Matrix Factorisation, décrite §2.2.3.2.4). Pour rappel, cette fonction permet d'approximer tous les spectres de masse considérés par une combinaison linéaire de 2 ou 3 composantes, qui ne contiennent que des valeurs positives. Dans le cas notre étude, les fonctions NMF2 et NMF3, qui génèrent respectivement 2 et 3 composantes ont été utilisées.

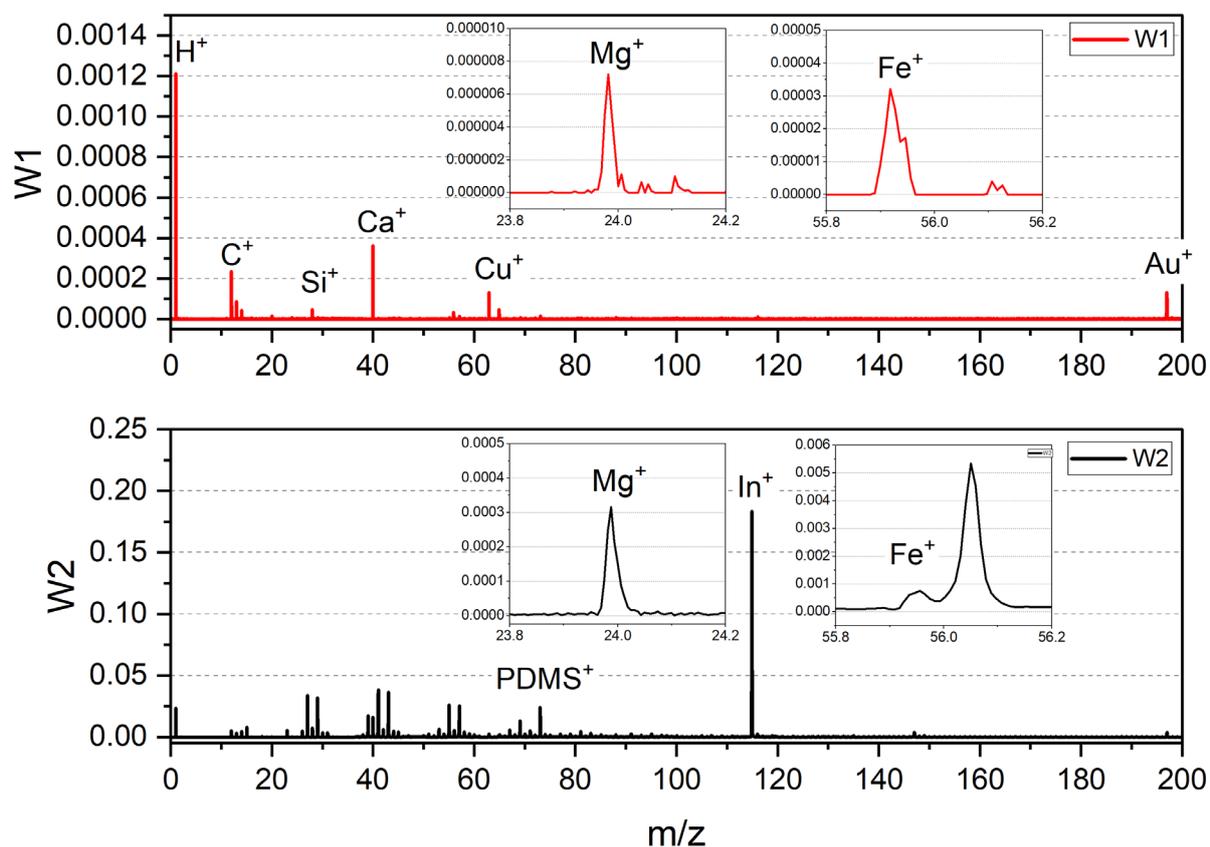


Figure 4.8 – Composantes générées par la fonction NMF2 pour décrire les 70 spectres de masse COSIMA relatifs à l'échantillon 10 et la cible 5A3. W1 en rouge sur le panneau supérieur correspond à la composante 1, et W2 en noir sur le panneau inférieur à la composante 2.

La Figure 4.8 présente les deux composantes calculées lors de la NMF2, qui a été effectuée sur l'ensemble des 40 spectres cible et des 30 spectres effectués sur l'échantillon 10 (les résultats de la fonction NMF3 est présentés en Annexe R). Il est intéressant de noter la similitude entre la composante 1 (notée W1 sur la Figure 4.8) et le spectre issu de la soustraction présentée en Figure

4.7. En effet, dans le spectre de soustraction comme dans la composante 1, les ions les plus intenses sont  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Ca^+$  et  $Si^+$ , et les fragments organiques majoritaires sont les ions  $C_1H_y^+$ , dominés par l'ion  $C^+$ . Ces très nombreuses similitudes entre le spectre issu de la soustraction (entre le spectre échantillon et le spectre cible) et la composante 1, conforte l'idée que ce spectre et cette composante correspondent bien au signal de l'échantillon.

La seconde composante (W2) et le signal de la cible (présenté Figure 4.7) sont également très similaires. On retrouve par exemple le motif de fragmentation des ions  $C_1H_y^+$ , typique des spectres cibles, dominés par  $CH_3^+$ . Les intensités relatives des pics situés aux masses 27, 28 et 29 sont également caractéristiques du signal de la cible, de même que les pics situés entre 39 et 43 et 55 et 60 (voir Figures 4.7 et 4.8). Cette seconde composante est donc très semblable aux spectres acquis intentionnellement sur la cible.

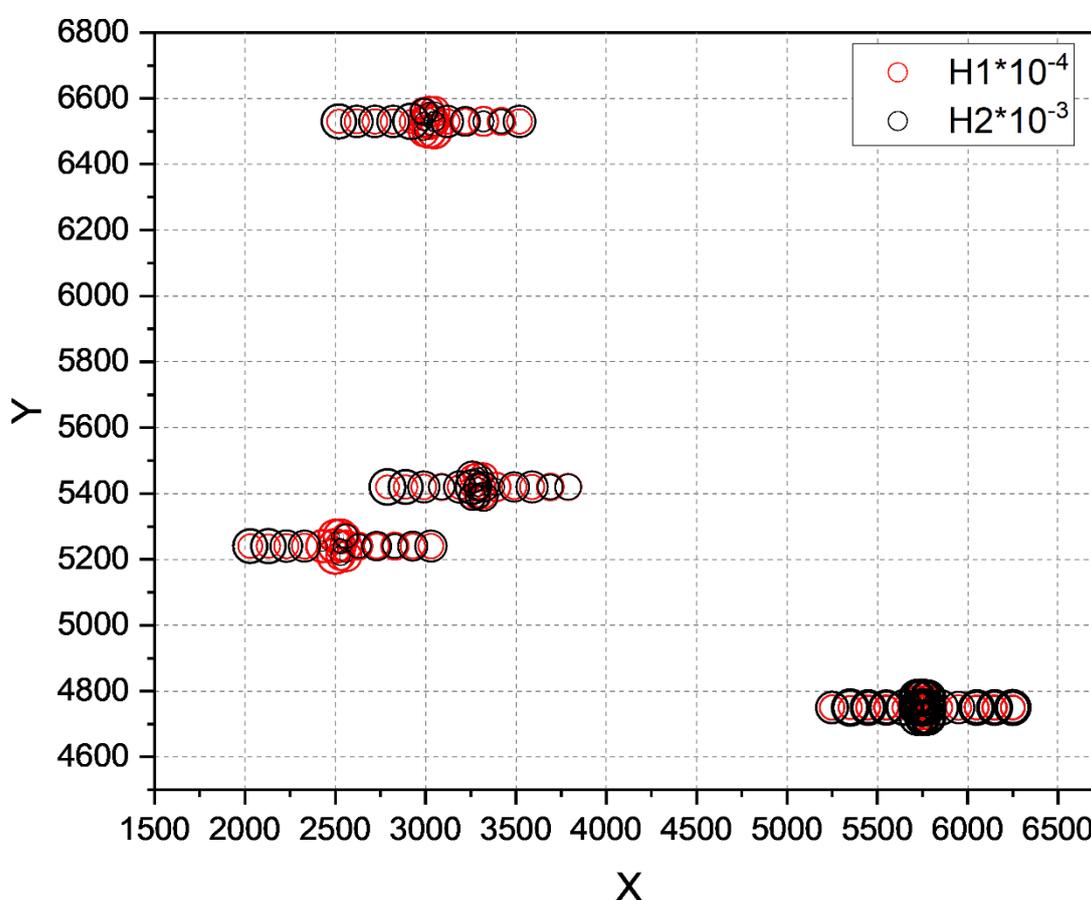


Figure 4.9 – Cartographie des intensités H1 (en rouge) et H2 (en noir) relatives aux composantes 1 et 2, générées par la fonction NMF2 pour les 70 spectres associées à l'échantillons 10 et à la cible 5A3. Le diamètre des cercles décrit l'intensité de la composante utilisée pour reproduire le spectre. Par soucis de lisibilité, H1 a été multiplié par  $10^{-4}$  et H2 par  $10^{-3}$ .

Les combinaisons linéaires utilisées par la fonction NMF2, approxime chaque spectre tel que :  $W1 \cdot H1 + W2 \cdot H2$ . Les variations spatiales des valeurs des coefficients H1 et H2 associées à chaque spectre permettent de localiser les spectres associés à l'échantillon et à la cible (voir Figure 4.9). Sur la Figure 4.9, on constate que le coefficient H1 est plus élevé au niveau de la localisation des échantillons, et H2 au niveau de la position des spectres cibles. On remarque que les coordonnées

centrales des linescan Y=6530, Y=5420 et Y=5240 sont celles pour lesquelles la composante 1 est la plus importante. Dans la Figure 4.6, les spectres échantillons sélectionnés se trouvent également au centre des linescan. De la même manière, les spectres dominés par la composante 2 se trouvent aux mêmes coordonnées que les spectres cibles.

Ces deux approches d'extraction du signal de l'échantillon présentent donc à la fois une cohérence de signature spectrale et une cohérence spatiale, ce qui supporte la sélection des spectres caractéristiques du signal des échantillons. Par soucis de comparaison avec les spectres des particules cométaires, j'ai utilisé la méthode classique, basée sur l'intensité du PDMS, pour sélectionner les spectres et extraire le signal des échantillons produits à haute température par FTT ou HBT. Cependant, la NMF reste un outil de vérification puissant, très utile pour l'interprétation des données. La méthodologie a été illustrée par l'étude de l'échantillon 10, mais le détail de la sélection des spectres des échantillons 11 et 14 (voir Annexes O à R). Le tableau 4.3 donne le nombre des spectres employés pour caractériser le signal des cibles et des autres échantillons.

Tableau 4.2 – Nombres de spectres échantillon et spectres cible considérés pour chaque échantillon formé par FTT et HBT.

Cible	Type de spectre	Nombre de spectres
5A3	Échantillon 10 - 600°C	25
	Échantillon 11 - 730°C	8
	Cible	40
5A6	Échantillon 14 - 400°C	2
	Cible	20

## 4.2 Simulation de matière organique formée par irradiation de glaces

### 4.2.1 Description des échantillons

La deuxième hypothèse concernant l'origine de la matière organique cométaire implique une formation à faible température, par irradiation ou photolyse de mélanges de glaces, dans le milieu interstellaire ou les régions externes de la nébuleuse protosolaire. Dans les nuages moléculaires, la température avoisine 10K et la densité moléculaire est supérieure à 1000 atomes/cm<sup>3</sup> (Walmsley, 1994). Dans ces régions froides et denses du milieu interstellaire, les espèces volatiles condensent sous forme de glaces à la surface des grains de poussière silicatés. Dans ces environnements, la matière est soumise aux rayonnements cosmiques galactiques (GCR pour Galactic Cosmic Rays) mais aussi à un rayonnement UV provenant de l'excitation de H<sub>2</sub> par les GCRs. Les GCRs sont constitués des particules chargées de haute énergie, majoritairement des protons (CR-protons) générés à la suite d'une supernova (Mason and Biermann, 2018). Dans les nuages moléculaires denses, la signature infrarouge de grains entourés d'un manteau de composés organiques réfractaires, est détectée (McClure et al., 2023; Pendleton et al., 1994). La formation de la matière organique réfractaire des comètes pourrait donc résulter de l'exposition prolongée de glaces aux rayonnements énergétiques, dans les zones froides du milieu interstellaire, voire dans les zones externes du disque protoplanétaire (Ciesla and Sandford, 2012; Cottin et al., 1999; Cottin et al., 2001; Moore et al., 2001). Des expériences de laboratoire ont

## Chapitre 4 : Matières organiques de synthèse : analogues de la matière organique cométaire ?

montré que l'irradiation, à très basse température, d'un mélange de glaces par des protons de haute énergie ou des UV, suivi d'un réchauffement à température ambiante, conduisent à la formation un résidu organique complexe (Ehrenfreund et al., 1999; Gerakines et al., 2004; Gerakines et al., 1996; Greenberg, 1982; Moore et al., 2001).

Les échantillons de résidu organique étudiés dans cette partie ont été préparés par P. Gerakines (NASA GSFC). Des mélanges de glaces  $H_2O:CH_3OH:NH_3$  (10:2:1) ont été irradiés par des protons de 0.8 MeV, réchauffés à température ambiante puis analysés par COSIMA RM. Le premier échantillon a été exposé à une fluence de 100 eV/molécules et le second à 25 eV/molécules. Un échantillon de contrôle a également été analysé par COSIMA RM. L'échantillon de contrôle a été préparé avec le même mélange de glace, mais n'a pas subi d'irradiation. Les mélanges de glaces ont été déposés sur 3 cibles différentes. Elles ont toutes été placées devant le canon à protons, mais seules les cibles 5AD et 5AE ont été irradiées. Le détail de ces 3 échantillons est présenté dans le Tableau 4.2. L'objectif de l'échantillon de contrôle consiste à s'assurer que le résidu organique formé résulte exclusivement de l'étape d'irradiation. Théoriquement, si le mélange de glaces ne subit pas d'irradiation, il sublime lors du réchauffement et aucun résidu organique ne se forme.

Tableau 4.3 – Liste et informations sur les échantillons de résidus organiques formés par irradiation et réchauffement de glaces.

Nom de la cible	5AD	5AE	5AF
type d'échantillon	Résidu	Résidu	Contrôle
Dose d'irradiation	100 eV/molécules	25 eV/molécules	--

Avec l'instrument COSIMA, il est impératif de différencier le signal caractéristique des échantillons étudiés de celui de la cible. C'est pourquoi, lors du dépôt des glaces sur les cibles de COSIMA, un masque en cuivre a été déposé sur une partie de la cible afin de la protéger (du dépôt des glaces et de l'irradiation). Sur la Figure 4.10, la photographie d'une cible dont une partie est protégée par un masque de cuivre est présentée. Après la synthèse du résidu, on remarque que celui-ci n'est visible que sur la zone non protégée de la cible. La zone protégée sera utile pour déterminer la signature spectrale de la contamination. Pour rappel, la taille des cibles COSIMA est de 10 000x10 000 $\mu$ m, que l'on peut décrire par des coordonnées spatiales (X;Y) avec X et Y  $\in$  [0;10 000]. Le masque de cuivre a été placé pour couvrir près d'un tiers de la cible. Ainsi, la jonction qui sépare la zone protégée par le masque de cuivre de la zone exposée au mélange de glaces (irradié ou non) se situe approximativement vers X = 3000  $\mu$ m.

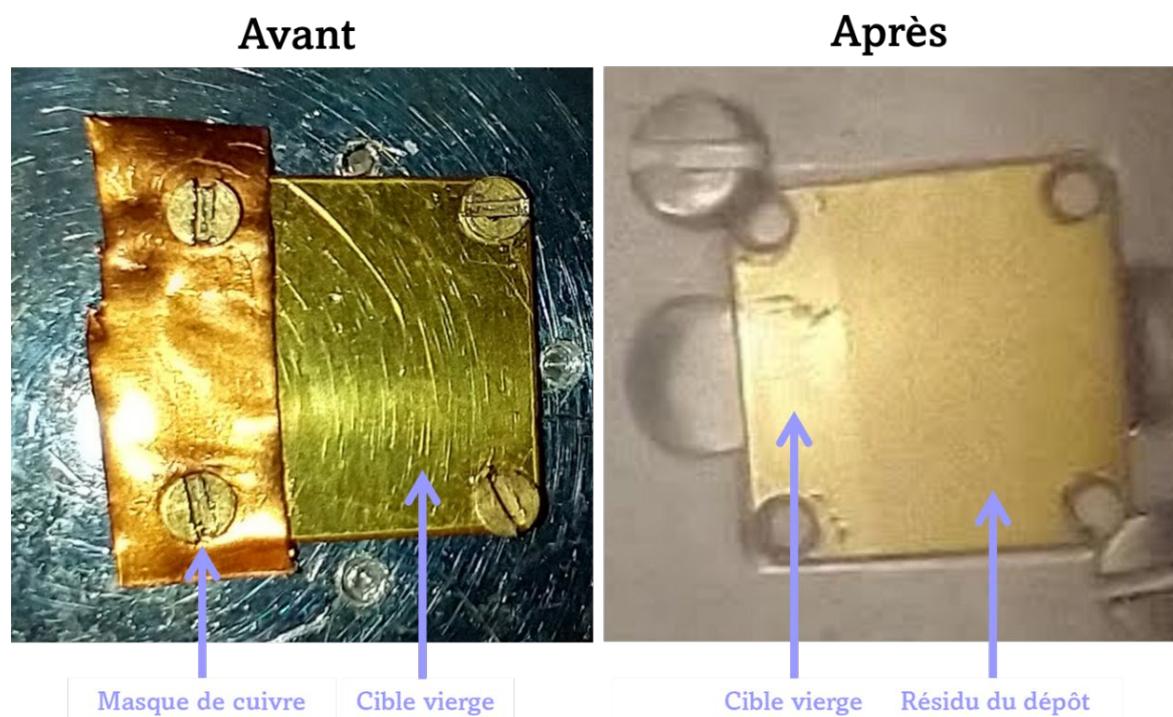


Figure 4.10 – Images d'une cible en or COSIMA utilisée pour synthétiser et analyser les échantillons de résidus organiques formés par irradiation et réchauffement de glaces. À gauche, une image de la cible avec un masque de cuivre, avant le dépôt et l'irradiation du mélange de glaces. À droite, une image de la même cible, dont le masque de cuivre a été retiré, après le dépôt et l'irradiation des glaces.

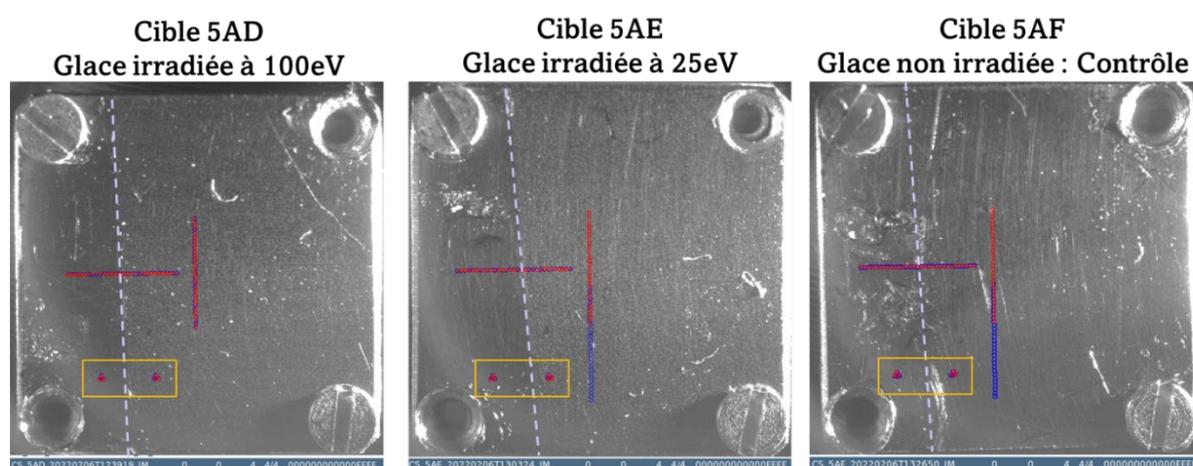


Figure 4.11 – Images des cibles 5AD, 5AE et 5AF sur lesquelles la position des spectres est indiquée. Les spectres encadrés en jaune sont les premiers à avoir été réalisés. Les pointillés représentent la frontière entre la zone de dépôt et la zone ayant été protégée par le masque de cuivre. Les cercles rouges et bleus représentent la position des spectres d'ions positifs et négatifs, respectivement. À gauche, la cible 5AD sur laquelle le mélange de glace a été irradié avec une dose de 100 eV/molécules. Au centre la cible 5AE sur laquelle le mélange de glace a été irradié avec une dose de 25 eV/molécules. À droite, l'échantillon de contrôle, c'est-à-dire la glace non irradiée. Seuls les spectres d'ions positifs (cercles rouges) ont été utilisés dans ce travail.

Les matrices analytiques employées pour analyser les trois échantillons sont identiques et présentées sur la figure 4.11. Chronologiquement, une première série de 4 spectres à 4 positions différentes a été effectuée sur chacune des trois cibles pour estimer si la signature de la cible se distinguait effectivement de celui des échantillons. Ces spectres, encadrés en jaune sur la Figure 4.11, ont permis de vérifier que le signal de cible protégée était significativement différent du signal du résidu organique formé, sur les cibles 5AD et 5AE sur lesquelles les glaces ont été irradiées. Ces spectres n'ont cependant pas été considérés dans l'étude finale, en raison de leur faible rapport signal sur bruit.

Une seconde série de 31 spectres a été mesurée sous la forme d'une linescan horizontale, couvrant à la fois la zone non exposée et la zone exposée. La disposition de cette linescan permet de suivre l'évolution progressive du signal de la cible vers celui du dépôt organique, pouvant faciliter l'attribution et l'interprétation des signatures spectrales. Une dernière série de 31 spectres a été effectuée, cette fois-ci sous forme de linescan verticale, couvrant uniquement la zone exposée au dépôt de glaces. Les positions des spectres de ces linescan horizontales et verticales sont représentées par les cercles rouges sur la Figure 4.11.

#### 4.2.2 Extraction du signal des échantillons

La cible 5AD sur laquelle le mélange de glace a été irradié avec une dose de  $100 \text{ eV.molécules}^{-1}$ , est présentée afin d'illustrer la méthodologie de sélection des spectres.

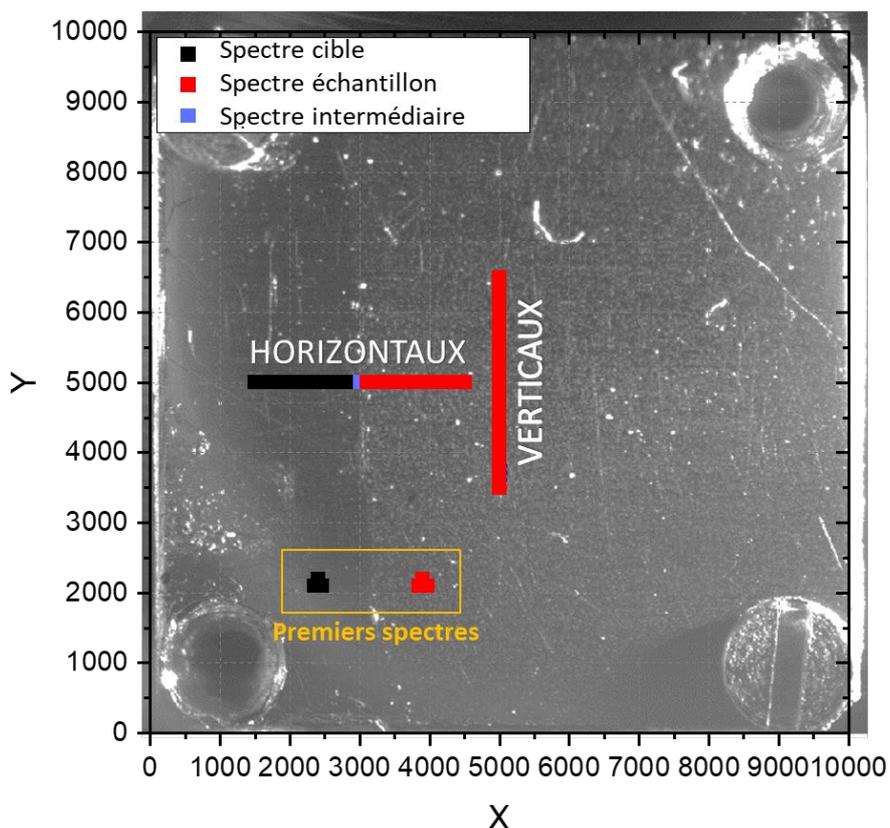


Figure 4.12 – Cartographie des coordonnées d'analyse associées à chaque spectres de masse acquis sur la cible 5AD et le résidu organique formé à  $100 \text{ eV.molécules}^{-1}$ . Les spectres noirs correspondent aux coordonnées d'analyse relatives à la zone de la cible protégée du dépôt et de l'irradiation. Les spectres rouges correspondent aux coordonnées d'analyse relatives à la zone exposée au dépôt et à l'irradiation du mélange de glace. Le spectre mauve correspond à la zone de jonction, située vers  $X=3000$ .

La Figure 4.12 présente la cartographie des coordonnées auxquelles des spectres de masse ont été acquis sur la cible 5AD. Sur cette carte, les positions des spectres ont été colorés selon leur coordonnées d'analyse. Les spectres acquis sur la zone qui a été masquée par le cache sont vraisemblablement caractéristiques du signal de la contamination, et leur position a été colorée en noir. Au contraire, la position des spectres acquis sur la zone exposée à l'irradiation est colorée en rouge. Enfin, le spectre situé à la frontière des deux précédentes zones est coloré en mauve.

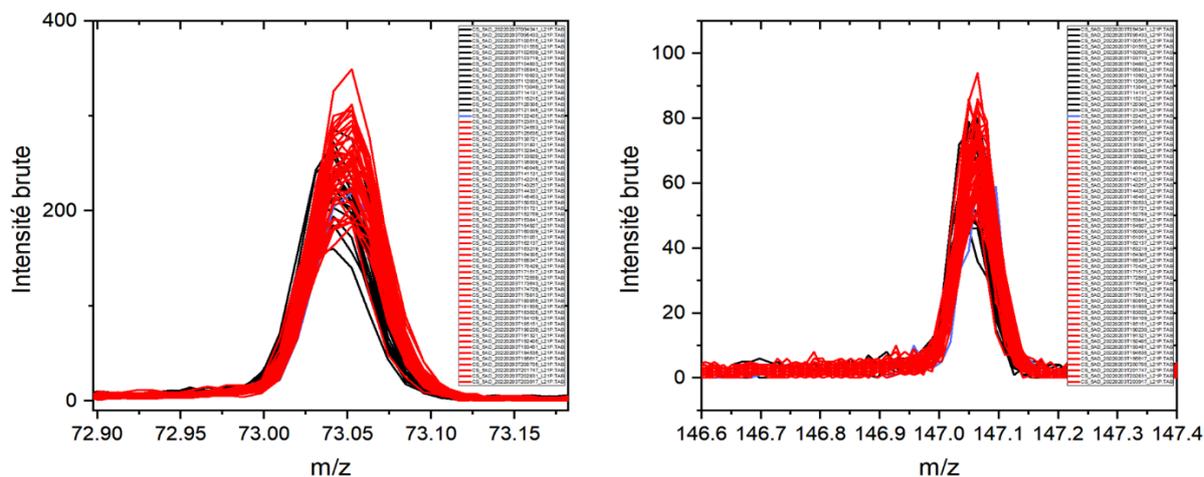


Figure 4.13 – Visualisation de l'intensité des pics principaux du PDMS aux rapports  $m/z=73$  (panneau de gauche) et  $m/z=147$  (panneau de droite) des 62 spectres de masses acquis pour caractériser le signal de la cible 5AD et le résidu organique formé à  $100\text{eV.molécule}^{-1}$ . Les spectres noirs et rouges sont ceux acquis sur les parties protégées et exposées de la cible, respectivement.

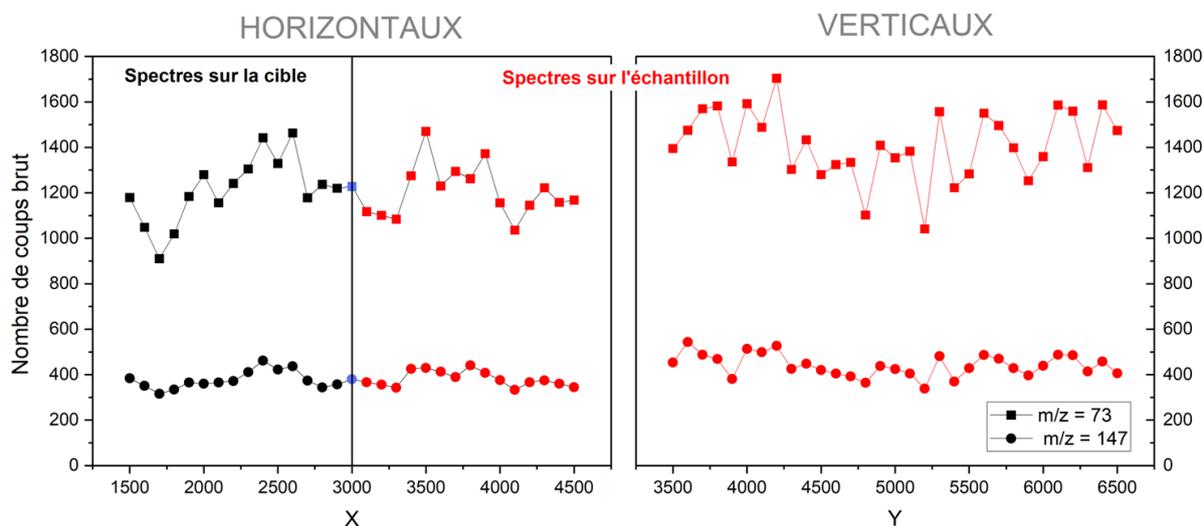


Figure 4.14 - Nombre de coups aux masses 73 et 147 correspondants aux fragments principaux du PDMS, des 62 spectres de masses acquis pour caractériser le signal de la cible 5AD et le résidu organique. Les points noirs et rouges correspondent aux spectres acquis sur les zones protégées et irradiées, respectivement. Pour les spectres appartenant à la linescan horizontale (notés HORIZONTAL sur la figure), le nombre de coups est tracé selon la coordonnée X ( $Y=5000$ ), alors que pour les spectres appartenant à la linescan verticale (notés VERTICAL sur la figure), le nombre de coups est tracé en fonction de la coordonnée Y ( $X=5000$ ) associée à chaque spectre.

L'intensité des fragments majoritaires du PDMS dans les spectres acquis sur la zone protégée et sur la zone exposée à l'échantillon est similaire (voir Figure 4.13). Cependant, une diminution de cette intensité dans la zone couverte par le résidu organique était plutôt attendue. Il est important de noter qu'entre la préparation des échantillons dans le laboratoire de P. Gerakines et leur analyse à Gottingen avec COSIMA RM, plusieurs mois se sont écoulés. Pendant ce laps de temps, l'échantillon a pu lui aussi être contaminé, tout comme la surface de la cible.

Une autre façon de visualiser l'intensité du PDMS dans les spectres, est de considérer le nombre de coups issus des données « *Peak List* » (voir §2.2.3.1) aux masses 73 et 147. La Figure 4.14 illustre le nombre de coups pour chaque spectre aux masses nominales 73 et 147, pour les 62 spectres considérés. Cette visualisation permet de suivre l'évolution du signal d'une même masse le long de l'axe des abscisses (ou des ordonnées), censé présenté à la fois le signal de la cible et des échantillons. Aucune diminution notable d'intensité n'est observée entre la zone protégée et la zone exposée. Contre-intuitivement d'ailleurs, ce sont les spectres supposés acquis sur le résidu qui présentent l'intensité en PDMS la plus importante.

Dans le cas de ces échantillons, le PDMS a un comportement atypique et n'est donc pas un bon indicateur pour identifier rapidement les spectres cibles et les spectres échantillon. D'autres indicateurs caractéristiques d'un changement de signal sont donc nécessaires pour classer les spectres. La présence de fragments caractéristiques de molécules connues pour se former lors de l'irradiation d'analogues de glaces interstellaires et cométaires semble être une première approche pertinente. Pour l'échantillon de contrôle aussi il a fallu s'appuyer sur d'autres indicateurs pour distinguer les signaux.

L'hexaméthylènetétramine (ou HMT,  $C_6H_{12}N_4$ ) est un produit couramment identifié dans les résidus organiques formés lors d'expériences d'irradiation puis chauffage de mélanges de glaces similaires à ceux utilisés ici (Bernstein et al., 1995; Cottin et al., 2001; Vinogradoff et al., 2015). Ce composé est donc potentiellement présent dans les résidus analysés ici. Des spectres de HMT ont été acquis grâce aux instruments sol COSIMA. Ceux-ci ont montré que le fragment majoritaire du HMT détectés avec l'instrument COSIMA, est  $C_2H_4N^+$  à  $m/z = 42.03$  (Le Roy, 2011; Le Roy et al., 2015b). D'autres pics caractéristiques du HMT ont également été répertoriés aux masses 28, 32, 58, 85, 112 et 140 (Cottin et al., 2001; Le Roy, 2011), qui m'ont servi de références pour tenter d'identifier la signature des résidus organiques ici étudiés. Je me suis également intéressée aux masses 12 et 1 attribuables aux ions  $C^+$  et  $H^+$ , les ions élémentaires les plus simples pouvant être attribués à une phase organique.

Sur la Figure 4.15, sont présentés les nombres de coups bruts des 9 masses citées précédemment. Sur les deux panneaux du haut, sont présentés les masses 1, 12, 28 et 42, pour lesquelles une augmentation du nombre des coups brut est observée. Cette augmentation est par ailleurs progressive et ne permet pas de catégoriser nettement les spectres, à première vue. Les masses 32, 58, 85, 112 et 140 présentées dans les panneaux inférieurs ne présentent pas d'évolution particulière, si ce n'est que certaines évoluent conjointement dans les spectres. La recherche d'une signature spécifique à la présence d'un résidu organique dans les spectres n'est pas donc pas évidente, du moins il n'apparaît pas une différence nette entre la zone irradiée et la zone protégée.

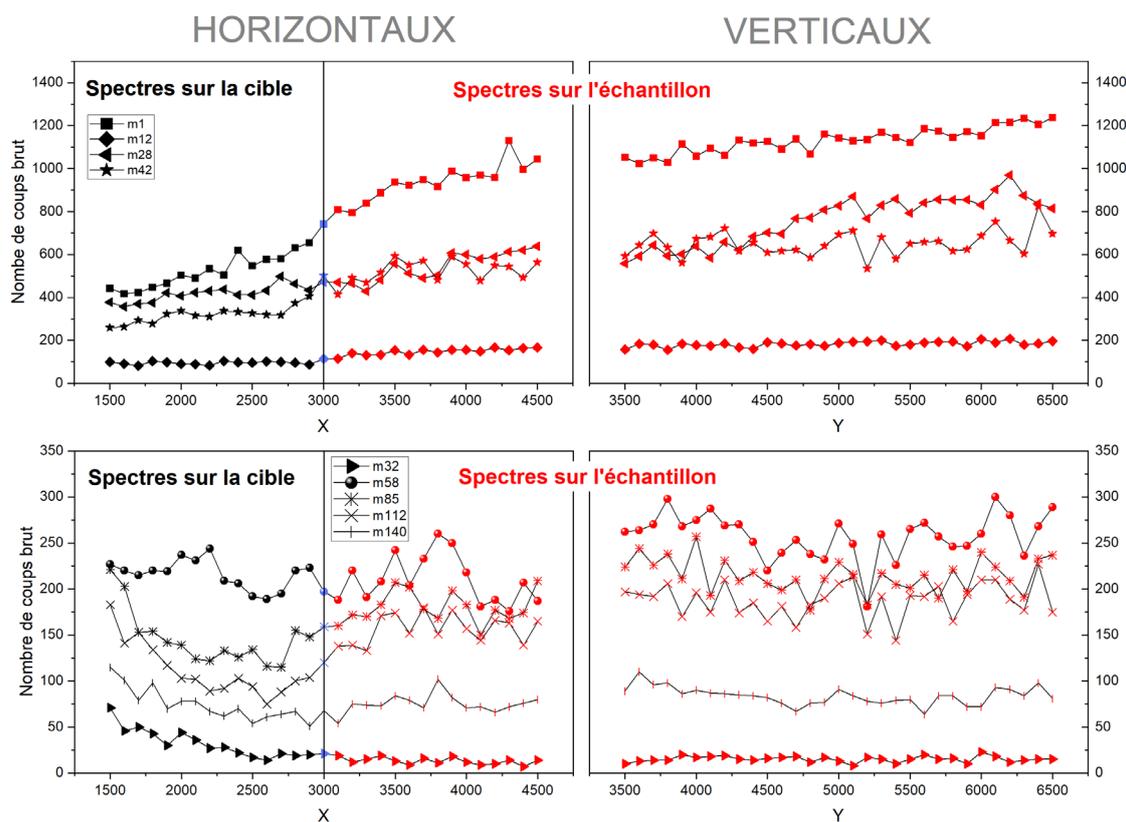


Figure 4.15 – Nombre de coups brut des masses 1, 12, 28 et 42 dans les panneaux supérieurs et 32, 58, 85, 112 et 140 dans les panneaux inférieurs, des 62 spectres de masses acquis pour caractériser le signal de la cible 5AD et le résidu organique. Ces masses sont caractéristiques de fragments caractéristiques de la présence du HMT. Pour les spectres appartenant à la linescan horizontale, le nombre de coups est tracé selon la coordonnée X ( $Y=5000$ ), alors que pour les spectres appartenant à la linescan verticale, le nombre de coups est tracé en fonction de la coordonnée Y associée à chaque spectre ( $X=5000$ ).

Par la suite, plutôt que de chercher une augmentation du signal pouvant témoigner de la formation d'un résidu organique sur la partie exposée, je me suis intéressée à la signature de la cible, et à celle des contaminants courants en TOF-SIMS, autres que la signature du PDMS à  $m/z=73$  et  $147$ . Dans la Figure 4.16, sont présentées les nombres de coups aux 10 masses nominales suivantes :

- $m/z = 197$  en référence aux ions  $Au^+$ , caractéristiques de la cible en or.
- $m/z = 115$  en référence aux ions  $In^+$ , caractéristiques de l'implantation des ions primaires.
- $m/z = 63$  et  $m/z = 65$ , les deux isotopes principaux du cuivre, caractéristiques du masque ayant protégé la cible du dépôt de glaces.
- $m/z = 23$  et  $m/z = 40$  en référence aux ions  $Na^+$  et  $Ca^+$ , des contaminants communs en TOF-SIMS.
- $m/z = 26, 27, 29, 41$ , en référence aux fragments organiques généralement associés à la présence de contaminants organiques.

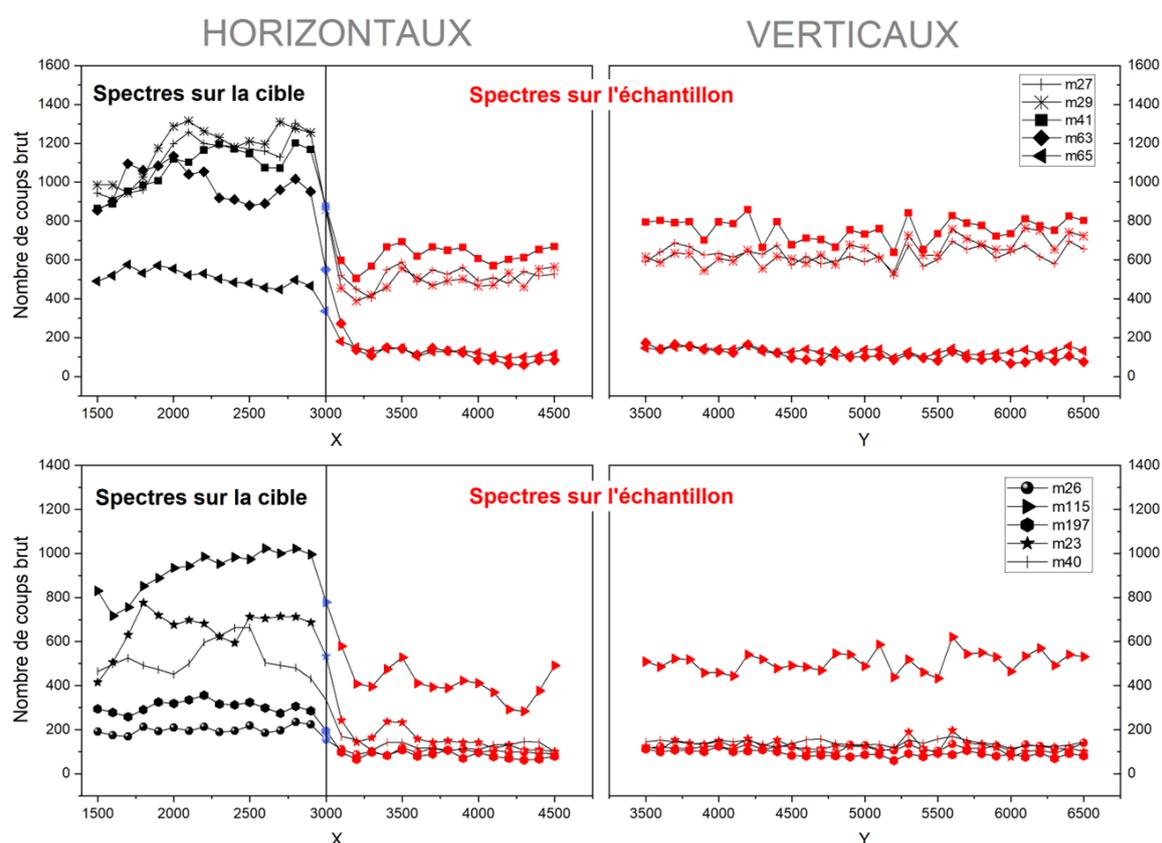


Figure 4.16 – Nombre de coups brut des masses 27, 29, 41, 63 et 65 dans les panneaux supérieurs et 23, 26, 40, 115 et 197 dans les panneaux inférieurs, des 62 spectres de masses acquis pour caractériser le signal de la cible 5AD et le résidu organique. Ces masses sont caractéristiques de contaminants courants en TOF-SIMS, potentiellement présents dans les spectres de masses de la zone protégée ou exposée. Pour les spectres appartenant à la linescan horizontale, le nombre de coups est tracé selon la coordonnée X (Y=5000), alors que pour les spectres appartenant à la linescan verticale, le nombre de coups est tracé en fonction de la coordonnée Y (X=5000) associée à chaque spectre.

Sur la Figure 4.16, les nombres de coups bruts associés à chacune de ces masses présentent tous la même évolution : une diminution drastique d'intensité à partir des coordonnées d'analyse X=3000, c'est-à-dire, dès lors que l'analyse a été effectuée sur la zone exposée. Les spectres effectués en deçà de cette coordonnée, c'est-à-dire dans la zone protégée, présentent à toutes ces masses un nombre de coups brut significativement supérieur à l'ensemble des spectres effectués sur la zone exposée. Le signal de la zone exposée se distingue précisément et nettement de celui de la zone protégée à ces masses. Une cohérence spatiale et chimique justifie donc l'application de la sélection des spectres suivante :

- *les spectres cible* : situés dans la zone protégée par le masque en cuivre et présentant un nombre de coups élevé pour ces 10 masses.
- *les spectres intermédiaires* : situés à la frontière entre la zone protégée et la zone irradiée, et présentant un nombre de coup intermédiaire pour ces 10 masses.
- *les spectres échantillon* : situés dans la zone irradiée et présentant un nombre de coups faible pour ces 10 masses, comparé aux spectres cible.

Les spectres de mêmes types ont été sommés afin de caractériser le signal de la cible (zone protégée) et du résidu formé (zone exposée au dépôt et à l'irradiation).

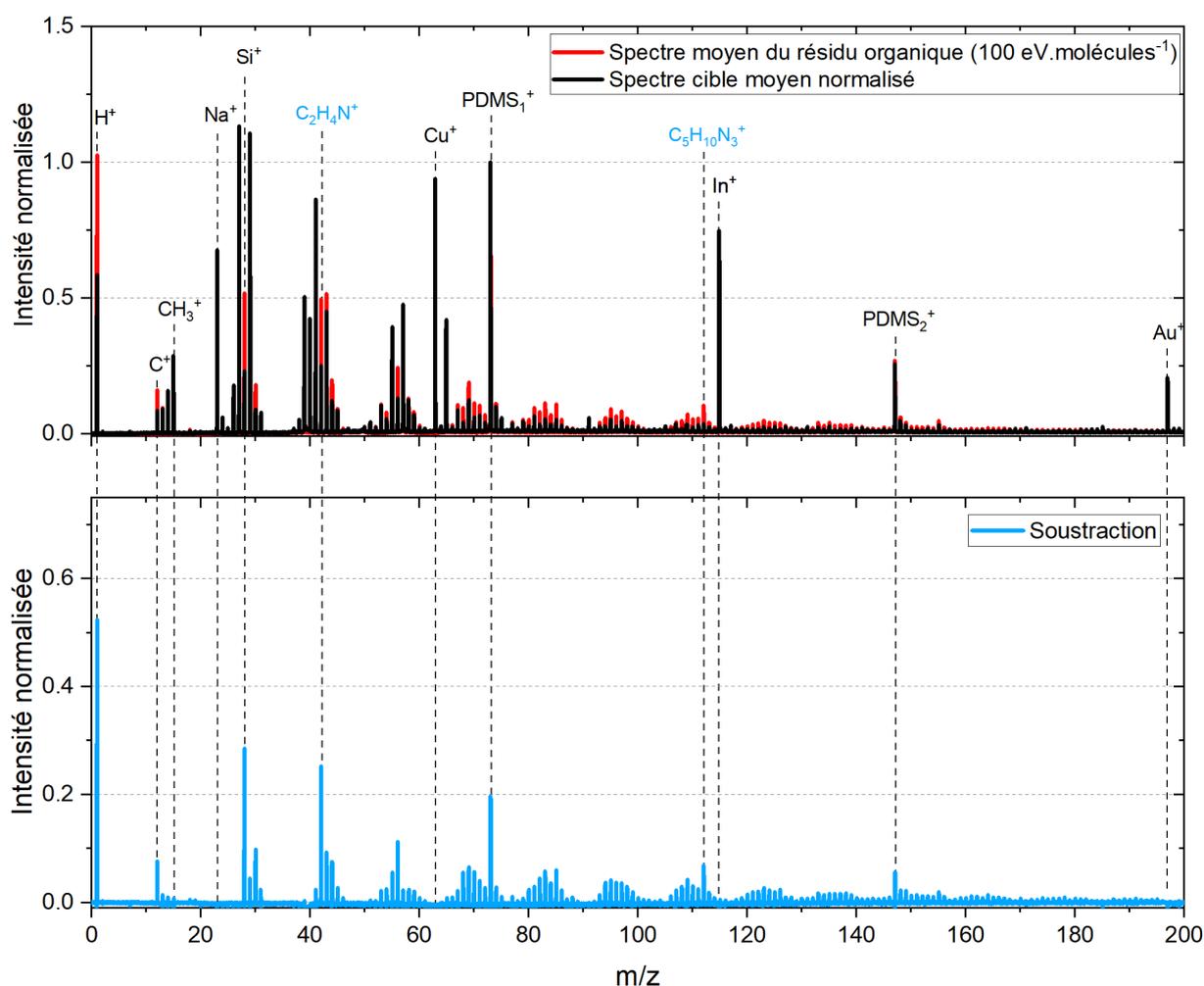


Figure 4.17 – Spectres cible et échantillon résidu organique formé par irradiation à 100eV.molécules<sup>-1</sup> sur la cible 5AD. Sur le panneau supérieur, le spectre de masse moyen acquis sur le résidu organique (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5AD (en noir) sont présentés. Les deux spectres ont été normalisés à l'intensité de l'ion majoritaire Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> du PDMS détecté dans les spectres à m/z=73.05. Sur le panneau inférieur, la soustraction de ces deux spectres est présentée.

Sur la Figure 4.17, le spectre moyen du résidu organique auquel le spectre moyen cible normalisé a été superposé est présenté sur le panneau supérieur. Sur le panneau inférieur de cette même figure, est présentée la soustraction du signal de la cible (matérialisé par le panneau supérieur). On remarque que les deux spectres moyens présentent un signal significativement différent, sur la gamme de masse comprise entre 0 et 200 u. Le spectre moyen du résidu organique présente des fragments intéressants quant à l'interprétation du signal. En effet, on retrouve la présence des d'ions à  $m/z = 42.03$  et  $112.09$ , qui sont respectivement attribuables C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup> et C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>, et qui rappellent la signature du HMT dans les travaux de Cottin et al. (2001) et Le Roy (2011). De plus, des massifs organiques répétitifs se dessinent à partir de  $m/z = 50$ , pouvant caractériser la signature d'hydrocarbures (Le Roy et al., 2015b).

Les 10 rapports m/z présentés dans la Figure 4.16 ont servi de critères de sélection, confirmant la sélection spatiale préliminaire réalisée à partir des images COSISCOPE des cibles. Cette

méthodologie a été appliqué pour différencier les spectres <sup>10</sup> sur les cibles 5AE et 5AF. Le tableau 4.4 répertorie le nombre de spectres sélectionnés pour caractériser le signal moyen de la cible et le signal moyen des échantillons (le détail des étapes de sélection des autres cibles est présenté en Annexe S).

Tableau 4.4 – Liste du nombre de spectres échantillon et spectres cible considérés pour les 2 échantillons formés par irradiation de glaces, et l'échantillon contrôle.

Cible	Type de spectre	Nombre de spectres
5AD	Ech - 100 eV	46
	Cible	15
5AE	Ech - 25 eV	44
	Cible	16
5AF	Ech - Contrôle	39
	Cible	13

### 4.3 Comparaison du signal des résidus organiques de synthèse et des particules cométaires

Dans cette partie, les spectres des analyses effectuées sur les particules Günter(1) (uniquement avant pulvérisation) et sur Robert (avant et après pulvérisation) ont été choisis pour comparer le signal organique cométaire avec le signal organique des échantillons de synthèse formés par réactions FTT/HBT ou par irradiation de glaces.

#### 4.3.1 Échantillons formés à haute température par FTT et HBT

Le spectre moyen du signal des échantillons formés par réaction de type Fischer-Tropsch (FTT) et Haber-Bosch (HBT) à trois températures différentes sont présentés sur la Figure 4.18. Ces 3 spectres présentent la même signature organique, qui se caractérise essentiellement par la présence des ions H<sup>+</sup> et C<sub>1</sub>H<sub>y</sub><sup>+</sup>. Mis à part les ions In<sup>+</sup>, les ions H<sup>+</sup> sont généralement les plus intenses des spectres des trois échantillons. L'intensité des ions C<sup>+</sup> est supérieure à celle des ions CH<sub>3</sub><sup>+</sup> pour les échantillons 10 et 11 préparés respectivement à 600 et 730°C. Dans le spectre de l'échantillon 14 préparé à 400°C, l'intensité des ions C<sup>+</sup> et CH<sub>3</sub><sup>+</sup> est équivalente. Néanmoins, l'intensité des ions CH<sub>3</sub><sup>+</sup> étant plus intenses que les ions C<sup>+</sup> dans le spectre cible, l'étape de soustraction de la contamination résiduelle révèle que les ions C<sup>+</sup> pourraient être plus intenses que les ions CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (voir Figure 4.7 et Annexe Q). Les ions C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> semblent provenir très majoritairement de la contamination et ne semblent pas être intrinsèques aux signaux des échantillons organiques.

D'un point de vue qualitatif, aucune autre tendance générale ne distingue la signature organique des échantillons en fonction de la température appliquée lors de préparation. Néanmoins, une étude quantitative portant sur l'intensité relative des ions organiques pourrait être envisagée pour évaluer l'impact de la température sur le motif de fragmentation, et par extrapolation sur la structure physico-chimique des résidus organiques formés.

---

<sup>10</sup> Une analyse avec la NMF à 2 et 3 composantes a également été effectuée pour extraire le signal des 3 échantillons (résidus et contrôle) et supporte la sélection basée sur les 10 rapports m/z choisis. Ceci est présenté en Annexe T.

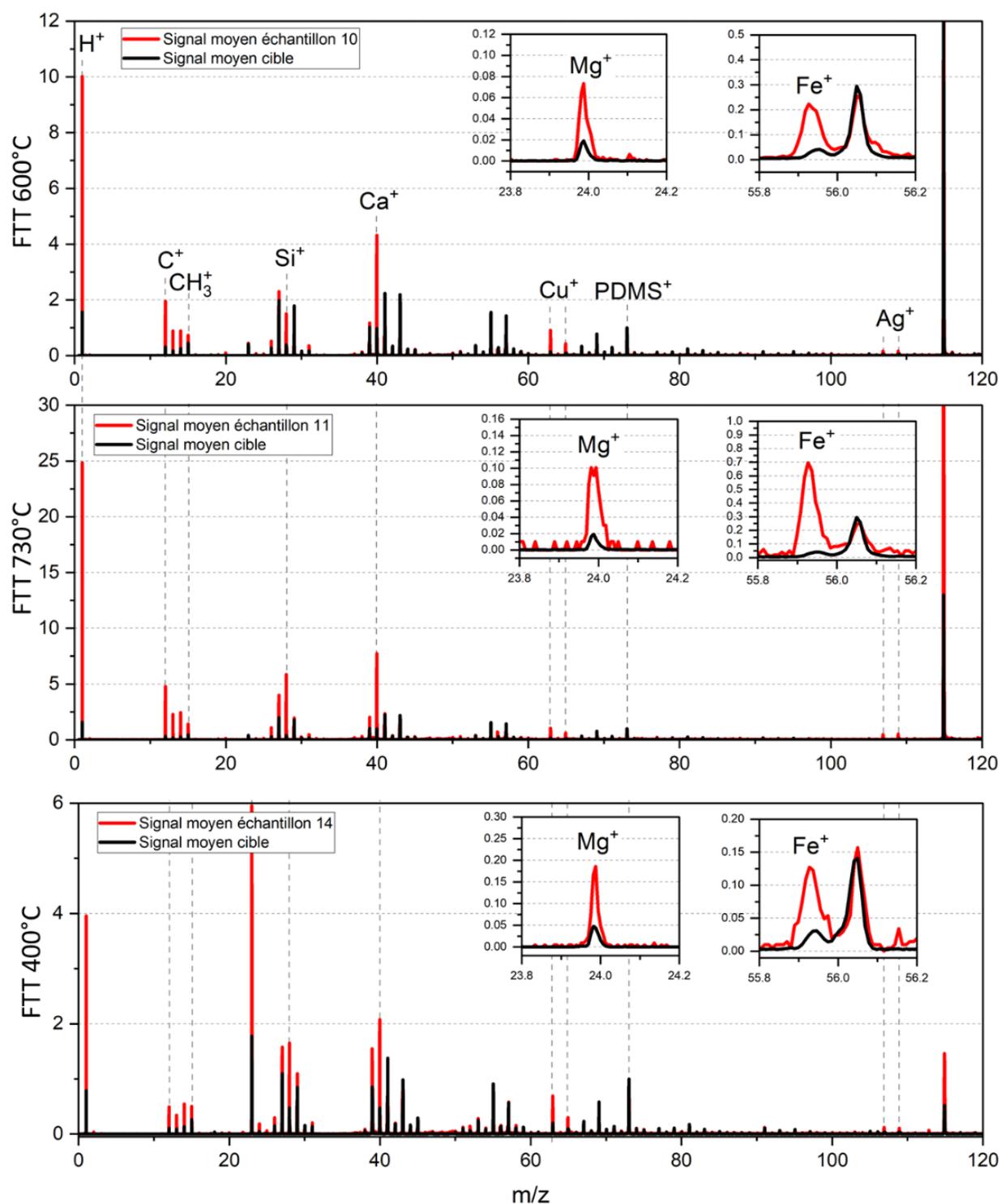


Figure 4.18 – Spectres cible et échantillon des 3 échantillons formés par réactions FTT/HBT de 0 à 120 u. Sur le panneau supérieur, le spectre de masse moyen acquis l'échantillon 10 formé à 600°C (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5A3 (en noir) sont présentés. Sur le panneau du milieu, le spectre de masse moyen acquis l'échantillon 11 formé à 730°C (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5A3 (en noir) sont présentés. Sur le panneau inférieur, le spectre de masse moyen acquis l'échantillon 14 formé à 400°C (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5A6 (en noir) sont présentés. Tous les spectres ont été normalisés à l'intensité de l'ion  $Si(CH_3)_3^+$ , le fragment le plus intense<sup>+</sup> du PDMS, détecté dans les spectres à  $m/z=73,05$ .

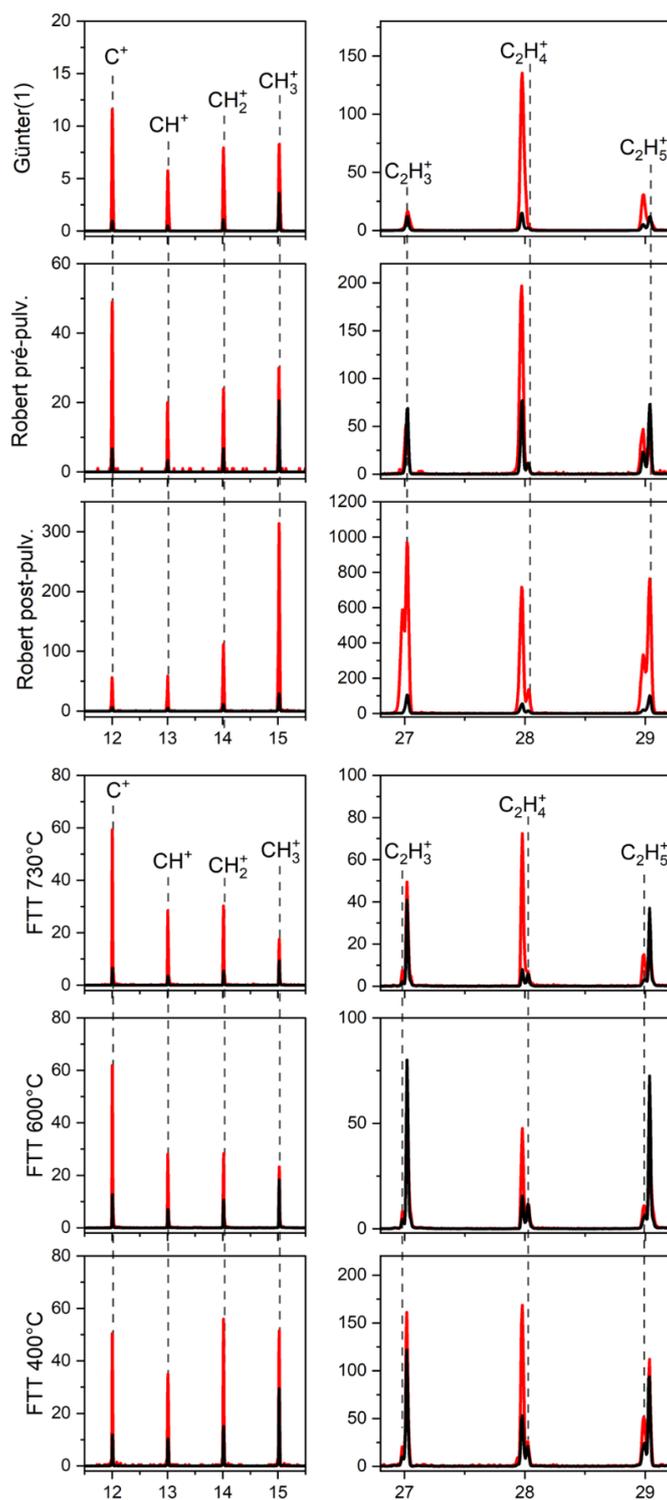


Figure 4.19 - Comparaison du signal des spectres cible et des spectres échantillon des 3 analyses des particules cométaires (l'analyse de Günter(1) sans pulvérisation, l'analyse de Robert pré-pulvérisation et l'analyse de Robert post-pulvérisation), et 3 résidus organiques formés par réactions FTT/HBT, à des températures différentes (730°C, 600°C et 400°C). Les figures présentent dans les colonnes de gauche et de droite respectivement les spectres de 12 à 15 u et de 27 à 29 u respectivement.

Sur les Figure 4.19 et 4.20, les spectres de masse des 3 échantillons formés par FTT/HBT sont comparés aux 3 spectres acquis sur trois analyses de particules cométaires ; Günter(1) (avant pulvérisation) et Robert (avant et après pulvérisation). Cette figure met en évidence la similarité de la signature organique des 3 échantillons formés par FTT et HBT et des 2 spectres cométaires réalisés avant pulvérisation. En effet, dans ces 5 spectres, la signature organique est majoritairement située au niveau des ions  $C_1H_y^+$ , avec l'ion  $C^+$  qui est plus intense que  $CH^+$ ,  $CH_2^+$  et  $CH_3^+$ . De plus, les ions  $C_2H_3^+$  et  $C_2H_5^+$  sont quasiment toujours attribués à la contamination plutôt qu'au signal intrinsèque des 3 échantillons de synthèse organique ou des 2 analyses cométaires pré-pulvérisation. Le signal de l'ion  $C_2H_4^+$  présente également une faible intensité dans ces 5 spectres. Le spectre réalisé sur la particule Robert après pulvérisation révèle une signature organique tout à fait différente : l'ion  $CH_3^+$  est plus intense que les ions  $C^+$ ,  $CH^+$  et  $CH_2^+$  et les ions  $C_2H_3^+$ ,  $C_2H_5^+$  et même  $C_2H_4^+$  proviennent désormais majoritairement de la particule. Toujours dans le spectre de Robert post-pulvérisation, l'intensité relative des ions  $C_2H_3^+$  et  $C_2H_5^+$  reste significativement supérieure à celle des ions et  $C_2H_4^+$ . Enfin, au-delà des rapports  $m/z = 60$ , aucune signature de la composante organique n'est observée dans les échantillons de synthèse formés par FTT/HBT ou dans les analyses cométaires pré-pulvérisation (voir Figure 4.20). En revanche, l'analyse post-pulvérisation de la particule Robert révèle la présence de fragments organiques à  $m/z > 60$ .

La similitude de la signature organique présente dans les spectres réalisés sur les échantillons de synthèse et dans les spectres pré-pulvérisation des particules cométaires indique vraisemblablement que les échantillons synthétisés à haute température par FTT et HBT présentent des similitudes chimiques avec la matière organique contenue dans les particules cométaires. Une synthèse de la matière organique cométaire à haute température par des processus FTT et HBT est donc compatible avec les observations réalisées par l'instrument COSIMA. Notons que ces 5 spectres ont été réalisés avant pulvérisation. La différence avec la signature organique du spectre de l'analyse post-pulvérisation de Robert est très probablement due à l'étape de pulvérisation, qui a pu modifier la structure chimique de la composante organique des particules cométaires, et de ce fait modifier sa signature dans les spectres de masses.

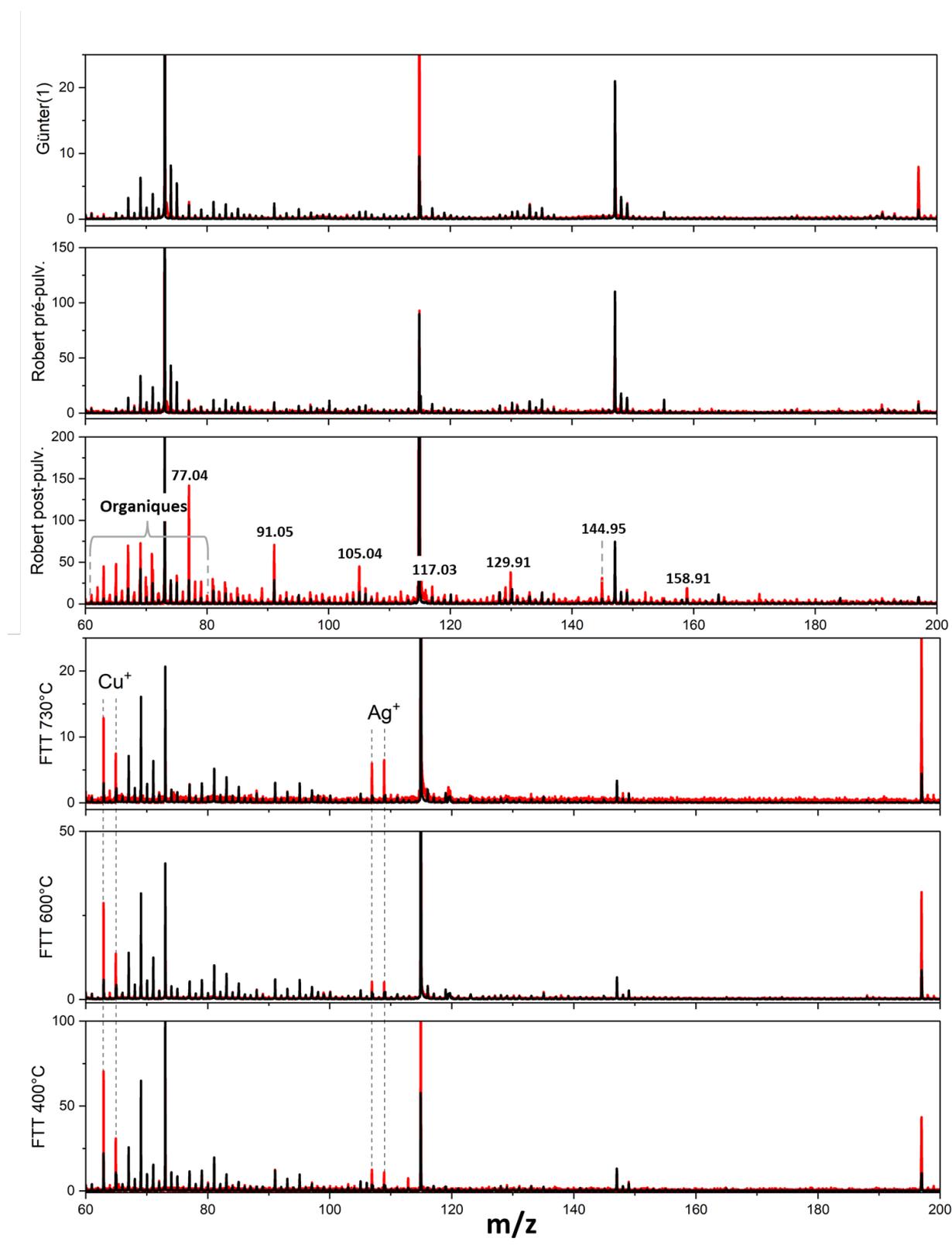


Figure 4.20 - Spectres cible et spectres échantillon des 3 analyses des particules cométaires (l'analyse de Günter(1) sans pulvérisation, l'analyse de Robert pré-pulvérisation et l'analyse de Robert post-pulvérisation), et 3 résidus organiques formés par réactions FTT/HBT, à des températures différentes (730°C, 600°C et 400°C), entre 60 et 200 u.

### 4.3.2 Résidus organiques formés par irradiation de glaces

Les spectres moyens des deux échantillons formés par irradiation (25 et 100 eV.molécules<sup>-1</sup>) d'un mélange de glaces H<sub>2</sub>O :CH<sub>3</sub>OH :NH<sub>3</sub> sont présentés sur la Figure 4.21. Afin de vérifier si les résidus analysés résultent effectivement de l'irradiation, le spectre d'un échantillon de contrôle (mélange de glaces non irradié) est comparé aux deux précédents spectres. Sur la Figure 4.21, le panneau inférieur présente les spectres acquis sur les zones protégée et exposée au dépôt de glaces non irradiées (échantillon de contrôle) de la cible. Ces deux spectres sont quasiment identiques ; aucun nouveau fragment n'est détecté après le dépôt. Seule une légère variation d'intensité est remarquée. De plus, le spectre acquis sur la zone où l'échantillon de contrôle a été déposé (en orange sur le panneau inférieur), est très différent de ceux acquis sur les deux échantillons organiques formés par irradiation et chauffage d'un mélange de glaces (voir les spectres en rouge sur les deux panneaux supérieurs de la Figure 4.21). C'est donc bien le signal du résidu qui ressort sur ces spectres.

Comme nous l'avons déjà vu, le HMT a été détecté à plusieurs reprises dans les résidus formés par irradiation puis chauffage de glaces (H<sub>2</sub>O :CH<sub>3</sub>OH :NH<sub>3</sub>). Le Roy (2011) a répertorié plusieurs fragments caractéristiques du HMT, lesquels ont été utilisés pour l'attribution des pics dans les spectres des résidus organiques présentés sur la Figure 4.21. Dans les spectres de masse acquis sur les résidus organiques, de nombreux ions organiques provenant très majoritairement de ces échantillons sont présents sur une large gamme de rapport  $m/z$ . Certains de ces ions sont attribuables à la présence de HMT, tels que CH<sub>4</sub>N<sup>+</sup> à  $m/z = 30.03$ , C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup> à  $m/z = 42.03$ , C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup> à  $m/z = 44.05$  et C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> à  $m/z = 112.09$ . En plus de ces fragments, l'ion C<sup>+</sup> à  $m/z = 12$  et les ions C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup> ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> à  $m/z = 56.04$  sont également attribuables au HMT. Enfin, en plus de la signature quasi avérée du HMT, de nombreux pics, présentant des défauts de masse positifs, et donc attribuables à des ions organiques, sont présents dans les spectres acquis sur les résidus organiques pour des rapports  $m/z$  compris entre 60 et 120 (voir Figure 4.21). Ces pics pourraient provenir d'hydrocarbures. Ces ions ne sont pas présents dans les spectres de l'échantillon contrôle, supportant l'idée qu'ils proviennent bien des résidus organiques formés par irradiation et chauffage d'un mélange de glaces.

En résumé, les spectres de masse acquis sur les résidus organiques formés par irradiation et chauffage de mélanges de glaces révèlent la présence de HMT et d'autres molécules organiques, vraisemblablement des hydrocarbures.

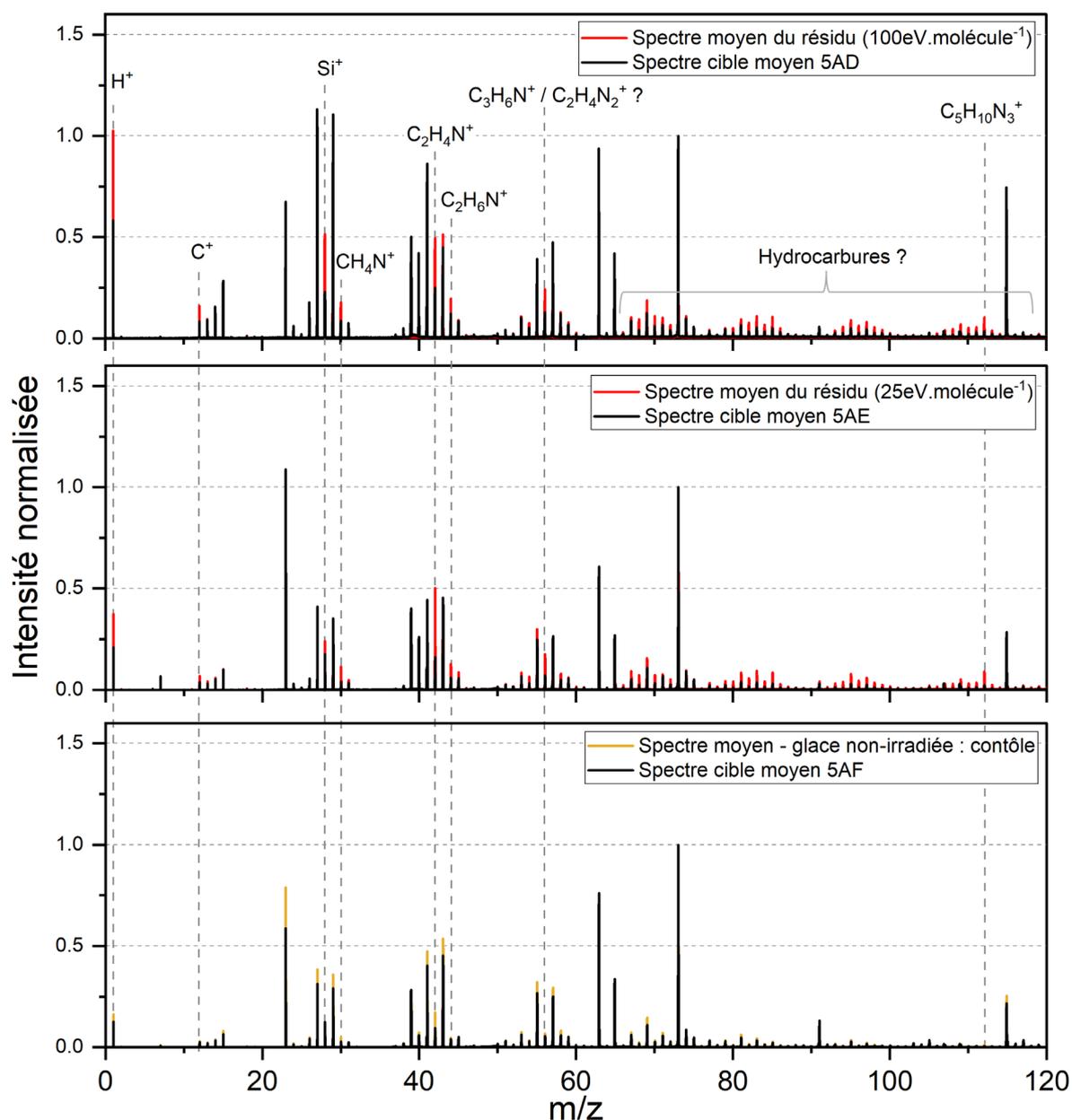


Figure 4.21 – Spectres cible et des spectres échantillon des 2 résidus organiques formés par irradiation et chauffage d'un mélange de glaces et de l'échantillon contrôle, de 0 à 120 u. Sur le panneau supérieur, le spectre de masse moyen acquis sur l'échantillon formé à partir d'un mélange de glaces ayant subi une irradiation dont la fluence est équivalente à 100eV.molécule<sup>-1</sup> (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5AD (en noir) sont présentés. Sur le panneau du milieu, le spectre de masse moyen acquis sur l'échantillon formé à partir d'un mélange de glaces ayant subi une irradiation dont la fluence est équivalente à 25eV.molécule<sup>-1</sup> (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5AE (en noir) sont présentés. Sur le panneau inférieur, le spectre de masse moyen acquis sur l'échantillon de contrôle (en orange) et le spectre de masse moyen de la cible 5AF (en noir) sont présentés. Tous les spectres ont été normalisés à l'intensité de l'ion majoritaire Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> du PDMS détecté dans les spectres à m/z=73.05.

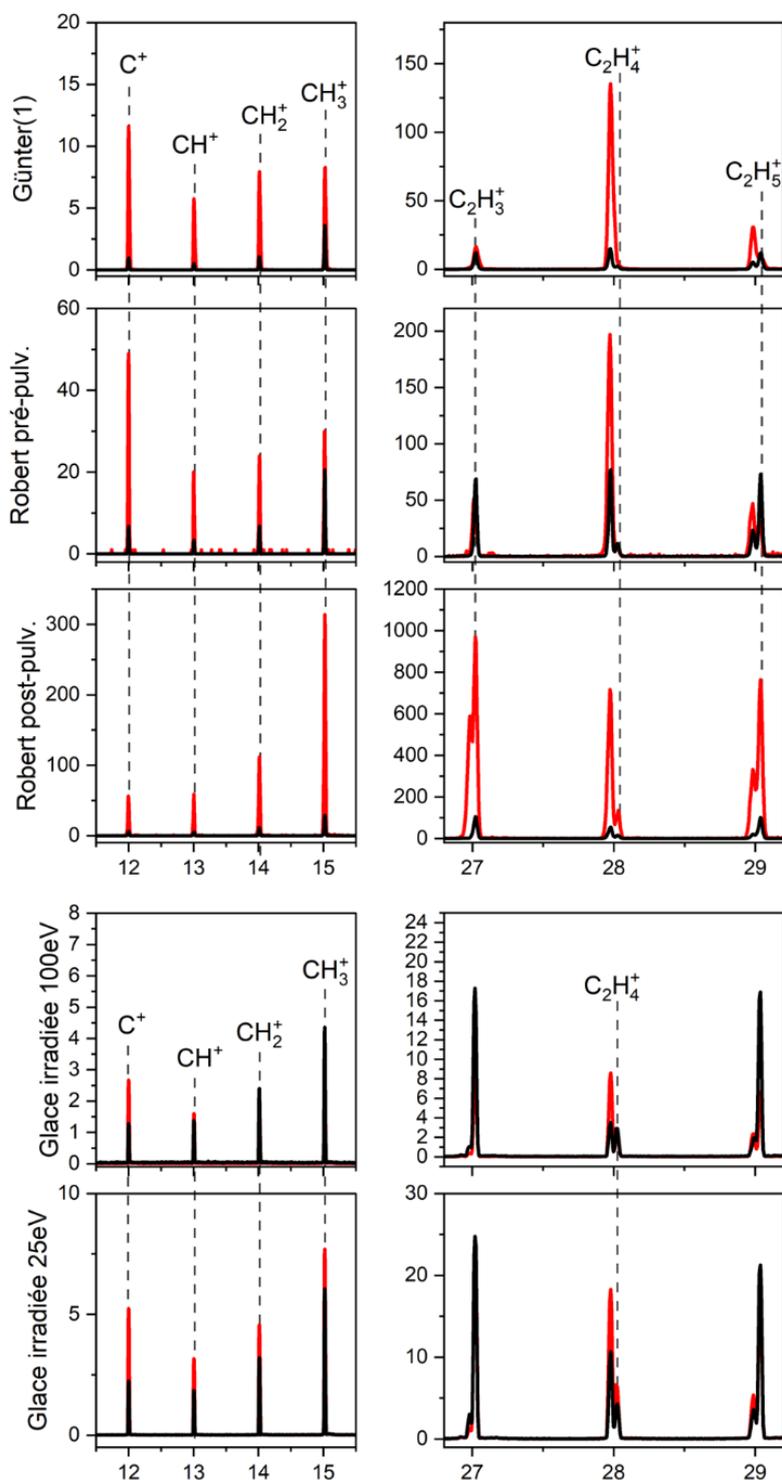


Figure 4.22 – Comparaison du signal des spectres cible et des spectres échantillon des 3 analyses des particules cométaires (l'analyse de Günter(1) sans pulvérisation, l'analyse de Robert pré-pulvérisation et l'analyse de Robert post-pulvérisation), et 2 résidus organiques formés par irradiation de glaces à des doses d'irradiation différentes (100 et 25 eV.molécule<sup>-1</sup>).

Les Figure 4.22 et 4.23 permettent de comparer les spectres acquis sur les particules cométaires Günter(1) (avant pulvérisation) et Robert (avant et après pulvérisation) aux spectres acquis sur les résidus organiques formés par irradiation.

La figure 4.23 permet de constater des différences significatives entre les spectres de masse acquis sur les résidus organiques et les analyses de particules cométaires pré-pulvérisation. En effet, les spectres de masse acquis sur les résidus organiques présentent de nombreux pics à des rapports  $m/z$  compris entre 60 et 200 u, qui ne sont pas présents dans les spectres acquis sur les particules cométaires pré-pulvérisation. Concernant les ions  $C_1H_y^+$ , la comparaison avec la signature organique des particules cométaires nécessite de s'appuyer sur le signal extrait de l'étape de soustraction présenté en Figure 4.17. Sur le panneau inférieur de la Figure 4.17 (et en Annexe S), on remarque que le signal de l'ion  $C^+$  domine celui des ions  $CH^+$ ,  $CH_2^+$  et  $CH_3^+$ . Ceci suggère que le motif des ions  $C_1H_y^+$  dans les résidus organiques formés par irradiation de glaces s'apparentent à celui des analyses cométaires pré-pulvérisation. De la même manière, la signature des ions  $C_2H_y^+$ , quasi inexistante dans les spectres de ces résidus organiques, s'apparente là aussi davantage au signal organique pré-pulvérisation des particules cométaires (voir Figures 4.17 et 4.23).

La composante organique des particules cométaires analysées post-pulvérisation présente des caractéristiques s'étalant sur une plus grande gamme de rapports  $m/z$ , bien plus que le signal pré-pulvérisation. Sur la Figure 4.23, sont présentées les signatures spectrales, des mêmes analyses de particules et mêmes résidus organiques, à partir du rapport  $m/z = 60$ . Sur cette dernière figure, on remarque que les résidus formés par irradiation de glaces et l'analyse cométaire post-pulvérisation présentent des fragments organiques intenses. Cependant, le motif global de fragmentation de ces ions organiques est différent. Les fragments organiques principaux dans les spectres des résidus formés par irradiation de glaces se situent à  $m/z = 69.06$  ( $C_4H_7N^+$ ),  $m/z = 83.06$  ( $C_4H_7N_2^+$ ),  $m/z = 83.08$  ( $C_4H_9N_2^+$ ),  $m/z = 112.09$  ( $C_5H_{10}N_3^+$ ),  $m/z = 155.13$  ( $C_7H_{15}N_4^+$ ) et  $m/z = 95.05$  (encore non attribué). L'attribution de ces pics est essentiellement basée sur la fragmentation du HMT (Le Roy, 2011; Le Roy et al., 2015b). La signature dans les spectres post-pulvérisation fait l'objet de la partie suivante (voir § 4.4).

La signature organique présente dans les spectres réalisés sur les résidus organiques synthétisés par irradiation et chauffage d'un mélange de glaces est donc très différente de celle visible dans les spectres acquis sur les particules cométaires (avant et après pulvérisation). Ces résidus organiques semblent donc différents, d'un point de vue chimique, à la matière organique présente dans les particules cométaires lors de leur analyse par l'instrument COSIMA. Une étape de synthèse de la matière organique à partir de mélange de glaces ne peut toutefois pas être totalement écartée. En effet, dans le cas des échantillons étudiés ici, seul le mélange de glaces a été irradié par des protons, dans un domaine d'énergie et à un niveau de dose qui ne couvre pas l'ensemble des gammes radiatives de la chimie des glaces interstellaires. D'autre part, certains échantillons naturels, analogues aux résultats de ces simulations de laboratoire, ont pu subir d'autres processus après leur formation, comme du chauffage dans les parties centrales de la nébuleuse protosolaire, qui ont pu altérer ce matériau primordial avant d'être intégré dans les comètes. Des expériences de laboratoire ont montré que la poursuite de l'irradiation à température ambiante du résidu organique, formé à partir des mélanges glacés, pouvait conduire à la formation d'une matière organique insoluble semblable à celle présente dans les chondrites (de Marcellus et al., 2017). De tels échantillons devraient être étudiés avec COSIMA RM avant d'exclure la formation de la matière organique cométaire à partir de mélanges de glaces.

#### 4.4 La signature de la matière organique cométaire dans les spectres acquis après pulvérisation

Concernant le spectre de l'analyse post-pulvérisation de Robert, on remarque en particulier la présence d'ions organiques à  $m/z = 77.04$ ,  $m/z = 91.05$ ,  $m/z = 105.04$ , et à  $m/z \in [60;80]$ . Ces ions sont différents de ceux présents dans les spectres acquis sur les résidus organiques (voir Figure 4.23). L'attribution de ces pics est encore à définir. Néanmoins, il est probable que les pics situés à  $m/z = 77.04$  et  $m/z = 91.05$  soient caractéristiques de la présence de l'ion  $C_6H_5^+$  et de l'ion tropylium  $C_7H_7^+$ , issus respectivement de la fragmentation de groupements phényles et noyaux benzéniques alkylés (Vickerman and Briggs, 2013), précédemment détectés en faible quantité dans les analyses pré-pulvérisation de quelques particules cométaires (Isnard, 2019). Les fragments  $C_6H_5^+$  et  $C_7H_7^+$  peuvent être utilisés comme marqueurs de l'aromaticité des composés organiques (Vickerman and Briggs, 2013). Si l'attribution des pics à  $m/z = 77.04$  pour  $C_6H_5^+$  et  $m/z = 91.05$  pour  $C_7H_7^+$  s'avère correcte, alors leur présence dans les spectres cométaire pourrait suggérer l'existence de composés organiques aromatiques dans la matière organique cométaire de 67P. L'attribution (potentielle) de ces ions n'a été réalisée que très tardivement durant ma thèse. Néanmoins, il pourrait s'agir de la première identification, dans les spectres COSIMA, d'une signature témoignant de la présence d'unités aromatiques dans la matière organique des particules de 67P. Un travail spécifique sur les ions situés à  $m/z = 77.04$  et  $m/z = 91.05$  pourrait être effectué, afin de préciser la structure de la matière organique cométaire. Il serait en effet intéressant d'étudier l'intensité relative de ces ions dans les spectres pré et post-pulvérisation des particules cométaires, afin de contraindre la nature de la matière organique de surface et de subsurface. De plus, des spectres acquis après pulvérisation sur les échantillons d'IOM ont été mesurés, mais n'ont jamais été étudiés en détails. Caractériser la signature de la matière organique insoluble dans ces spectres permettrait d'avoir une référence, afin de contraindre davantage la structure de la matière organique cométaire de subsurface.

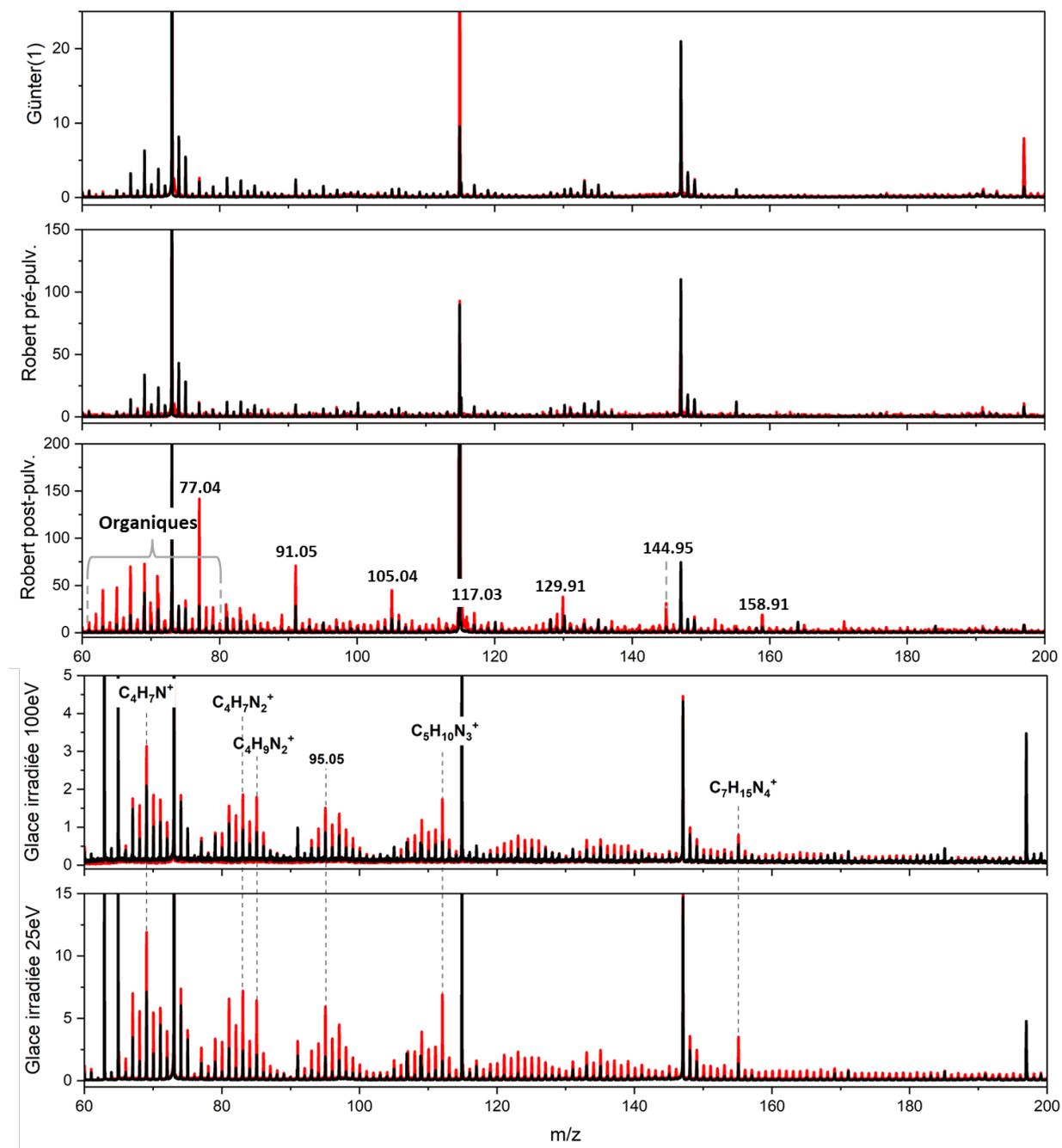


Figure 4.23 – Comparaison du signal des spectres cible et des spectres échantillon des 3 analyses des particules cométaires (l'analyse de Günter(1) sans pulvérisation, l'analyse de Robert pré-pulvérisation et l'analyse de Robert post-pulvérisation), et 2 résidus organiques formés par irradiation de glaces à des doses d'irradiation différentes (100 et 25 eV.molécule<sup>-1</sup>).

## **4.5 Conclusion**

Dans ce chapitre, j'ai comparé la signature de la matière organique cométaire (de surface et de subsurface) avec celles de deux types d'échantillons de synthèse, afin de contraindre davantage les processus à l'origine de la matière carbonée cométaire. Les échantillons de matière organique ont été synthétisés dans des conditions physico-chimiques différentes, visant à reproduire les deux hypothèses concernant l'origine et la formation de la matière organique cométaire. Le premier type d'échantillons organiques a été synthétisé à haute température, par réactions de type Fischer-Tropsch (FTT) et Haber-Bosch (HBT). Le deuxième type d'échantillons organiques résulte de l'irradiation, à faible température, d'un mélange de glaces suivi d'un chauffage à température ambiante.

Nous avons vu que la signature organique des résidus formés par réactions FTT/HBT est exclusivement située au niveau des ions  $C_1H_y^+$ , tandis que la signature des résidus organiques formés à partir de glaces irradiées s'étend sur une grande gamme de masses (0 à 200 u), se caractérisant majoritairement aux hautes masses ( $m/z > 60$  u). Les spectres de masse acquis sur les résidus organiques formés par irradiation et chauffage d'un mélange de glaces  $H_2O : CH_3OH : NH_3$  (10:2:1) présentent une signature organique très différente de celle observée dans les spectres de masse des particules cométaires. Les conditions expérimentales ayant permis la synthèse de ces échantillons ne sont donc pas représentatives de la synthèse de la matière organique cométaire observée par COSIMA. Néanmoins, malgré les différences constatées, l'étude d'autres échantillons synthétisés dans des conditions semblables, puis soumis à des doses plus fortes de radiation, ou du chauffage, est nécessaire avant d'exclure que la matière organique cométaire aurait pu être formée initialement à partir de glaces irradiées. Il semble cependant établi que la version « classique » des simulations expérimentales, qui a été suivie ici, n'est pas représentative de l'ensemble des processus à l'origine de la matière cométaire réfractaire qui domine la composition des particules de la comète 67P. Au contraire, les spectres de masse mesurés sur les échantillons organiques formés par les réactions de type Fischer-Tropsch et Haber-Bosch présentent une signature organique similaire à celle observée dans les spectres de masses des particules cométaires. Une synthèse de la matière organique cométaire à haute température par des processus FTT et HBT est donc compatible avec les observations réalisées par l'instrument COSIMA. Néanmoins, des comparaisons plus poussées concernant la structure chimique de ces échantillons et de la matière organique cométaire sont nécessaires avant d'affirmer que la matière organique cométaire ait été synthétisée par ces types de processus. Les articles décrivant les scénarios astrophysiques représentés par la formation de ces échantillons en laboratoire, mettent en avant une chimie dans les zones internes et chaudes de la nébuleuse solaire. Nous ne pouvons cependant pas exclure que des processus similaires puissent avoir eu lieu dans les enveloppes des étoiles géantes en fin de vie, avant que la matière ne soit expulsée dans le milieu interstellaire.



## **Conclusion générale et perspectives**

---

L'instrument COSIMA (COmetary Secondary Ions Mass Analyzer), embarqué à bord de la sonde Rosetta, collecta et analysa des particules de poussières éjectées du noyau de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko lors de la sublimation des glaces, d'août 2014 à septembre 2016. Mes travaux de thèse font suite aux résultats concernant la composition de ces particules de poussières cométaires. Les premiers résultats, publiés avant le début de mon travail, portaient essentiellement sur la composition élémentaire et la caractérisation de la phase organique. Les travaux menés par Bardyn et al. (2017); Fray et al. (2017); Isnard et al. (2019) avaient montré, pour les rapports N/C, C/Si et H/C, que les particules cométaires présentaient une variabilité de composition significative entre elles. L'étude de cette variabilité avait été effectuée sur une vingtaine de particules cométaires, différentes dans chaque étude.

L'objectif principal de ma thèse a été d'étudier la variabilité de composition d'un maximum de particules cométaires, pour un maximum d'éléments, à partir des données COSIMA. Pour ce faire, je me suis appuyée sur les travaux antérieurs (Bardyn et al., 2017; Isnard et al., 2019), qui avaient d'ores et déjà identifié les caractéristiques principales de la signature cométaire dans les spectres de masse COSIMA. À partir de ces travaux, j'ai développé une méthodologie systématique et exhaustive de sélection des spectres. Une fois mise au point, cette méthode permet d'obtenir rapidement et efficacement la liste des spectres d'intérêt, présentant un bon rapport signal/bruit. L'objectif est de sélectionner les spectres caractéristiques du signal cométaire mais aussi ceux qui sont caractéristiques de la contamination résiduelle présente à la surface des cibles de collecte. Ces derniers sont nécessaires car ils servent de référence pour déduire des spectres acquis sur les particules cométaires le signal de la contamination résiduelle. Les critères de sélection utilisés reposent sur l'intensité des ions  $C^+$ ,  $Si^+$ ,  $Na^+$  et  $Mg^+$ , par rapport à celle de  $Si(CH_3)_3^+$ , l'ion principal du PDMS (PolyDiMéthylSiloxane) qui est un contaminant majeur en TOF-SIMS. Grâce à cette méthodologie, j'ai pu traiter globalement 59 analyses qui sont détaillées dans ce manuscrit.

L'intensité des ions dans les spectres est un premier aperçu de la composition de chacune des particules cométaires analysées. Dans les spectres des particules cométaires, nous avons identifiés 11 ions « élémentaires » d'intérêt :  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $O^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Al^+$ ,  $Si^+$ ,  $S^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$  et  $Fe^+$ . Seuls 6 ions ( $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Si^+$  et  $Fe^+$ ) présentent un signal suffisamment intense pour être quantifiés dans l'ensemble des 59 analyses, individuellement (i.e. à l'échelle d'une analyse de particule). Pour étudier le comportement des 11 ions simultanément, 14 des 59 analyses, présentant un rapport signal/bruit satisfaisant, ont été retenues. Afin d'avoir une vue d'ensemble sur la variabilité de composition des 6 ou 11 éléments, pour toutes les particules considérées (59 ou 14), j'ai utilisé l'analyse en composante principale. Cet outil statistique a permis de visualiser simultanément les corrélations existantes entre les ions « élémentaires » étudiés. Ceci a notamment permis de montrer que l'ensemble des ions élémentaires sont tous, plus ou moins, anticorrélés au  $Si^+$ . Cette approche a également permis d'attester de la vaste variabilité de composition qui existe au sein des particules cométaires, pour l'ensemble des 11 ions élémentaires étudiés. Cette étude de la variabilité de la composition élémentaire des particules cométaires est la première à considérer autant de particules et autant d'ions.

En fin de mission, l'instrument COSIMA a fonctionné dans un mode spécifique, qui impliquait une étape de pulvérisation de la surface des échantillons, afin d'ôter les contaminants de surface. Cette étape a pour conséquence d'éroder la surface des échantillons, avant une (ré)analyse. Au cours de ces travaux, je me suis intéressée aux particules ayant subi cette étape de pulvérisation. C'est la toute première fois, sept ans après la fin de la mission, que ces mesures ont été exploitées en détail. Sur la base des critères précédemment utilisés pour sélectionner les spectres des analyses réalisées sans pulvérisation, j'ai sélectionné les spectres exploitables des particules qui ont été

analysées à la fois avant et après pulvérisation. Les spectres sélectionnés correspondent à 8 particules. Parmi ces 8 particules, certaines ont subi plusieurs pulvérisations, et présentent donc plus d'une analyse post-pulvérisation. Au total, 8 analyses avant pulvérisation et 12 analyses après pulvérisation ont été étudiées.

L'ensemble des analyses de surface (c'est-à-dire sans pulvérisation – 59 analyses – ou avant pulvérisation – 8 analyses) présentent une signature significativement différente de celle des analyses de subsurface (c'est-à-dire après pulvérisation – 12 analyses). La composition élémentaire de la subsurface des particules cométaires est remarquablement similaire à celle des CP-IDPs et très proche de celle des chondrites de type CI pour tous les éléments, sauf le carbone qui présente davantage une abondance solaire. En revanche, la surface des particules présente des rapports Mg/Si, Fe/Si, Ca/Si, Al/Si faibles en comparaison à ce qui est observé dans les chondrites de type CI. La recherche de matériaux analogues, présentant des appauvrissements comparables, nous a mené jusqu'aux rims amorphes formées par irradiation à la surface de minéraux. Ces structures, de quelques dizaines à une centaine de nanomètres d'épaisseur, résultent des effets cumulés d'altérations spatiales que subissent les corps sans atmosphère. Les rims sont retrouvées dans des échantillons lunaires, des échantillons de l'astéroïde Itokawa, mais aussi dans certaines IDPs et certaines UCAMMs. Dans tous les cas, les rims amorphes formées par irradiation présentent un appauvrissement en éléments lourds, excepté pour le silicium, par rapport à la composition du minéral parent. Par analogie avec les rims naturelles, nous suggérons que les appauvrissements observés dans les analyses de surface des particules cométaires soient dus à la présence de rims à la surface de ces dernières. Cette hypothèse expliquerait pourquoi, après l'étape de pulvérisation, le signal cométaire change radicalement. De plus, l'amplitude et la récurrence des appauvrissements en éléments lourds dans l'ensemble des analyses de surface suggèrent que les rims ne sont pas situées à la surface des particules cométaires analysées par COSIMA, mais à la surface de leurs constituants. Il s'agit donc de rims pré-accrétionnelles. Cette interprétation est compatible avec l'observation de rims amorphe et appauvries en magnésium autour des constituants formant les IDPs (Bradley, 1994) et des UCAMMs (Engrand et al., 2020; Engrand et al., 2019).

Par la suite, j'ai tenté de contraindre l'échelle de taille des constituants autours desquels se trouvent le rims cométaires. Les particules analysées par COSIMA mesurent, en moyenne, une centaine de microns. En parallèle, l'épaisseur moyenne des rims naturelles est généralement comprises entre 20 et 200 nm. En s'appuyant sur les observations MIDAS (Mannel et al., 2019) et les propriétés de fragmentations des particules dans COSIMA (Hornung et al., 2023), nous estimons que la taille des constituants, sur lesquels les rims cométaires sont présentes, pourraient mesurer entre 0,3 et 10  $\mu\text{m}$ .

Le dernier paramètre que nous avons cherché à comprendre et à contraindre est le lieu de formation de ces rims cométaires pré-accrétionnelles. L'énergie des particules chargées, conduisant à la formation de rims amorphes à la surface de minéraux, est comprise entre 1 et 20 keV. Ces particules chargées, généralement  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$ , peuvent tout aussi bien provenir du vent solaire (Keller and Berger, 2021; Poppe et al., 2018) qu'être produites par les ondes de choc générées par l'explosion de supernovæ (Carrez et al., 2002; Demyk et al., 2001). Les rims pré-accrétionnelles des particules cométaires de 67P pourraient donc être héritées du milieu interstellaire ou des zones internes du disque protoplanétaire.

Au cours de ma thèse, j'ai également contribué à la caractérisation de la matière organique du matériau réfractaire des particules cométaires de 67P. Premièrement, j'ai montré que le rapport

C/Si dans les particules cométaires, à la surface et en subsurface, présentent une plus faible dispersion que celles des autres éléments étudiés. De plus, ce rapport élémentaire présente presque la même valeur à la surface et dans la subsurface des particules cométaires. Ces observations laissent penser que la matière organique pourrait être située entre les phases minérales sur lesquelles seraient présentes les rims, et servir de liant entre ces dernières. Que ce soit en surface ou en subsurface des particules cométaires, le rapport C/Si est similaire à la valeur solaire. Cette similarité suggère que la matière carbonée ait été mieux préservée dans le matériau cométaire que dans les chondrites de type CI. Bien que le rapport C/Si ne change pas après l'étape de pulvérisation, j'ai montré que le signal global de la matière organique dans les spectres des analyses pré et post-pulvérisation est significativement différent. Avant pulvérisation, les ions organiques majeurs sont essentiellement localisés aux faibles masses ( $m/z < 60$ ). Les ions attribuables à la matière organique qui dominent le spectre sont  $H^+$  et  $C^+$ . Après pulvérisation, les ions organiques dominants sont  $H^+$  et  $CH_3^+$ . De plus, après pulvérisation, la signature organique des particules cométaires, s'étend au-delà de  $m/z = 60$ , et se situe d'ailleurs majoritairement aux hautes masses. Des pics assez intenses ont également été relevés à  $m/z = 77.04$  et  $m/z = 91.05$ , respectivement attribuables à  $C_6H_5^+$  et à l'ion tropylium  $C_7H_7^+$ . La présence de ces ions pourrait témoigner de la présence de composés organiques aromatiques dans les particules de 67P.

Enfin, j'ai comparé la signature de la matière organique des particules cométaires de 67P à celle d'échantillons de synthèse, simulant les deux grandes hypothèses de conditions de formations de la matière organique cométaire. Le premier jeu d'échantillons de synthèse a été produit par réactions de type Fischer-Tropsch et Haber-Bosch à haute température (entre 400 et 730°C), afin de reproduire les conditions des zones internes de la nébuleuse protosolaire (Nuth et al., 2008). Le deuxième jeu d'échantillons a été préparé à partir d'un mélange de glaces  $H_2O : NH_3 : CH_3OH$ , qui a été soumis à une irradiation protonique, afin de reproduire les conditions d'exposition des glaces dans les zones froides du MIS ou du disque protoplanétaire (Cottin et al., 2001; Gerakines et al., 2004). Les résidus organiques formés par irradiation de glaces présentent une signature organique significativement différente de celle des particules cométaires. Concernant les échantillons organiques formés à haute température, la signature ressemble à celle des analyses pré-pulvérisation. Aucune analyse quantitative n'a été effectuée, seule une comparaison qualitative du signal entre les différentes phases organiques a été étudiée. Cette étude préliminaire semble favoriser l'hypothèse de formation à haute température. Toutefois, nous n'excluons pas non plus l'hypothèse de la formation par irradiation à basse température car une irradiation additionnelle et prolongée du résidu organique, formé à partir de l'irradiation de glaces, pourrait également présenter une signature intéressante à étudier.

Ces travaux ont mis en lumière que des processus liés à l'altération spatiale (ou *space weathering*) ont eu lieu dans le cas des comètes pour le matériau qui les compose, avant la formation des particules analysées par COSIMA. Les composantes organiques et minérales sont simultanément, ou différemment, impactées par ces processus, que ce soit lors de leur formation ou au cours de leur évolution. Il est donc assez complexe de reproduire en laboratoire l'ensemble des processus qu'aurait pu subir de tels matériaux.

La méthodologie de sélection et traitement des spectres que j'ai développée au cours de ce travail de thèse n'a pas encore été appliquée à tout l'ensemble des données à notre disposition. Si j'ai présenté dans ce manuscrit le détail de 59 analyses de surface, j'ai montré qu'un ensemble de 220 analyses au total sont exploitables. Ce travail complémentaire permettrait d'obtenir une vue d'ensemble encore plus exhaustive, et rendrait les analyses statistiques plus robustes. De plus, maintenant que la différence de signature entre la surface et la subsurface est avérée, il sera

pertinent d'étudier l'ensemble des analyses effectuées après pulvérisation même si les particules correspondantes n'ont pas été analysées avant pulvérisées. Enfin, il serait pertinent d'étudier la variabilité de composition d'autres éléments comme le nickel, qui semblent présenter un bon rapport signal/bruit dans les analyses de subsurface. Les éléments O et S sont également sur la liste des éléments à quantifier; cependant leur étude sera plus pertinente avec les analyses effectuées dans le mode négatif de COSIMA. Les spectres de masse du mode négatif recèlent encore de riches informations sur le signal cométaire de 67P (par exemple ou des signatures caractéristiques de l'absence – ou du très faible niveau – d'hydratation des minéraux). L'ensemble des données de vol de l'instrument COSIMA est donc encore loin d'avoir été exploité dans sa totalité.

La composante organique présente dans les particules cométaires peut encore faire l'objet d'une caractérisation plus poussée. En effet, les résultats présentés dans le chapitre 4 de ce travail restent à consolider. Il serait pertinent de produire des échantillons d'analogues organiques formés à partir de mélanges de glace soumis à des doses bien plus importantes que celles utilisées dans ce travail, et de comparer la signature de ces nouveaux résidus à la signature de la matière organique cométaire. Sans même aller jusqu'à produire de nouveaux échantillons analogues, il existe aussi, dans les bases de données de l'instrument COSIMA, des données concernant des IOMs, des kerogènes, des IDPs ou des micrométéorites encore non exploitées, et pour certains échantillons des données après pulvérisation. Jusqu'à maintenant peu d'attention avait pu être portée à ces données de calibration en raison de la difficulté à en extraire les signaux propres aux matériaux analysés dans le bruit de fond instrumental. La méthodologie que j'ai développée permettra d'accéder aux données exploitables. Il sera aussi pertinent d'étudier des échantillons, naturels ou de synthèse, présentant des rims semblables à celles supposées dans les particules cométaires, afin de contraindre les interprétations et les scénarios de formations de ces structures dans 67P.

Ces travaux prédisent des caractéristiques importantes de la structuration de la matière cométaire, tout du moins pour la comète 67P et les comètes ayant une origine similaire. L'analyse détaillée de composition et de structure (intrication des phases minérales et organiques) des échantillons issus des astéroïdes Ryugu et Bennu, respectivement rapportés sur Terre par les missions Hayabusa2 et Osiris-Rex, pourra probablement nous apporter plus de contraintes sur les scénarios astrophysiques ébauchés dans ce travail, même si ces objets sont de nature différente des comètes. Un retour d'échantillons cométaires sur Terre serait, évidemment, idéal pour vérifier ou infirmer les hypothèses émises à la suite de ces travaux.



## **Bibliographie**

---

- A'Hearn, M.F., Millis, R.C., Schleicher, D.G., Osip, D.J. and Birch, P.V. (1995) The ensemble properties of comets: Results from narrowband photometry of 85 comets, 1976-1992. *Icarus* 118, 223-270.
- Alexander, C.M.O.D., Fogel, M., Yabuta, H. and Cody, G.D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4380-4403.
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochslers, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M.R., Cottin, H., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Haessig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., Le Roy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Hunter Waite, J. and Wurz, P. (2016) Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances* 2, e1600285.
- Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.J., Bieler, A., Calmonte, U., Fuselier, S.A., Goesmann, F., Gasc, S., Gombosi, T.I., Le Roy, L., de Keyser, J., Morse, A., Rubin, M., Schuhmann, M., Taylor, M.G.G.T., Tzou, C.-Y. and Wright, I. (2017) Organics in comet 67P – a first comparative analysis of mass spectra from ROSINA-DFMS, COSAC and Ptolemy. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S130-S141.
- Altwegg, K., Balsiger, H., Hänni, N., Rubin, M., Schuhmann, M., Schroeder, I., Sémon, T., Wampfler, S., Berthelier, J.-J., Briois, C., Combi, M., Gombosi, T.I., Cottin, H., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B. and Fuselier, S.A. (2020) Evidence of ammonium salts in comet 67P as explanation for the nitrogen depletion in cometary comae. *Nature Astronomy* 4, 533-540.
- Altwegg, K., Combi, M., Fuselier, S., Hänni, N., De Keyser, J., Mahjoub, A., Müller, D., Pestoni, B., Rubin, M. and Wampfler, S. (2022) Abundant ammonium hydrosulphide embedded in cometary dust grains. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 516, 3900-3910.
- Anders, E. (1989) Pre-biotic organic matter from comets and asteroids. *Nature* 342, 255-257.
- Baas, F., Geballe, T.R. and Walther, D.M. (1986) Spectroscopy of the 3.4 Micron Emission Feature in Comet Halley. *The Astrophysical Journal* 311, L97.
- Bardyn, A. (2016) Caractérisation de la matière organique contenue dans les particules de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par spectrométrie de masse avec l'instrument COSIMA de la sonde Rosetta. Université Paris-Est.
- Bardyn, A., Baklouti, D., Cottin, H., Fray, N., Briois, C., Paquette, J., Stenzel, O., Engrand, C., Fischer, H., Hornung, K., Isnard, R., Langevin, Y., Lehto, H., Le Roy, L., Ligier, N., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Thirkell, L., Varmuza, K., Zaprudin, B., Kissel, J. and Hilchenbach, M. (2017) Carbon-rich dust in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko measured by COSIMA/Rosetta. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S712-S722.
- Bennett, C.J., Pirim, C. and Orlando, T.M. (2013) Space-weathering of solar system bodies: A laboratory perspective. *Chemical reviews* 113, 9086-9150.
- Bentley, M.S., Schmied, R., Mannel, T., Torkar, K., Jeszenszky, H., Romstedt, J., Levasseur-Regourd, A.-C., Weber, I., Jessberger, E.K. and Ehrenfreund, P. (2016) Aggregate dust particles at comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Nature* 537, 73-75.
- Bernatowicz, T.J., Croat, T.K. and Daulton, T.L. (2006) Origin and evolution of carbonaceous presolar grains in stellar environments. *Meteorites and the early solar system II*, 109-126.
- Bernstein, M., Allamandola, L. and Sandford, S. (1997) Complex organics in laboratory simulations of interstellar/cometary ices. *Advances in space research* 19, 991-998.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., Chang, S. and Scharberg, M.A. (1995) Organic Compounds Produced by Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *The Astrophysical Journal* 454, 327.

- Blum, J. (2018) Dust Evolution in Protoplanetary Discs and the Formation of Planetesimals. *Space Science Reviews* 214, 52.
- Bockelée-Morvan, D. (2011) An Overview of Comet Composition. *Proceedings of the International Astronomical Union* 7, 261-274.
- Bockelée-Morvan, D. and Biver, N. (2017) The composition of cometary ices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 375, 20160252.
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M. and Weaver, H. (2004) The Composition of Cometary Volatiles. *Comets II*.
- Bockelée-Morvan, D., Filacchione, G., Altwegg, K., Bianchi, E., Bizzarro, M., Blum, J., Bonal, L., Capaccioni, F., Choukroun, M., Codella, C., Cottin, H., Davidsson, B., De Sanctis, M.C., Drozdovskaya, M.N., Engrand, C., Galand, M., Güttler, C., Henri, P., Herique, A., Ivanovski, S., Kokotanekova, R., Lévasseur-Regourd, A.-C., Miller, K.E., Rotundi, A., Schönbachler, M., Snodgrass, C., Thomas, N., Tubiana, C., Ulamec, S. and Vincent, J.-B. (2021) AMBITION – comet nucleus cryogenic sample return. *Experimental Astronomy*.
- Bockelée-Morvan, D., Lis, D., Wink, J., Despois, D., Crovisier, J., Bachiller, R., Benford, D., Biver, N., Colom, P. and Davies, J. (2000) New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astronomy and Astrophysics*, v. 353, p. 1101-1114 (2000) 353, 1101-1114.
- Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Hersant, F., Huré, J.-M. and Robert, F. (2002) Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *Astronomy & Astrophysics* 384, 1107-1118.
- Borg, J., Bibring, J.P., Cowsik, G., Langevin, Y. and Maurette, M. (1983) A Model for the Accumulation of Solar Wind Radiation Damage Effects in Lunar Dust Grains, Based on Recent Results Concerning Implantation and Erosion Effects. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* 88, 725-A730.
- Bradley, J., Dai, Z.R., Erni, R., Browning, N., Graham, G., Weber, P., Smith, J., Hutcheon, I., Ishii, H., Bajt, S., Floss, C., Stadermann, F. and Sandford, S. (2005) An Astronomical 2175 Å Feature in Interplanetary Dust Particles. *Science* 307, 244-247.
- Bradley, J.P. (1994) Chemically anomalous, preaccretionally irradiated grains in interplanetary dust from comets. *Science* 265, 925-929.
- Bradley, J.P., Dukes, C., Baragiola, R., McFadden, L., Johnson, R.E. and Brownlee, D.E. (1996) Radiation Processing and the Origins of Interplanetary Dust, p. 149.
- Bradley, J.P., Ishii, H.A., Bustillo, K., Ciston, J., Oglione, R., Stephan, T., Brownlee, D.E. and Joswiak, D.J. (2022) On the provenance of GEMS, a quarter century post discovery. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 335, 323-338.
- Braukmüller, N., Wombacher, F., Hezel, D.C., Escoube, R. and Münker, C. (2018) The chemical composition of carbonaceous chondrites: Implications for volatile element depletion, complementarity and alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239, 17-48.
- Briggs, D. (1983) Analysis of polymer surfaces by SIMS, 3—preliminary results from molecular imaging and microanalysis experiments. *Surface and Interface Analysis* 5, 113-118.
- Briggs, D. and Hearn, M. (1986) Interaction of ion beams with polymers, with particular reference to SIMS. *Vacuum* 36, 1005-1010.
- Brooke, T., Tokunaga, A. and Knacke, R. (1991) Detection of the 3.4 μm emission feature in comets P/Borsen-Metcalf and Okazaki-Levy-Rudenko (1989R) and an observational summary. *Astronomical Journal - ASTRON J* 101, 268-278.

Brownlee, D. (2014) The Stardust mission: analyzing samples from the edge of the solar system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 42, 179-205.

Brownlee, D., Joswiak, D., Schlutter, D., Pepin, R., Bradley, J. and Love, S. (1995) Identification of individual cometary IDP's by thermally stepped He release, Lunar and Planetary Science Conference.

Brownlee, D., Tsou, P., Aléon, J., Alexander, C.M.O.D., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G.A., Bastien, R., Bland, P., Bleuet, P., Borg, J., Bradley, J.P., Brearley, A., Brenker, F., Brennan, S., Bridges, J.C., Browning, N.D., Brucato, J.R., Bullock, E., Burchell, M.J., Busemann, H., Butterworth, A., Chaussidon, M., Chevront, A., Chi, M., Cintala, M.J., Clark, B.C., Clemett, S.J., Cody, G., Colangeli, L., Cooper, G., Cordier, P., Daghlian, C., Dai, Z., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dominguez, G., Duxbury, T., Dworkin, J.P., Ebel, D.S., Economou, T.E., Fakra, S., Fahey, S.A.J., Fallon, S., Ferrini, G., Ferroir, T., Fleckenstein, H., Floss, C., Flynn, G., Franchi, I.A., Fries, M., Gainsforth, Z., Gallien, J.-P., Genge, M., Gilles, M.K., Gillet, P., Gilmour, J., Glavin, D.P., Gounelle, M., Grady, M.M., Graham, G.A., Grant, P.G., Green, S.F., Grossemy, F., Grossman, L., Grossman, J.N., Guan, Y., Hagiya, K., Harvey, R., Heck, P., Herzog, G.F., Hoppe, P., Hörz, F., Huth, J., Hutcheon, I.D., Ignatyev, K., Ishii, H., Ito, M., Jacob, D., Jacobsen, C., Jacobsen, S., Jones, S., Joswiak, D., Jurewicz, A., Kearsley, A.T., Keller, L.P., Khodja, H., Kilcoyne, A.L.D., Kissel, J., Krot, A., Langenhorst, F., Lanzirotti, A., Le, L., Leshin, L.A., Leitner, J., Lemelle, L., Leroux, H., Liu, M.-C., Luening, K., Lyon, I., MacPherson, G., Marcus, M.A., Marhas, K., Marty, B., Matrajt, G., McKeegan, K., Meibom, A., Mennella, V., Messenger, K., Messenger, S., Mikouchi, T., Mostefaoui, S., Nakamura, T., Nakano, T., Newville, M., Nittler, L.R., Ohnishi, I., Ohsumi, K., Okudaira, K., Papanastassiou, D.A., Palma, R., Palumbo, M.E., Pepin, R.O., Perkins, D., Perronnet, M., Pianetta, P., Rao, W., Rietmeijer, F.J.M., Robert, F., Rost, D., Rotundi, A., Ryan, R., Sandford, S.A., Schwandt, C.S., See, T.H., Schlutter, D., Sheffield-Parker, J., Simionovici, A., Simon, S., Sitnitsky, I., Snead, C.J., Spencer, M.K., Stadermann, F.J., Steele, A., Stephan, T., Stroud, R., Susini, J., Sutton, S.R., Suzuki, Y., Taheri, M., Taylor, S., Teslich, N., Tomeoka, K., Tomioka, N., Toppani, A., Trigo-Rodríguez, J.M., Troadec, D., Tsuchiyama, A., Tuzzolino, A.J., Tyliszczak, T., Uesugi, K., Velbel, M., Vellenga, J., Vicenzi, E., Vincze, L., Warren, J., Weber, I., Weisberg, M., Westphal, A.J., Wirick, S., Wooden, D., Wopenka, B., Wozniakiewicz, P., Wright, I., Yabuta, H., Yano, H., Young, E.D., Zare, R.N., Zega, T., Ziegler, K., Zimmerman, L., Zinner, E. and Zolensky, M. (2006) Comet 81P/Wild 2 Under a Microscope. *Science* 314, 1711-1716.

Brownlee, D.E. (2016) Cosmic Dust: Building Blocks of Planets Falling from the Sky. *Elements* 12, 165-170.

Brucato, J.R., Mennella, V., Colangeli, L., Rotundi, A. and Palumbo, P. (2002) Production and processing of silicates in laboratory and in space. *Planetary and Space Science* 50, 829-837.

Brunetto, R., Borg, J., Dartois, E., Rietmeijer, F., Grossemy, F., Sandt, C., d'Hendecourt, L.L.S., Rotundi, A., Dumas, P. and Djouadi, Z. (2011) Mid-IR, Far-IR, Raman micro-spectroscopy, and FESEM-EDX study of IDP L2021C5: Clues to its origin. *Icarus* 212, 896-910.

Busarev, V.V., Makalkin, A.B., Vilas, F., Barabanov, S.I. and Scherbina, M.P. (2018) New candidates for active asteroids: Main-belt (145) Adeona, (704) Interamnia, (779) Nina, (1474) Beira, and near-Earth (162,173) Ryugu. *Icarus* 304, 83-94.

Busemann, H., Nguyen, A.N., Cody, G.D., Hoppe, P., Kilcoyne, A.L.D., Stroud, R.M., Zega, T.J. and Nittler, L.R. (2009) Ultra-primitive interplanetary dust particles from the comet 26P/Grigg-Skjellerup dust stream collection. *Earth and Planetary Science Letters* 288, 44-57.

Campins, H. and Ryan, E.V. (1989) The identification of crystalline olivine in cometary silicates. *The Astrophysical Journal* 341, 1059-1066.

Capaccioni, F., Coradini, A., Filacchione, G., Erard, S., Arnold, G., Drossart, P., De Sanctis, M.C., Bockelee-Morvan, D., Capria, M.T., Tosi, F., Leyrat, C., Schmitt, B., Quirico, E., Cerroni, P., Mennella, V., Raponi, A., Ciarniello, M., McCord, T., Moroz, L., Palomba, E., Ammannito, E., Barucci, M.A., Bellucci, G., Benkhoff, J., Bibring, J.P., Blanco, A., Blecka, M., Carlson, R., Carsenty, U., Colangeli, L., Combes, M., Combi, M., Crovisier, J., Encrenaz, T., Federico, C., Fink, U., Fonti, S., Ip, W.H., Irwin, P., Jaumann, R., Kuehrt, E., Langevin, Y., Magni, G., Mottola, S., Orofino, V., Palumbo, P., Piccioni, G.,

- Schade, U., Taylor, F., Tiphene, D., Tozzi, G.P., Beck, P., Biver, N., Bonal, L., Combe, J.P., Despan, D., Flamini, E., Fornasier, S., Frigeri, A., Grassi, D., Gudipati, M., Longobardo, A., Markus, K., Merlin, F., Orosei, R., Rinaldi, G., Stephan, K., Cartacci, M., Cicchetti, A., Giuppi, S., Hello, Y., Henry, F., Jacquiod, S., Noschese, R., Peter, G., Politi, R., Reess, J.M. and Semery, A. (2015) The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta. *Cometary science* 347, aaa0628.
- Carrez, P., Demyk, K., Cordier, P., Gengembre, L., Grimblot, J., D'Hendecourt, L., Jones, A.P. and Leroux, H. (2002) Low-energy helium ion irradiation-induced amorphization and chemical changes in olivine: Insights for silicate dust evolution in the interstellar medium. *Meteoritics and Planetary Science* 37, 1599-1614.
- Caselli, P. and Ceccarelli, C. (2012) Our astrochemical heritage. *The Astronomy and Astrophysics Review* 20, 1-68.
- Chapman, C.R. (2004) Space weathering of asteroid surfaces. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 32, 539-567.
- Chaves, L.C. and Thompson, M.S. (2022) Space weathering signatures in sulfide and silicate minerals from asteroid Itokawa. *Earth, Planets and Space* 74, 124.
- Christoffersen, R. and Keller, L. (2015) Solar ion processing of Itokawa grains: Constraints on surface exposure times, *Lunar and Planetary Science Conference*.
- Chyba, C. and Sagan, C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* 355, 125-132.
- Chyba, C.F., McKay, C.P. and Thomas, P.J. (1997) *Comets and the Origin and Evolution of Life*. Springer New York.
- Ciesla, F.J. (2007) Outward transport of high-temperature materials around the midplane of the solar nebula. *science* 318, 613-615.
- Ciesla, F.J. (2010) Residence Times of Particles in Diffusive Protoplanetary Disk Environments. I. Vertical Motions. *The Astrophysical Journal* 723, 514-529.
- Ciesla, F.J. (2011a) Particle Residence Times in Solar Nebula Environments: Chemical Evolution Due to Radial Motions in an Evolving Disk, p. 1101.
- Ciesla, F.J. (2011b) Residence Times of Particles in Diffusive Protoplanetary Disk Environments. II. Radial Motions and Applications to Dust Annealing. *The Astrophysical Journal* 740, 9.
- Ciesla, F.J. and Sandford, S.A. (2012) Organic Synthesis via Irradiation and Warming of Ice Grains in the Solar Nebula. *Science* 336, 452-454.
- Clark, B., Mason, L. and Kissel, J. (1987) Systematics of the CHON and other light.
- Clark, B.E., Hapke, B., Pieters, C. and Britt, D. (2002) Asteroid space weathering and regolith evolution. *Asteroids III* 585, 90086-90082.
- Cottin, H. and Despois, D. (2009) Comets and astrobiology. *Prebiotic Evolution and Astrobiology Landes. Bioscience of Texas*.
- Cottin, H. and Fray, N. (2008) Distributed Sources in Comets. *Space Science Reviews* 138, 179-197.
- Cottin, H., Gazeau, M. and Raulin, F. (1999) Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science* 47, 1141-1162.
- Cottin, H., Saiagh, K., Nguyen, D., Grand, N., Bénilan, Y., Cloix, M., Coll, P., Gazaux, M.-C., Fray, N. and Khalaf, D. (2015) Photochemical studies in low Earth orbit for organic compounds related to small bodies, Titan and Mars. *Current and future facilities*.
- Cottin, H., Szopa, C. and Moore, M.H. (2001) Production of Hexamethylenetetramine in Photolyzed and Irradiated Interstellar Cometary Ice Analogs. *The Astrophysical Journal* 561, L139.

- Crovisier, J. and Bockelée-Morvan, D. (1999) Remote Observations of the Composition of Cometary Volatiles, in: Altwegg, K., Ehrenfreund, P., Geiss, J., Huebner, W.F. (Eds.), *Composition and Origin of Cometary Materials*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 19-32.
- Crovisier, J., Leech, K., Bockelée-Morvan, D., Brooke, T.Y., Hanner, M.S., Altieri, B., Keller, H.U. and Lellouch, E. (1997) The Spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) Observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 Astronomical Units from the Sun. *Science* 275, 1904-1907.
- Cuzzi, J.N., Davis, S.S. and Dobrovolskis, A.R. (2003) Blowing in the wind. II. Creation and redistribution of refractory inclusions in a turbulent protoplanetary nebula. *Icarus* 166, 385-402.
- Dai, Z.R. and Bradley, J.P. (2005) Origin and properties of GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides), in: Krot, A.N., Scott, E.R.D., Reipurth, B. (Eds.), *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, p. 668.
- Dartois, E., Engrand, C., Brunetto, R., Duprat, J., Pino, T., Quirico, E., Remusat, L., Bardin, N., Briani, G. and Mostefaoui, S. (2013) UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line. *Icarus* 224, 243-252.
- de Marcellus, P., Fresneau, A., Brunetto, R., Danger, G., Duvernay, F., Meinert, C., Meierhenrich, U., Borondics, F., Chiavassa, T. and Le Sergeant D'hendecourt, L. (2017) Photo and thermochemical evolution of astrophysical ice analogues as a source for soluble and insoluble organic materials in Solar system minor bodies. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 464, 114 - 120.
- Demyk, K. (2011) Interstellar dust within the life cycle of the interstellar medium. *EPJ Web of Conferences* 18, 03001.
- Demyk, K., Carrez, P., Leroux, H., Cordier, P., Jones, A.P., Borg, J., Quirico, E., Raynal, P.I. and d'Hendecourt, L. (2001) Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He<sup>+</sup> irradiation. *A&A* 368, L38-L41.
- Demyk, K., d'Hendecourt, L., Leroux, H., Jones, A.P. and Borg, J. (2004) IR spectroscopic study of olivine, enstatite and diopside irradiated with low energy H<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> ions. *A&A* 420, 233-243.
- Demyk, K., Meny, C., Leroux, H., Depecker, C., Brubach, J.-B., Roy, P., Nayral, C., Ojo, W.-S. and Delpech, F. (2017a) Low-temperature MIR to submillimeter mass absorption coefficient of interstellar dust analogues-II. Mg and Fe-rich amorphous silicates. *A&A* 606, A50.
- Demyk, K., Meny, C., Lu, X.-H., Papatheodorou, G., Toplis, M., Leroux, H., Depecker, C., Brubach, J.-B., Roy, P. and Nayral, C. (2017b) Low temperature MIR to submillimeter mass absorption coefficient of interstellar dust analogues-I. Mg-rich glassy silicates. *Astronomy & Astrophysics* 600, A123.
- Desch, S.J. (2007) Mass Distribution and Planet Formation in the Solar Nebula. *The Astrophysical Journal* 671, 878-893.
- Despois, D. and Cottin, H. (2005) Comets: potential sources of prebiotic molecules for the early Earth, *Lectures in Astrobiology: Volume I*. Springer, pp. 289-352.
- Dobrica, E., Engrand, C., Leroux, H. and Duprat, J. (2010) Investigation of Ultracarbonaceous Antarctic Micrometeorites by Analytical Transmission Electron Microscopy, p. 1613.
- Dones, L., Brasser, R., Kaib, N. and Rickman, H. (2015) Origin and Evolution of the Cometary Reservoirs. *Space Science Reviews* 197, 191-269.
- Dukes, C., Baragiola, R. and McFadden, L. (1999) Surface modification of olivine by H(+) and He(+) bombardment. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-PLANETS* 104, 1865-1872.
- Duprat, J., Dobrică, E., Engrand, C., Aléon, J., Marrocchi, Y., Mostefaoui, S., Meibom, A., Leroux, H., Rouzaud, J.-N., Gounelle, M. and Robert, F. (2010) Extreme Deuterium Excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from Central Antarctic Snow. *Science* 328, 742-745.

- Duprat, J., Engrand, C., Maurette, M., Kurat, G., Gounelle, M. and Hammer, C. (2007) Micrometeorites from central Antarctic snow: The CONCORDIA collection. *Advances in Space Research* 39, 605-611.
- Ehrenfreund, P., Charnley, S. and Wooden, D. (2004) From interstellar material to cometary particles and molecules. *Comets II*, 115-133.
- Ehrenfreund, P., Kerkhof, O., Schutte, W.A., Boogert, A.C.A., Gerakines, P.A., Dartois, E., D'Hendecourt, L., Tielens, A.G.G.M., van Dishoeck, E.F. and Whittet, D.C.B. (1999) Laboratory studies of thermally processed H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH-CO<sub>2</sub> ice mixtures and their astrophysical implications. *Astronomy and Astrophysics* 350, 240-253.
- Elsila, J.E., Glavin, D.P. and Dworkin, J.P. (2009) Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science* 44, 1323-1330.
- Engrand, C., Charon, E., Le Roux, H., Marinova, M., Duprat, J., Dartois, E., Guérin, B., Rojas, J., Delauche, L., Godard, M. and Troadec, D. (2020) Evidence of irradiation in interplanetary space in minerals from an ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMM), Lunar and Planetary Science Conference, Houston, United States.
- Engrand, C., Charon, E., Leroux, H., Le Guillou, C., Duprat, J., Dartois, E., Bernard, S., Guérin, B., Delauche, L. and Godard, M. (2019) Inner Solar System Irradiation History of Minerals in an Ultracarbonaceous Antarctic Micrometeorite (UCAMM), 82nd Annual Meeting of The Meteoritical Society, p. 6416.
- Engrand, C., Duprat, J., Dartois, E., Benzerara, K., Leroux, H., Baklouti, D., Bardyn, A., Briois, C., Cottin, H., Fischer, H., Fray, N., Godard, M., Hilchenbach, M., Langevin, Y., Paquette, J., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Stenzel, O., Thirkell, L. and team, t.C. (2016) Variations in cometary dust composition from Giotto to Rosetta, clues to their formation mechanisms. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 462, S323-S330.
- Engrand, C., Lasue, J., Wooden, D.H. and Zolensky, M.E. (2023) Chemical and physical properties of cometary dust.
- Floss, C., Stadermann, F.J., Kearsley, A.T., Burchell, M.J. and Ong, W.J. (2013) The Abundance of Presolar Grains in Comet 81P/Wild 2. *The Astrophysical Journal* 763, 140.
- Flynn, G., Keller, L., Feser, M., Wirick, S. and Jacobsen, C. (2003) The origin of organic matter in the solar system: Evidence from the interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4791-4806.
- Flynn, G., Sutton, S. and Klöck, W. (1993) Compositions and mineralogies of unmelted polar micrometeorites: Similarities and differences with IDPs and meteorites, Seventeenth Symposium on Antarctic Meteorites. Proceedings of the NIPR Symposium, No. 6, held August 19-21, 1992, at the National Institute of Polar Research, Tokyo. Editor in Chief, Keizo Yanai, with Hideyasu Kojima, Keiji Misawa, Nobuo Takaoka, and Yoshio Yoshida. Published by the National Institute of Polar Research, 1993, p. 304, p. 304.
- Flynn, G.J., Nittler, L.R. and Engrand, C. (2016) Composition of cosmic dust: sources and implications for the early solar system. *Elements* 12, 177-183.
- Fomenkova, M., Evlanov, E., Mukhin, L. and Prilutsky, O. (1991) Determination of mass of comet Halley dust particles, Lunar and Planetary Science Conference.
- Fomenkova, M., Kerridge, J., Marti, K. and McFadden, L.-A. (1992) Compositional trends in rock-forming elements of comet Halley dust. *Science* 258, 266-269.
- Fomenkova, M.N. (1999) On the Organic Refractory Component of Cometary Dust. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 109-114.
- Fray, N., Bardyn, A., Cottin, H., Altwegg, K., Baklouti, D., Briois, C., Colangeli, L., Engrand, C., Fischer, H., Glasmachers, A., Grün, E., Haerendel, G., Henkel, H., Höfner, H., Hornung, K., Jessberger, E.K.,

- Koch, A., Krüger, H., Langevin, Y., Lehto, H., Lehto, K., Le Roy, L., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Paquette, J., Raulin, F., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Siljeström, S., Steiger, W., Stenzel, O., Stephan, T., Thirkell, L., Thomas, R., Torkar, K., Varmuza, K., Wanczek, K.-P., Zaprudin, B., Kissel, J. and Hilchenbach, M. (2016) High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature* 538, 72-74.
- Fray, N., Bardyn, A., Cottin, H., Baklouti, D., Briois, C., Engrand, C., Fischer, H., Hornung, K., Isnard, R., Langevin, Y., Lehto, H., Le Roy, L., Mellado, E.M., Merouane, S., Modica, P., Orthous-Daunay, F.-R., Paquette, J., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Siljeström, S., Stenzel, O., Thirkell, L., Varmuza, K., Zaprudin, B., Kissel, J. and Hilchenbach, M. (2017) Nitrogen-to-carbon atomic ratio measured by COSIMA in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S506-S516.
- Gail, H.-P. (2001) Radial mixing in protoplanetary accretion disks-I. Stationary disc models with annealing and carbon combustion. *Astronomy & Astrophysics* 378, 192-213.
- Gail, H.-P. and Sedlmayr, E. (1999) Mineral formation in stellar winds. I. Condensation sequence of silicate and iron grains in stationary oxygen rich outflows. *Astronomy and Astrophysics* 347, 594-616.
- Geiss, J. (1988a) Composition in Halley's Comet: Clues to Origin and History of Cometary Matter, in: Klare, G. (Ed.), *Cosmic Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1-27.
- Geiss, J. (1988b) Composition measurements and the history of cometary matter, in: Grewing, M., Praderie, F., Reinhard, R. (Eds.), *Exploration of Halley's Comet*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 859-866.
- Gerakines, P.A., Moore, M.H. and Hudson, R.L. (2004) Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. *Icarus* 170, 202-213.
- Gerakines, P.A., Schutte, W.A. and Ehrenfreund, P. (1996) Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics* 312, 289-305.
- Gillis, N. and Luce, R. (2014) Robust near-separable nonnegative matrix factorization using linear optimization. *The Journal of Machine Learning Research* 15, 1249-1280.
- Glassmeier, K.-H., Boehnhardt, H., Koschny, D., Kührt, E. and Richter, I. (2007) The Rosetta Mission: Flying Towards the Origin of the Solar System. *Space Science Reviews* 128, 1-21.
- Goesmann, F., Rosenbauer, H., Bredehöft, J., Cabane, M., Ehrenfreund, P., Gautier, T., Giri, C., Krüger, H., Roy, L.L., Macdermott, A.J., McKenna-Lawlor, S., Meierhenrich, U., Caro, G.M.M., Raulin, F., Roll, R., Steele, A., Steininger, H., Sternberg, R., Szopa, C., Thiemann, W. and Ulamec, S. (2015) Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. *Science* 349.
- Greenberg, J.M. (1982) What are comets made of? A model based on interstellar dust. *Comets* 131, 163.
- Greenberg, J.M. (1998) Making a comet nucleus. *Astronomy and Astrophysics* 330, 375.
- Greenberg, J.M., Li, A., Mendoza-Gomez, C.X., Schutte, W.A., Gerakines, P.A. and de Groot, M. (1995) Approaching the interstellar grain organic refractory component. *The Astrophysical Journal* 455, L177.
- Groussin, O., Attree, N., Brouet, Y., Ciarletti, V., Davidsson, B., Filacchione, G., Fischer, H.H., Gundlach, B., Knapmeyer, M., Knollenberg, J., Kokotanekova, R., Kührt, E., Leyrat, C., Marshall, D., Pelivan, I., Skorov, Y., Snodgrass, C., Spohn, T. and Tosi, F. (2019) The Thermal, Mechanical, Structural, and Dielectric Properties of Cometary Nuclei After Rosetta. *Space Science Reviews* 215.
- Hadraoui, K. (2020) Diversité des sources distribuées dans les comètes: les cas du formaldéhyde et de la glycine. Paris Est.

- Hagen, W., Allamandola, L.J. and Greenberg, J.M. (1979) Interstellar Molecule Formation in Grain Mantles: The Laboratory Analog Experiments, Results and Implications. *Astrophysics and Space Science* 65, 215-240.
- Hanner, M. and Bradley, J. (2005) Composition and Mineralogy of Cometary Dust. *Comets II*.
- Hanner, M. and Zolensky, M. (2010) The mineralogy of cometary dust. *Astromineralogy*, 203-232.
- Hanner, M.S. (1999) The Silicate Material in Comets. *Space Science Reviews* 90, 99-108.
- Hanner, M.S. and Bradley, J.P. (2004) Composition and mineralogy of cometary dust. *Comets II* 555, 564.
- Hanner, M.S., Hackwell, J.A., Russell, R.W. and Lynch, D.K. (1994a) Silicate emission feature in the spectrum of comet Mueller 1993a. *Icarus* 112, 490-495.
- Hanner, M.S., Lynch, D.K. and Russell, R.W. (1994b) The 8-13 micron spectra of comets and the composition of silicate grains. *The Astrophysical Journal* 425, 274-285.
- Hänni, N., Altwegg, K., Baklouti, D., Combi, M., Fuselier, S., Keyser, J., Müller, D., Rubin, M. and Wampfler, S. (2023) Oxygen-bearing organic molecules in comet 67P's dusty coma: First evidence for abundant heterocycles. *Astronomy & Astrophysics*.
- Hänni, N., Altwegg, K., Balsiger, H., Combi, M., Fuselier, S., Keyser, J., Pestoni, B., Rubin, M. and Wampfler, S. (2021) Cyanogen, cyanoacetylene, and acetonitrile in comet 67P and their relationship to the cyano radical.
- Hänni, N., Altwegg, K., Combi, M., Fuselier, S.A., De Keyser, J., Rubin, M. and Wampfler, S.F. (2022) Identification and characterization of a new ensemble of cometary organic molecules. *Nature Communications* 13, 3639.
- Hapke, B. (2001) Space weathering from Mercury to the asteroid belt. *Journal of Geophysical Research: Planets* 106, 10039-10073.
- Henkel, T. and Gilmour, J. (2014) 15.22 - Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, Secondary Neutral Mass Spectrometry, and Resonance Ionization Mass Spectrometry, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 411-424.
- Hilchenbach, M., Kissel, J., Langevin, Y., Briois, C., Hoerner, H.v., Koch, A., Schulz, R., Silén, J., Altwegg, K., Colangeli, L., Cottin, H., Engrand, C., Fischer, H., Glasmachers, A., Grün, E., Haerendel, G., Henkel, H., Höfner, H., Hornung, K., Jessberger, E.K., Lehto, H., Lehto, K., Raulin, F., Roy, L.L., Rynö, J., Steiger, W., Stephan, T., Thirkell, L., Thomas, R., Torkar, K., Varmuza, K., Wanczek, K.P., Altobelli, N., Baklouti, D., Bardyn, A., Fray, N., Krüger, H., Ligier, N., Lin, Z., Martin, P., Merouane, S., Orthous-Daunay, F.R., Paquette, J., Revillet, C., Siljeström, S., Stenzel, O. and Zaprudin, B. (2016) COMET 67P/CHURYUMOV-GERASIMENKO: CLOSE-UP ON DUST PARTICLE FRAGMENTS. *The Astrophysical Journal* 816, L32.
- Hill, H.G.M. and Nuth, J.A. (2003) The Catalytic Potential of Cosmic Dust: Implications for Prebiotic Chemistry in the Solar Nebula and Other Protoplanetary Systems. *Astrobiology* 3, 291-304.
- Hornung, K., Kissel, J., Fischer, H., Mellado, E.M., Kulikov, O., Hilchenbach, M., Krüger, H., Engrand, C., Langevin, Y., Rossi, M. and Krueger, F.R. (2014) Collecting cometary dust particles on metal blacks with the COSIMA instrument onboard ROSETTA. *Planetary and Space Science* 103, 309-317.
- Hornung, K., Mellado, E.M., Paquette, J., Fray, N., Fischer, H., Stenzel, O., Baklouti, D., Merouane, S., Langevin, Y., Bardyn, A., Engrand, C., Cottin, H., Thirkell, L., Briois, C., Modica, P., Rynö, J., Silén, J., Schulz, R., Siljeström, S., Lehto, H., Varmuza, K., Koch, A., Kissel, J. and Hilchenbach, M. (2020) Electrical properties of cometary dust particles derived from line shapes of TOF-SIMS spectra measured by the ROSETTA/COSIMA instrument. *Planetary and Space Science* 182, 104758.

- Hornung, K., Mellado, E.M., Stenzel, O.J., Langevin, Y., Merouane, S., Fray, N., Fischer, H., Paquette, J., Baklouti, D., Bardyn, A., Engrand, C., Cottin, H., Thirkell, L., Briois, C., Ryno, J., Silen, J., Schulz, R., Siljeström, S., Lehto, H., Varmuza, K., Koch, A., Kissel, J. and Hilchenbach, M. (2023) On structural properties of Comet 67/P dust particles collected in situ by ROSETTA/COSIMA from observations of electrical fragmentation. *Planetary and Space Science* 236, 105747.
- Hornung, K., Merouane, S., Hilchenbach, M., Langevin, Y., Mellado, E.M., Della Corte, V., Kissel, J., Engrand, C., Schulz, R., Ryno, J., Silen, J. and the, C.t. (2016) A first assessment of the strength of cometary particles collected in-situ by the COSIMA instrument onboard ROSETTA. *Planetary and Space Science* 133, 63-75.
- Horz, F., Bastien, R., Borg, J., Bradley, J.P., Bridges, J.C., Brownlee, D.E., Burchell, M.J., Chi, M., Cintala, M.J. and Dai, Z.R. (2006) Impact features on Stardust: Implications for comet 81P/Wild 2 dust. *science* 314, 1716-1719.
- Hsieh, H.H., Denneau, L., Wainscoat, R.J., Schörghofer, N., Bolin, B., Fitzsimmons, A., Jedicke, R., Kleyna, J., Micheli, M., Vereš, P., Kaiser, N., Chambers, K.C., Burgett, W.S., Flewelling, H., Hodapp, K.W., Magnier, E.A., Morgan, J.S., Price, P.A., Tonry, J.L. and Waters, C. (2015) The main-belt comets: The Pan-STARRS1 perspective. *Icarus* 248, 289-312.
- Ishii, H.A., Bradley, J.P., Dai, Z.R., Chi, M., Kearsley, A.T., Burchell, M.J., Browning, N.D. and Molster, F. (2008) Comparison of Comet 81P/Wild 2 Dust with Interplanetary Dust from Comets. *Science* 319, 447-450.
- Isnard, R. (2019) Caractérisation de la matière organique de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. Université Paris-Est.
- Isnard, R., Bardyn, A., Fray, N., Briois, C., Cottin, H., Paquette, J., Stenzel, O., Alexander, C., Baklouti, D., Engrand, C., Orthous-Daunay, F.-R., Siljeström, S., Varmuza, K. and Hilchenbach, M. (2019) H/C elemental ratio of the refractory organic matter in cometary particles of 67P/Churyumov-Gerasimenko. *A&A* 630, A27.
- Jäger, C., Sabri, T., Wendler, E. and Henning, T. (2016) ION-INDUCED PROCESSING OF COSMIC SILICATES: A POSSIBLE FORMATION PATHWAY TO GEMS. *The Astrophysical Journal* 831, 66.
- Jessberger, E.K. (1999) Rocky cometary particulates: Their elemental, isotopic and mineralogical ingredients, Composition and Origin of Cometary Materials: Proceedings of an ISSI Workshop, 14–18 September 1998, Bern, Switzerland. Springer, pp. 91-97.
- Jessberger, E.K., Christoforidis, A. and Kissel, J. (1988) Aspects of the major element composition of Halley's dust. *Nature* 332, 691-695.
- Jewitt, D. (2012) THE ACTIVE ASTEROIDS. *The Astronomical Journal* 143, 66.
- Jones, A.P. (2005) Dust formation, propagation and survival in the ISM, in: Wilson, A. (Ed.), *ESA Special Publication*, pp. 239-244.
- Jones, A.P., Tielens, A.G.G.M. and Hollenbach, D.J. (1996) Grain Shattering in Shocks: The Interstellar Grain Size Distribution. *The Astrophysical Journal* 469, 740.
- Joswiak, D.J., Brownlee, D.E., Matrajt, G., Westphal, A.J., Snead, C.J. and Gainsforth, Z. (2012) Comprehensive examination of large mineral and rock fragments in Stardust tracks: Mineralogy, analogous extraterrestrial materials, and source regions. *Meteoritics & Planetary Science* 47, 471-524.
- Kaib, N.A. and Quinn, T. (2009) Reassessing the Source of Long-Period Comets. *Science* 325, 1234-1236.
- Kamoun, P., Lamy, P., Toth, I. and Herique, A. (2014) Constraints on the subsurface structure and density of the nucleus of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Arecibo radar observations. *Astronomy & Astrophysics* 568, A21.

- Keller, C. and Gail, H.-P. (2004) Radial mixing in protoplanetary accretion disks. *A&A* 415, 1177-1185.
- Keller, L. and Berger, E. (2021) Solar energetic particle tracks in Itokawa samples: implications for regolith development on near-Earth asteroids and space weathering, 84th Annual Meeting of the Meteoritical Society.
- Keller, L.P. and Berger, E.L. (2014) A transmission electron microscope study of Itokawa regolith grains. *Earth, Planets and Space* 66, 71.
- Keller, L.P., Berger, E.L., Zhang, S. and Christoffersen, R. (2021) Solar energetic particle tracks in lunar samples: A transmission electron microscope calibration and implications for lunar space weathering. *Meteoritics & Planetary Science* 56, 1685-1707.
- Keller, L.P. and McKay, D.S. (1997) The nature and origin of rims on lunar soil grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2331-2341.
- Keller, L.P. and Messenger, S. (2011) On the origins of GEMS grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5336-5365.
- Keller, L.P., Messenger, S. and Bradley, J.P. (2000) Analysis of a deuterium-rich interplanetary dust particle (IDP) and implications for presolar material in IDPs. *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 105, 10397-10402.
- Keller, L.P., Messenger, S., Flynn, G.J., Clemett, S., Wirick, S. and Jacobsen, C. (2004) The nature of molecular cloud material in interplanetary dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2577-2589.
- Keller, L.P. and Zhang, S. (2015) Rates of Space Weathering in Lunar Soils, in: Board, L.P.I.E. (Ed.), *Space Weathering of Airless Bodies: An Integration of Remote Sensing Data, Laboratory Experiments and Sample Analysis Workshop*, p. 2056.
- Kemper, F., Vriend, W.J. and Tielens, A.G.G.M. (2004) The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium\*. *The Astrophysical Journal* 609, 826.
- Kemper, F., Vriend, W.J. and Tielens, A.G.G.M. (2005) Erratum: "The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium" (*ApJ*, 609, 826 [2004]). *The Astrophysical Journal* 633, 534.
- Kissel, J., Altwegg, K., Clark, B.C., Colangeli, L., Cottin, H., Czempiel, S., Eibl, J., Engrand, C., Fehringer, H.M., Feuerbacher, B., Fomenkova, M., Glasmachers, A., Greenberg, J.M., Grün, E., Haerendel, G., Henkel, H., Hilchenbach, M., von Hoerner, H., Höfner, H., Hornung, K., Jessberger, E.K., Koch, A., Krüger, H., Langevin, Y., Parigger, P., Raulin, F., Rüdener, F., Rynö, J., Schmid, E.R., Schulz, R., Silén, J., Steiger, W., Stephan, T., Thirkell, L., Thomas, R., Torkar, K., Utterback, N.G., Varmuza, K., Wanczek, K.P., Werther, W. and Zscheeg, H. (2007) Cosima – High Resolution Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer for the Analysis of Cometary Dust Particles onboard Rosetta. *Space Science Reviews* 128, 823-867.
- Kissel, J., Brownlee, D.E., Büchler, K., Clark, B.C., Fechtig, H., Grün, E., Hornung, K., Igenbergs, E.B., Jessberger, E.K., Krueger, F.R., Kuczero, H., McDonnell, J.A.M., Morfill, G.M., Rahe, J., Schwehm, G.H., Sekanina, Z., Utterback, N.G., völk, H.J. and Zook, H.A. (1986) Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations. *Nature* 321, 336-337.
- Kissel, J. and Krueger, F.R. (1987) The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature* 326, 755-760.
- Kitazato, K., Milliken, R.E., Iwata, T., Abe, M., Ohtake, M., Matsuura, S., Arai, T., Nakauchi, Y., Nakamura, T., Matsuoka, M., Senshu, H., Hirata, N., Hiroi, T., Pilorget, C., Brunetto, R., Poulet, F., Riu, L., Bibring, J.P., Takir, D., Domingue, D.L., Vilas, F., Barucci, M.A., Perna, D., Palomba, E., Galiano, A., Tsumura, K., Osawa, T., Komatsu, M., Nakato, A., Arai, T., Takato, N., Matsunaga, T., Takagi, Y., Matsumoto, K., Kouyama, T., Yokota, Y., Tatsumi, E., Sakatani, N., Yamamoto, Y., Okada, T., Sugita, S., Honda, R., Morota, T., Kameda, S., Sawada, H., Honda, C., Yamada, M., Suzuki, H., Yoshioka, K.,

- Hayakawa, M., Ogawa, K., Cho, Y., Shirai, K., Shimaki, Y., Hirata, N., Yamaguchi, A., Ogawa, N., Terui, F., Yamaguchi, T., Takei, Y., Saiki, T., Nakazawa, S., Tanaka, S., Yoshikawa, M., Watanabe, S. and Tsuda, Y. (2019) The surface composition of asteroid 162173 Ryugu from Hayabusa2 near-infrared spectroscopy. *Science* 364, 272-275.
- Kozasa, T., Hasegawa, H. and Nomoto, K.i. (1989) Formation of dust grains in the ejecta of SN 1987A. *The Astrophysical Journal* 344, 325-331.
- Kress, M.E. and Tielens, A.G.G.M. (2001) The role of Fischer-Tropsch catalysis in solar nebula chemistry. *Meteoritics and Planetary Science* 36, 75-91.
- Krüger, H., Stephan, T., Engrand, C., Briois, C., Siljeström, S., Merouane, S., Baklouti, D., Fischer, H., Fray, N., Hornung, K., Lehto, H., Orthous-Daunay, F.-R., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Thirkell, L., Trieloff, M. and Hilchenbach, M. (2015) COSIMA-Rosetta calibration for in situ characterization of 67P/Churyumov-Gerasimenko cometary inorganic compounds. *Planetary and Space Science* 117, 35-44.
- Laibe, G., Gonzalez, J.-F., Fouchet, L. and Maddison, S.T. (2008) SPH simulations of grain growth in protoplanetary disks. *A&A* 487, 265-270.
- Lamy, P.L., Herique, A. and Toth, I. (2015) The Subsurface Structure and Density of Cometary Nuclei. *Space Science Reviews* 197, 85-99.
- Langevin, Y., Hilchenbach, M., Ligier, N., Merouane, S., Hornung, K., Engrand, C., Schulz, R., Kissel, J., Rynö, J. and Eng, P. (2016) Typology of dust particles collected by the COSIMA mass spectrometer in the inner coma of 67P/Churyumov Gerasimenko. *Icarus* 271, 76-97.
- Lauretta, D.S., Balram-Knutson, S.S., Beshore, E., Boynton, W.V., Drouet d'Aubigny, C., DellaGiustina, D.N., Enos, H.L., Golish, D.R., Hergenrother, C.W., Howell, E.S., Bennett, C.A., Morton, E.T., Nolan, M.C., Rizk, B., Roper, H.L., Bartels, A.E., Bos, B.J., Dworkin, J.P., Highsmith, D.E., Lorenz, D.A., Lim, L.F., Mink, R., Moreau, M.C., Nuth, J.A., Reuter, D.C., Simon, A.A., Bierhaus, E.B., Bryan, B.H., Ballouz, R., Barnouin, O.S., Binzel, R.P., Bottke, W.F., Hamilton, V.E., Walsh, K.J., Chesley, S.R., Christensen, P.R., Clark, B.E., Connolly, H.C., Crombie, M.K., Daly, M.G., Emery, J.P., McCoy, T.J., McMahon, J.W., Scheeres, D.J., Messenger, S., Nakamura-Messenger, K., Righter, K. and Sandford, S.A. (2017) OSIRIS-REX: Sample Return from Asteroid (101955) Bennu. *Space Science Reviews* 212, 925-984.
- Lawler, M.E. and Brownlee, D.E. (1992) CHON as a component of dust from comet Halley. *Nature* 359, 810-812.
- Lawler, M.E., Brownlee, D.E., Temple, S. and Wheelock, M.M. (1989) Iron, magnesium, and silicon in dust from comet Halley. *Icarus* 80, 225-242.
- Le Roy, L. (2011) Préparation à la caractérisation in-situ de la matière organique cométaire par spectrométrie de masse: application à l'instrument COSIMA. Université d'Orléans.
- Le Roy, L., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M.R., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hässig, M., Jäckel, A., Rubin, M. and Tzou, C.-Y. (2015a) Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA. *A&A* 583, A1.
- Le Roy, L., Bardyn, A., Briois, C., Cottin, H., Fray, N., Thirkell, L. and Hilchenbach, M. (2015b) COSIMA calibration for the detection and characterization of the cometary solid organic matter. *Planetary and Space Science* 105, 1-25.
- Lellouch, E., Moreno, R., Bockelée-Morvan, D., Biver, N. and Santos-Sanz, P. (2022) Size and albedo of the largest detected Oort-cloud object: Comet C/2014 UN<sub>271</sub> (Bernardinelli-Bernstein). *Astronomy and Astrophysics* 659, L1.
- Leroux, H. (2012) Fine-grained material of 81P/Wild 2 in interaction with the Stardust aerogel. *Meteoritics & Planetary Science* 47, 613-622.

- Leroux, H., Jacob, D., Stodolna, J., Nakamura-Messenger, K. and Zolensky, M.E. (2008) Igneous Ca-rich pyroxene in comet 81P/Wild 2. *American Mineralogist* 93, 1933-1936.
- Leseigneur, G., Bredehöft, J.H., Gautier, T., Giri, C., Krüger, H., MacDermott, A.J., Meierhenrich, U.J., Caro, G.M.M., Raulin, F., Steele, A., Steininger, H., Szopa, C., Thiemann, W., Ulamec, S. and Goesmann, F. (2022) ESA's Cometary Mission Rosetta—Re-Characterization of the COSAC Mass Spectrometry Results. *Angewandte Chemie International Edition* 61, e202201925.
- Levasseur-Regourd, A.C., Zolensky, M. and Lasue, J. (2008) Dust in cometary comae: present understanding of the structure and composition of dust particles. *Planetary and Space Science* 56, 1719-1724.
- Levison, H.F. (1996) Comet taxonomy, *Completing the Inventory of the Solar System*, pp. 173-191.
- Li, A. and Draine, B.T. (2001) Infrared Emission from Interstellar Dust. II. The Diffuse Interstellar Medium. *The Astrophysical Journal* 554, 778-802.
- Liebau, F. (1985) *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*. Springer Science & Business Media.
- Lodders, K. (2010) *Solar System Abundances of the Elements*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 379-417.
- Lodders, K. (2020) *Solar Elemental Abundances*. Oxford University Press.
- Lodders, K. (2021) Relative Atomic Solar System Abundances, Mass Fractions, and Atomic Masses of the Elements and Their Isotopes, Composition of the Solar Photosphere, and Compositions of the Major Chondritic Meteorite Groups. *Space Science Reviews* 217, 44.
- Loeffler, M.J., Dukes, C.A. and Baragiola, R.A. (2009) Irradiation of olivine by 4 keV He<sup>+</sup>: Simulation of space weathering by the solar wind. *Journal of Geophysical Research: Planets* 114.
- Logachev, Y.I., Kecskeméty, K. and Zeldovich, M.A. (2002) Energy Spectra of low-Flux Protons in the Inner Heliosphere under Quiet Solar Conditions. *Solar Physics* 208, 141-166.
- Mahjoub, A., Altwegg, K., Poston, M.J., Rubin, M., Hodyss, R., Choukroun, M., Ehlmann, B.L., Hänni, N., Brown, M.E., Blacksberg, J., Eiler, J.M. and Hand, K.P. (2023) Complex organosulfur molecules on comet 67P: Evidence from the ROSINA measurements and insights from laboratory simulations. *Science Advances* 9, eadh0394.
- Mannel, T., Bentley, M.S., Boakes, P., Jeszenszky, H., Ehrenfreund, P., Engrand, C., Koeberl, C., Levasseur-Regourd, A.C., Romstedt, J. and Schmied, R. (2019) Dust of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko collected by Rosetta/MIDAS: classification and extension to the nanometer scale. *Astronomy & Astrophysics* 630, A26.
- Mannel, T., Bentley, M.S., Schmied, R., Jeszenszky, H., Levasseur-Regourd, A.C., Romstedt, J. and Torkar, K. (2016) Fractal cometary dust – a window into the early Solar system. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 462, S304-S311.
- Marty, B., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Bekaert, D., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Briois, C., Calmonte, U. and Combi, M. (2017) Xenon isotopes in 67P/Churyumov-Gerasimenko show that comets contributed to Earth's atmosphere. *Science* 356, 1069-1072.
- Marty, B., Palma, R., Pepin, R., Zimmermann, L., Schlutter, D., Burnard, P., Westphal, A., Snead, C., Bajt, S., Becker, R. and Simones, J. (2008) Helium and Neon Abundances and Compositions in Cometary Matter. *Science (New York, N.Y.)* 319, 75-78.
- Mason, P.A. and Biermann, P.L. (2018) Astrophysical and Cosmological Constraints on Life, in: Gordon, R., Sharov, A.A. (Eds.), *Habitability of the Universe Before Earth*. Academic Press, pp. 89-126.
- Mathis, J.S., Rumpl, W. and Nordsieck, K.H. (1977) The size distribution of interstellar grains. *The Astrophysical Journal* 217, 425-433.

- Matrajt, G., Flynn, G., Brownlee, D., Joswiak, D. and Bajt, S. (2013) The origin of the 3.4  $\mu\text{m}$  feature in Wild 2 cometary particles and in ultracarbonaceous interplanetary dust particles. *The Astrophysical Journal* 765, 145.
- Matrajt, G., Messenger, S., Brownlee, D. and Joswiak, D. (2012) Diverse forms of primordial organic matter identified in interplanetary dust particles. *Meteoritics & Planetary Science* 47, 525-549.
- Matsumoto, T., Tsuchiyama, A., Miyake, A., Noguchi, T., Nakamura, M., Uesugi, K., Takeuchi, A., Suzuki, Y. and Nakano, T. (2015) Surface and internal structures of a space-weathered rim of an Itokawa regolith particle. *Icarus* 257, 230-238.
- Matsumoto, T., Tsuchiyama, A., Uesugi, K., Nakano, T., Uesugi, M., Matsuno, J., Nagano, T., Shimada, A., Takeuchi, A., Suzuki, Y., Nakamura, T., Nakamura, M., Gucsik, A., Nagaki, K., Sakaiya, T. and Kondo, T. (2016) Nanomorphology of Itokawa regolith particles: Application to space-weathering processes affecting the Itokawa asteroid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 187, 195-217.
- McClure, M.K., Rocha, W.R.M., Pontoppidan, K.M., Crouzet, N., Chu, L.E.U., Dartois, E., Lamberts, T., Noble, J.A., Pendleton, Y.J., Perotti, G., Qasim, D., Rachid, M.G., Smith, Z.L., Sun, F., Beck, T.L., Boogert, A.C.A., Brown, W.A., Caselli, P., Charnley, S.B., Cuppen, H.M., Dickinson, H., Drozdovskaya, M.N., Egami, E., Erkal, J., Fraser, H., Garrod, R.T., Harsono, D., Ioppolo, S., Jiménez-Serra, I., Jin, M., Jørgensen, J.K., Kristensen, L.E., Lis, D.C., McCoustra, M.R.S., McGuire, B.A., Melnick, G.J., Öberg, K.I., Palumbo, M.E., Shimonishi, T., Sturm, J.A., van Dishoeck, E.F. and Linnartz, H. (2023) An Ice Age JWST inventory of dense molecular cloud ices. *Nature Astronomy* 7, 431-443.
- Meech, K. (2017) Setting the scene: what did we know before Rosetta? *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 375, 20160247.
- Merouane, S. (2016) List of COSIMA substrate coordinates' names. Max-Planck-Institute for Solar System Research, MPS-T-28-16-1.
- Merouane, S., Stenzel, O., Hilchenbach, M., Schulz, R., Altobelli, N., Fischer, H., Hornung, K., Kissel, J., Langevin, Y., Mellado, E., Rynö, J. and Zaprudin, B. (2017) Evolution of the physical properties of dust and cometary dust activity from 67P/Churyumov-Gerasimenko measured in situ by Rosetta/COSIMA. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S459-S474.
- Merouane, S., Zaprudin, B., Stenzel, O., Langevin, Y., Altobelli, N., Della Corte, V., Fischer, H., Fulle, M., Hornung, K., Silén, J., Ligier, N., Rotundi, A., Ryno, J., Schulz, R., Hilchenbach, M., Kissel, J. and Team, t.C. (2016) Dust particle flux and size distribution in the coma of 67P/Churyumov-Gerasimenko measured in situ by the COSIMA instrument on board Rosetta. *A&A* 596, A87.
- Mesmin, C. (2012) Application de la spectrométrie de masse à l'identification et la quantification de peptides biomarqueurs.
- Messenger, S., Nakamura-Messenger, K., Keller, L.P. and Clemett, S.J. (2015) Pristine stratospheric collection of interplanetary dust on an oil-free polyurethane foam substrate. *Meteoritics & Planetary Science* 50, 1468-1485.
- Molster, F. and Kemper, C. (2005) Crystalline Silicates. *Space Science Reviews* 119, 3-28.
- Moore, M.H., Donn, B., Khanna, R. and A'Hearn, M.F. (1983) Studies of proton-irradiated cometary-type ice mixtures. *Icarus* 54, 388-405.
- Moore, M.H., Hudson, R.L. and Gerakines, P.A. (2001) Mid- and far-infrared spectroscopic studies of the influence of temperature, ultraviolet photolysis and ion irradiation on cosmic-type ices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57, 843-858.
- Morse, A.D., Andrews, D.J., Morgan, G.H., Sheridan, S., Barber, S.J. and Wright, I.P. (2016) Ptolemy operations at the surface of a comet, from planning to reality. *Acta Astronautica* 125, 196-211.
- Mumma, M.J. and Charnley, S.B. (2011) The Chemical Composition of Comets—Emerging Taxonomies and Natal Heritage. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 49, 471-524.

Muñoz Caro, G.M. and Dartois, E. (2013) Prebiotic chemistry in icy grain mantles in space. An experimental and observational approach. *Chemical Society Reviews* 42, 2173-2185.

Nakamura-Messenger, K., Messenger, S., Keller, L.P., Clemett, S.J. and Zolensky, M.E. (2006) Organic globules in the Tagish Lake meteorite: Remnants of the protosolar disk. *Science* 314, 1439-1442.

Nakamura, T., Noguchi, T., Tsuchiyama, A., Ushikubo, T., Kita, N., Valley, J., Takahata, N., Sano, Y., Zolensky, M. and Kakazu, Y. (2009) Additional evidence for the presence of chondrules in comet 81P/Wild 2. *Meteoritics and Planetary Science Supplement* 72, 5304.

Naraoka, H., Takano, Y., Dworkin, J.P., Oba, Y., Hamase, K., Furusho, A., Ogawa, N.O., Hashiguchi, M., Fukushima, K., Aoki, D., Schmitt-Kopplin, P., Aponte, J.C., Parker, E.T., Glavin, D.P., McLain, H.L., Elsila, J.E., Graham, H.V., Eiler, J.M., Orthous-Daunay, F.-R., Wolters, C., Isa, J., Vuitton, V., Thissen, R., Sakai, S., Yoshimura, T., Koga, T., Ohkouchi, N., Chikaraishi, Y., Sugahara, H., Mita, H., Furukawa, Y., Hertkorn, N., Ruf, A., Yurimoto, H., Nakamura, T., Noguchi, T., Okazaki, R., Yabuta, H., Sakamoto, K., Tachibana, S., Connolly, H.C., Lauretta, D.S., Abe, M., Yada, T., Nishimura, M., Yogata, K., Nakato, A., Yoshitake, M., Suzuki, A., Miyazaki, A., Furuya, S., Hatakeda, K., Soejima, H., Hitomi, Y., Kumagai, K., Usui, T., Hayashi, T., Yamamoto, D., Fukai, R., Kitazato, K., Sugita, S., Namiki, N., Arakawa, M., Ikeda, H., Ishiguro, M., Hirata, N., Wada, K., Ishihara, Y., Noguchi, R., Morota, T., Sakatani, N., Matsumoto, K., Senshu, H., Honda, R., Tatsumi, E., Yokota, Y., Honda, C., Michikami, T., Matsuoka, M., Miura, A., Noda, H., Yamada, T., Yoshihara, K., Kawahara, K., Ozaki, M., Iijima, Y.-i., Yano, H., Hayakawa, M., Iwata, T., Tsukizaki, R., Sawada, H., Hosoda, S., Ogawa, K., Okamoto, C., Hirata, N., Shirai, K., Shimaki, Y., Yamada, M., Okada, T., Yamamoto, Y., Takeuchi, H., Fujii, A., Takei, Y., Yoshikawa, K., Mimasu, Y., Ono, G., Ogawa, N., Kikuchi, S., Nakazawa, S., Terui, F., Tanaka, S., Saiki, T., Yoshikawa, M., Watanabe, S.-i. and Tsuda, Y. (2023) Soluble organic molecules in samples of the carbonaceous asteroid (162173) Ryugu. *Science* 379, eabn9033.

Nguyen, D.H. (2005) Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.

Noble, S.K., Keller, L.P. and Pieters, C.M. (2005) Evidence of space weathering in regolith breccias I: Lunar regolith breccias. *Meteoritics & Planetary Science* 40, 397-408.

Noguchi, T., Kimura, M., Hashimoto, T., Konno, M., Nakamura, T., Zolensky, M.E., Okazaki, R., Tanaka, M., Tsuchiyama, A. and Nakato, A. (2014) Space weathered rims found on the surfaces of the Itokawa dust particles. *Meteoritics & Planetary Science* 49, 188-214.

Noguchi, T., Ohashi, N., Tsujimoto, S., Mitsunari, T., Bradley, J.P., Nakamura, T., Toh, S., Stephan, T., Iwata, N. and Imae, N. (2015) Cometary dust in Antarctic ice and snow: Past and present chondritic porous micrometeorites preserved on the Earth's surface. *Earth and Planetary Science Letters* 410, 1-11.

Noguchi, T., Osonoi, M., Nakamura, T., Tsuchiyama, A. and Imae, N. (2006) Micrometeorites discovered from surface snow near the Dome Fuji station, Antarctica, 30th Symp. Antarct. Meteorites, NIPR, pp. 87-88.

Noguchi, T., Yabuta, H., Itoh, S., Sakamoto, N., Mitsunari, T., Okubo, A., Okazaki, R., Nakamura, T., Tachibana, S. and Terada, K. (2017) Variation of mineralogy and organic material during the early stages of aqueous activity recorded in Antarctic micrometeorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 208, 119-144.

Nuth, J.A., Johnson, N.M. and Manning, S. (2008) A self-perpetuating catalyst for the production of complex organic molecules in protostellar nebulae. *Proceedings of the International Astronomical Union* 4, 403-408.

Oba, Y., Koga, T., Takano, Y., Ogawa, N.O., Ohkouchi, N., Sasaki, K., Sato, H., Glavin, D.P., Dworkin, J.P., Naraoka, H., Tachibana, S., Yurimoto, H., Nakamura, T., Noguchi, T., Okazaki, R., Yabuta, H., Sakamoto, K., Yada, T., Nishimura, M., Nakato, A., Miyazaki, A., Yogata, K., Abe, M., Okada, T., Usui, T., Yoshikawa, M., Saiki, T., Tanaka, S., Terui, F., Nakazawa, S., Watanabe, S.-i., Tsuda, Y. and Hayabusa2-

- initial-analysis, S.O.M.t. (2023) Uracil in the carbonaceous asteroid (162173) Ryugu. *Nature Communications* 14, 1292.
- Okamoto, T. and Ida, S. (2022) Monte Carlo Simulation of Dust Particles in a Protoplanetary Disk: Crystalline to Amorphous Silicate Ratio in Comets. *The Astrophysical Journal* 928, 171.
- Oró, J. (1961) Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. *Nature* 191, 1193-1194.
- Panale, F.P. and Salvail, J.R. (1984) An idealized short-period comet model: Surface insolation, H<sub>2</sub>O flux, dust flux, and mantle evolution. *Icarus* 60, 476-511.
- Paquette, J., Hornung, K., Stenzel, O.J., Rynö, J., Silen, J., Kissel, J., Hilchenbach, M. and Team, C. (2017) The 34S/32S isotopic ratio measured in the dust of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko by Rosetta/COSIMA. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S230-S237.
- Paquette, J.A., Engrand, C., Stenzel, O., Hilchenbach, M., Kissel, J. and Team, t.C. (2016) Searching for calcium-aluminum-rich inclusions in cometary particles with Rosetta/COSIMA. *Meteoritics & Planetary Science* 51, 1340-1352.
- Paquette, J.A., Fray, N., Bardyn, A., Engrand, C., Alexander, C.M.O.D., Siljeström, S., Cottin, H., Merouane, S., Isnard, R., Stenzel, O.J., Fischer, H., Rynö, J., Kissel, J. and Hilchenbach, M. (2021) D/H in the Refractory Organics of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko Measured by Rosetta/COSIMA. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*.
- Pendleton, Y.J., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., Tielens, A.G.G.M. and Sellgren, K. (1994) Near-Infrared Absorption Spectroscopy of Interstellar Hydrocarbon Grains. *The Astrophysical Journal* 437, 683.
- Petrie, S. and Bohme, D.K. (2007) Ions in space. *Mass Spectrometry Reviews* 26, 258-280.
- Pieters, C.M. and Noble, S.K. (2016) Space weathering on airless bodies. *Journal of Geophysical Research: Planets* 121, 1865-1884.
- Poch, O., Istiqomah, I., Quirico, E., Beck, P., Schmitt, B., Theulé, P., Faure, A., Hily-Blant, P., Bonal, L. and Raponi, A. (2020) Ammonium salts are a reservoir of nitrogen on a cometary nucleus and possibly on some asteroids. *Science* 367, eaaw7462.
- Poppe, A.R., Farrell, W.M. and Halekas, J.S. (2018) Formation Timescales of Amorphous Rims on Lunar Grains Derived From ARTEMIS Observations. *Journal of Geophysical Research: Planets* 123, 37-46.
- Potiszil, C., Tanaka, R., Kobayashi, K., Kunihiro, T. and Nakamura, E. (2020) The Albedo of Ryugu: Evidence for a High Organic Abundance, as Inferred from the Hayabusa2 Touchdown Maneuver. *Astrobiology* 20, 916-921.
- Quirico, E., Moroz, L., Schmitt, B., Arnold, G., Faure, M., Beck, P., Bonal, L., Ciarniello, M., Capaccioni, F. and Filacchione, G. (2016) Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko: Insights from the VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer. *Icarus* 272, 32-47.
- Raponi, A., Ciarniello, M., Capaccioni, F., Mennella, V., Filacchione, G., Vinogradoff, V., Poch, O., Beck, P., Quirico, E., De Sanctis, M.C., Moroz, L.V., Kappel, D., Erard, S., Bockelée-Morvan, D., Longobardo, A., Tosi, F., Palomba, E., Combe, J.P., Rousseau, B., Arnold, G., Carlson, R.W., Pommerol, A., Pilorget, C., Fornasier, S., Bellucci, G., Barucci, A., Mancarella, F., Formisano, M., Rinaldi, G., Istiqomah, I. and Leyrat, C. (2020) Infrared detection of aliphatic organics on a cometary nucleus. *Nature Astronomy* 4, 500-505.
- Rietmeijer, F.J. (2002) The earliest chemical dust evolution in the solar nebula. *Geochemistry* 62, 1-45.

- Rietmeijer, F.J., Nuth III, J.A. and Karner, J.M. (1999) Metastable eutectic condensation in a Mg-Fe-SiO-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> vapor: Analogs to circumstellar dust. *The Astrophysical Journal* 527, 395.
- Rietmeijer, F.J.M. (1994) A proposal for a petrological classification scheme of carbonaceous chondritic micrometeorites. *AIP Conference Proceedings* 310, 231-240.
- Rotundi, A., Sierks, H., Della Corte, V., Fulle, M., Gutierrez, P.J., Lara, L., Barbieri, C., Lamy, P.L., Rodrigo, R., Koschny, D., Rickman, H., Keller, H.U., López-Moreno, J.J., Accolla, M., Agarwal, J., A'Hearn, M.F., Altobelli, N., Angrilli, F., Barucci, M.A., Bertaux, J.-L., Bertini, I., Bodewits, D., Bussoletti, E., Colangeli, L., Cosi, M., Cremonese, G., Crifo, J.-F., Da Deppo, V., Davidsson, B., Debei, S., De Cecco, M., Esposito, F., Ferrari, M., Fornasier, S., Giovane, F., Gustafson, B., Green, S.F., Groussin, O., Grün, E., Güttler, C., Herranz, M.L., Hviid, S.F., Ip, W., Ivanovski, S., Jerónimo, J.M., Jorda, L., Knollenberg, J., Kramm, R., Kührt, E., Küppers, M., Lazzarin, M., Leese, M.R., López-Jiménez, A.C., Lucarelli, F., Lowry, S.C., Marzari, F., Epifani, E.M., McDonnell, J.A.M., Mennella, V., Michalik, H., Molina, A., Morales, R., Moreno, F., Mottola, S., Naletto, G., Oklay, N., Ortiz, J.L., Palomba, E., Palumbo, P., Perrin, J.-M., Rodríguez, J., Sabau, L., Snodgrass, C., Sordini, R., Thomas, N., Tubiana, C., Vincent, J.-B., Weissman, P., Wenzel, K.-P., Zakharov, V. and Zarnecki, J.C. (2015) Dust measurements in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko inbound to the Sun. *Science* 347, aaa3905.
- Rousseau, B., Énard, S., Beck, P., Quirico, É., Schmitt, B., Brissaud, O., Montes-Hernandez, G., Capaccioni, F., Filacchione, G., Bockelée-Morvan, D., Leyrat, C., Ciarniello, M., Raponi, A., Kappel, D., Arnold, G., Moroz, L.V., Palomba, E. and Tosi, F. (2018) Laboratory simulations of the Vis-NIR spectra of comet 67P using sub- $\mu\text{m}$  sized cosmochemical analogues. *Icarus* 306, 306-318.
- Rubin, M., Engrand, C., Snodgrass, C., Weissman, P., Altwegg, K., Busemann, H., Morbidelli, A. and Mumma, M. (2020) On the Origin and Evolution of the Material in 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Space Science Reviews* 216, 102.
- Sagdeev, R.Z., Blamont, J., Galeev, A., Moroz, V., Shapiro, V., Shevchenko, V. and Szegő, K. (1986) Vega spacecraft encounters with comet Halley. *Nature* 321, 259-262.
- Sanchez, R., Ferris, J. and Orgel, L.E. (1966) Conditions for Purine Synthesis: Did Prebiotic Synthesis Occur at Low Temperatures? *Science* 153, 72-73.
- Sandford, S.A., Bajt, S., Clemett, S.J., Cody, G.D., Cooper, G., Degregorio, B.T., de VERA, V., Dworkin, J.P., Elsila, J.E. and Flynn, G.J. (2010) Assessment and control of organic and other contaminants associated with the Stardust sample return from comet 81P/Wild 2. *Meteoritics & Planetary Science* 45, 406-433.
- Schmitz, S., Brenker, F.E., Schoonjans, T., Vekemans, B., Silversmit, G., Vincze, L., Burghammer, M. and Riekel, C. (2009) In situ identification of a CAI candidate in 81P/Wild 2 cometary dust by confocal high resolution synchrotron X-ray fluorescence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 5483-5492.
- Schramm, L., Brownlee, D. and Wheelock, M. (1989) Major element composition of stratospheric micrometeorites. *Meteoritics* 24, 99-112.
- Schuhmann, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., De Keyser, J., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hänni, N., Rubin, M., Tzou, C.-Y. and Wampfler, S.F. (2019) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko seen by ROSINA. *A&A* 630, A31.
- Schwehm, G. and Schulz, R. (1999) Rosetta Goes to Comet Wirtanen. *Space Science Reviews* 90, 313-319.
- Sears, D.W.G., Kochan, H.W. and Huebner, W.F. (1999) Laboratory simulation of the physical processes occurring on and near the surfaces of comet nuclei. *Meteoritics & Planetary Science* 34, 497-525.
- Shu, F.H., Shang, H. and Lee, T. (1996) Toward an Astrophysical Theory of Chondrites. *Science* 271, 1545-1552.

- Simon, S.B., Joswiak, D.J., Ishii, H.A., Bradley, J.P., Chi, M., Grossman, L., AlÉOn, J., Brownlee, D.E., Fallon, S., Hutcheon, I.D., Matrajt, G. and McKeegan, K.D. (2008) A refractory inclusion returned by Stardust from comet 81P/Wild 2. *Meteoritics & Planetary Science* 43, 1861-1877.
- Snodgrass, C. and Jones, G.H. (2019) The European Space Agency's Comet Interceptor lies in wait. *Nature Communications* 10, 5418.
- Soderblom, L.A., Becker, T.L., Bennett, G., Boice, D.C., Britt, D.T., Brown, R.H., Buratti, B.J., Isbell, C., Giese, B., Hare, T., Hicks, M.D., Howington-Kraus, E., Kirk, R.L., Lee, M., Nelson, R.M., Oberst, J., Owen, T.C., Rayman, M.D., Sandel, B.R., Stern, S.A., Thomas, N. and Yelle, R.V. (2002) Observations of Comet 19P/Borrelly by the Miniature Integrated Camera and Spectrometer Aboard Deep Space 1. *Science* 296, 1087-1091.
- Sogawa, H. and Kozasa, T. (1999) On the Origin of Crystalline Silicate in Circumstellar Envelopes of Oxygen-rich Asymptotic Giant Branch Stars. *The Astrophysical Journal* 516, L33.
- Spool, A.M. (2016) *The Practice of TOF-SIMS: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*. Momentum Press.
- Stenzel, O.J., Hilchenbach, M., Merouane, S., Paquette, J., Varmuza, K., Engrand, C., Brandstätter, F., Koeberl, C., Ferrière, L., Filzmoser, P., Siljeström, S. and team, t.C. (2017) Similarities in element content between comet 67P/Churyumov-Gerasimenko coma dust and selected meteorite samples. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469, S492-S505.
- Stephan, T. (2001) TOF-SIMS in cosmochemistry. *Planetary and Space Science* 49, 859-906.
- Stephan, T. (2008) Assessing the elemental composition of comet 81P/Wild 2 by analyzing dust collected by Stardust. *Space Science Reviews* 138, 247-258.
- Stephan, T., Flynn, G.J., Sandford, S.A. and Zolensky, M.E. (2007) TOF-SIMS Analysis of Comet Wild 2 Particles Extracted from Stardust Aerogel, p. 1126.
- Stroud, R., Rhonda and Bernatowicz, T. (2005) Surface and Internal Structure of Pristine Presolar Silicon Carbide.
- Sunshine, J., A'hearn, M., Groussin, O., Li, J.-Y., Belton, M., Delamere, W., Kissel, J., Klaasen, K., McFadden, L. and Meech, K. (2006) Exposed water ice deposits on the surface of comet 9P/Tempel 1. *Science* 311, 1453-1455.
- Taylor, S., Lever, J.H. and Harvey, R.P. (1998) Accretion rate of cosmic spherules measured at the South Pole. *Nature* 392, 899-903.
- Thomas, K.L., Blanford, G.E., Keller, L.P., Klöck, W. and McKay, D.S. (1993) Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 1551-1566.
- Thompson, M.S., Christoffersen, R., Zega, T.J. and Keller, L.P. (2014) Microchemical and structural evidence for space weathering in soils from asteroid Itokawa. *Earth, Planets and Space* 66, 89.
- Thompson, S., Fonti, S., Verrienti, C., Blanco, A., Orofino, V. and Tang, C. (2003) Crystalline comet dust: Laboratory experiments on a simple silicate system. *Meteoritics & Planetary Science* 38, 457-478.
- Toppani, A., Dukes, C., Baragiola, R. and Bradley, J. (2006) Segregation of Mg, Ca, Al and Ti in silicates during ion irradiation, 37th Annual Lunar and Planetary Science Conference, p. 2056.
- Trindade, G.F., Abel, M.-L. and Watts, J.F. (2017) Non-negative matrix factorisation of large mass spectrometry datasets. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 163, 76-85.
- Tsou, P., Brownlee, D.E., Sandford, S.A., Hörz, F. and Zolensky, M.E. (2003) Wild 2 and interstellar sample collection and Earth return. *Journal of Geophysical Research: Planets* 108.

- van Dishoeck, E.F., Herbst, E. and Neufeld, D.A. (2013) Interstellar Water Chemistry: From Laboratory to Observations. *Chemical Reviews* 113, 9043-9085.
- Vickerman, J.C. and Briggs, D. (2013) ToF-SIMS: materials analysis by mass spectrometry. in publications.
- Vinogradoff, V., Duvernay, F., Fray, N., Bouilloud, M., Chiavassa, T. and Cottin, H. (2015) CARBON DIOXIDE INFLUENCE on the THERMAL FORMATION of COMPLEX ORGANIC MOLECULES in INTERSTELLAR ICE ANALOGS. *The Astrophysical Journal* 809, L18.
- Walmsley, C. (1994) Molecules in space. *ERCA: Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry* 1, 17-13.
- Waters, L., Molster, F., Jong, T.d. and van Dishoeck, E. (1996) Mineralogy of oxygen-rich dust shells.
- Weidenschilling, S. (1997) The origin of comets in the solar nebula: A unified model. *Icarus* 127, 290-306.
- Weidenschilling, S.J. (2000) Formation of planetesimals and accretion of the terrestrial planets. *Space Science Reviews* 92, 295-310.
- Weisberg, M.K., McCoy, T.J. and Krot, A.N. (2006) Systematics and Evaluation of Meteorite Classification.
- Weissman, P.R. (1995) The Kuiper Belt. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 33, 327-357.
- Whipple, F.L. (1950) A comet model. I. The acceleration of Comet Encke. *The Astrophysical Journal* 111, 375-394.
- Willacy, K., Alexander, C., Ali-Dib, M., Ceccarelli, C., Charnley, S.B., Doronin, M., Ellinger, Y., Gast, P., Gibb, E., Milam, S.N., Mousis, O., Pauzat, F., Tornow, C., Wirström, E.S. and Zicler, E. (2015) The Composition of the Protosolar Disk and the Formation Conditions for Comets. *Space Science Reviews* 197, 151-190.
- Wooden, D. (2008) Cometary refractory grains: interstellar and nebular sources. *Space Science Reviews* 138, 75-108.
- Wooden, D., Charnley, S. and Ehrenfreund, P. (2004) Composition and evolution of interstellar clouds. *Comets II*, 33-66.
- Wozniakiewicz, P.J., Bradley, J.P., Ishii, H.A., Brownlee, D.E., Kearsley, A.T., Burchell, M.J. and Price, M.C. (2012) Grain Sorting in Cometary Dust from the Outer Solar Nebula. *The Astrophysical Journal* 760, L23.
- Wright, I.P., Sheridan, S., Barber, S.J., Morgan, G.H., Andrews, D.J. and Morse, A.D. (2015) CHO-bearing organic compounds at the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by Ptolemy. *Science* 349, aab0673.
- Wyckoff, S. and Theobald, J. (1989) Molecular ions in comets. *Advances in Space Research* 9, 157-161.
- Wyckoff, S. and Wehinger, P.A. (1976) Molecular ions in comet tails. *The Astrophysical Journal* 204, 604.
- Yabuta, H., Cody, G.D., Engrand, C., Kebukawa, Y., De Gregorio, B., Bonal, L., Remusat, L., Stroud, R., Quirico, E., Nittler, L., Hashiguchi, M., Komatsu, M., Okumura, T., Mathurin, J., Dartois, E., Duprat, J., Takahashi, Y., Takeichi, Y., Kilcoyne, D., Yamashita, S., Dazzi, A., Deniset-Besseau, A., Sandford, S., Martins, Z., Tamenori, Y., Ohigashi, T., Suga, H., Wakabayashi, D., Verdier-Paoletti, M., Mostefaoui, S., Montagnac, G., Barosch, J., Kamide, K., Shigenaka, M., Bejach, L., Matsumoto, M., Enokido, Y., Noguchi, T., Yurimoto, H., Nakamura, T., Okazaki, R., Naraoka, H., Sakamoto, K., Connolly, H.C., Lauretta, D.S., Abe, M., Okada, T., Yada, T., Nishimura, M., Yogata, K., Nakato, A., Yoshitake, M., Iwamae, A., Furuya, S., Hatakeda, K., Miyazaki, A., Soejima, H., Hitomi, Y., Kumagai, K., Usui, T.,

Hayashi, T., Yamamoto, D., Fukai, R., Sugita, S., Kitazato, K., Hirata, N., Honda, R., Morota, T., Tatsumi, E., Sakatani, N., Namiki, N., Matsumoto, K., Noguchi, R., Wada, K., Senshu, H., Ogawa, K., Yokota, Y., Ishihara, Y., Shimaki, Y., Yamada, M., Honda, C., Michikami, T., Matsuoka, M., Hirata, N., Arakawa, M., Okamoto, C., Ishiguro, M., Jaumann, R., Bibring, J.-P., Grott, M., Schröder, S., Otto, K., Pilorget, C., Schmitz, N., Biele, J., Ho, T.-M., Moussi-Soffys, A., Miura, A., Noda, H., Yamada, T., Yoshihara, K., Kawahara, K., Ikeda, H., Yamamoto, Y., Shirai, K., Kikuchi, S., Ogawa, N., Takeuchi, H., Ono, G., Mimasu, Y., Yoshikawa, K., Takei, Y., Fujii, A., Iijima, Y.-i., Nakazawa, S., Hosoda, S., Iwata, T., Hayakawa, M., Sawada, H., Yano, H., Tsukizaki, R., Ozaki, M., Terui, F., Tanaka, S., Fujimoto, M., Yoshikawa, M., Saiki, T., Tachibana, S., Watanabe, S.-i. and Tsuda, Y. (2023) Macromolecular organic matter in samples of the asteroid (162173) Ryugu. *Science* 379, eabn9057.

Yokoyama, T., Nagashima, K., Nakai, I., Young, E.D., Abe, Y., Aléon, J., Alexander, C.M.O.D., Amari, S., Amelin, Y., Bajo, K.-i., Bizzarro, M., Bouvier, A., Carlson, R.W., Chaussidon, M., Choi, B.-G., Dauphas, N., Davis, A.M., Rocco, T.D., Fujiya, W., Fukai, R., Gautam, I., Haba, M.K., Hibiya, Y., Hidaka, H., Homma, H., Hoppe, P., Huss, G.R., Ichida, K., Iizuka, T., Ireland, T.R., Ishikawa, A., Ito, M., Itoh, S., Kawasaki, N., Kita, N.T., Kitajima, K., Kleine, T., Komatani, S., Krot, A.N., Liu, M.-C., Masuda, Y., McKeegan, K.D., Morita, M., Motomura, K., Moynier, F., Nguyen, A., Nittler, L., Onose, M., Pack, A., Park, C., Piani, L., Qin, L., Russell, S.S., Sakamoto, N., Schönbachler, M., Tafla, L., Tang, H., Terada, K., Terada, Y., Usui, T., Wada, S., Wadhwa, M., Walker, R.J., Yamashita, K., Yin, Q.-Z., Yoneda, S., Yui, H., Zhang, A.-C., Connolly, H.C., Lauretta, D.S., Nakamura, T., Naraoka, H., Noguchi, T., Okazaki, R., Sakamoto, K., Yabuta, H., Abe, M., Arakawa, M., Fujii, A., Hayakawa, M., Hirata, N., Hirata, N., Honda, R., Honda, C., Hosoda, S., Iijima, Y.-i., Ikeda, H., Ishiguro, M., Ishihara, Y., Iwata, T., Kawahara, K., Kikuchi, S., Kitazato, K., Matsumoto, K., Matsuoka, M., Michikami, T., Mimasu, Y., Miura, A., Morota, T., Nakazawa, S., Namiki, N., Noda, H., Noguchi, R., Ogawa, N., Ogawa, K., Okada, T., Okamoto, C., Ono, G., Ozaki, M., Saiki, T., Sakatani, N., Sawada, H., Senshu, H., Shimaki, Y., Shirai, K., Sugita, S., Takei, Y., Takeuchi, H., Tanaka, S., Tatsumi, E., Terui, F., Tsuda, Y., Tsukizaki, R., Wada, K., Watanabe, S.-i., Yamada, M., Yamada, T., Yamamoto, Y., Yano, H., Yokota, Y., Yoshihara, K., Yoshikawa, M., Yoshikawa, K., Furuya, S., Hatakeda, K., Hayashi, T., Hitomi, Y., Kumagai, K., Miyazaki, A., Nakato, A., Nishimura, M., Soejima, H., Suzuki, A., Yada, T., Yamamoto, D., Yogata, K., Yoshitake, M., Tachibana, S. and Yurimoto, H. (2022) Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites. *Science* 0, eabn7850.

Zolensky, M.E., Zega, T.J., Yano, H., Wirick, S., Westphal, A.J., Weisberg, M.K., Weber, I., Warren, J.L., Velbel, M.A., Tsuchiyama, A., Tsou, P., Toppani, A., Tomioka, N., Tomeoka, K., Teslich, N., Taheri, M., Susini, J., Stroud, R., Stephan, T., Stadermann, F.J., Snead, C.J., Simon, S.B., Simionovici, A., See, T.H., Robert, F., Rietmeijer, F.J.M., Rao, W., Perronnet, M.C., Papanastassiou, D.A., Okudaira, K., Ohsumi, K., Ohnishi, I., Nakamura-Messenger, K., Nakamura, T., Mostefaoui, S., Mikouchi, T., Meibom, A., Matrajt, G., Marcus, M.A., Leroux, H., Lemelle, L., Le, L., Lanzirrotti, A., Langenhorst, F., Krot, A.N., Keller, L.P., Kearsley, A.T., Joswiak, D., Jacob, D., Ishii, H., Harvey, R., Hagiya, K., Grossman, L., Grossman, J.N., Graham, G.A., Gounelle, M., Gillet, P., Genge, M.J., Flynn, G., Ferroir, T., Fallon, S., Ebel, D.S., Dai, Z.R., Cordier, P., Clark, B., Chi, M., Butterworth, A.L., Brownlee, D.E., Bridges, J.C., Brennan, S., Brearley, A., Bradley, J.P., Bleuet, P., Bland, P.A. and Bastien, R. (2006) Mineralogy and Petrology of Comet 81P/Wild 2 Nucleus Samples. *Science* 314, 1735-1739.

# ANNEXES

---

## Liste des Annexes :

Annexe A. Cibles COSIMA exposées et considérées .....	<b>231</b>
Annexe B. Fonction <i>Peak Fit</i> .....	<b>233</b>
Annexe C. « Fiches d'identité » des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée .....	<b>237</b>
Annexe D. « Fiches d'identité » des particules sans pulvérisation .....	<b>271</b>
Annexe E. Liste des 157 analyses de particules cométaires additionnelles sélectionnées par la méthode systématique de sélection des spectres .....	<b>333</b>
Annexe F. « Fiches d'identité » des cibles – les critères de sélection des analyses impliquant une étape de pulvérisation.....	<b>337</b>
Annexe G. « Fiches d'identité » des particules dont l'analyse implique une étape de pulvérisation.....	<b>343</b>
Annexe H. Mesure du facteur de calibration RSF(S/Si).....	<b>353</b>
Annexe I. Valeurs des rapports ioniques X <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup> des 59 analyses de particules analysées sans pulvérisation impliquée .....	<b>359</b>
Annexe J. Analyses en Composantes Principales (ACP) .....	<b>365</b>
Annexe K. Relation entre les nombres de coups de H <sup>+</sup> , C <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>+</sup> , Si <sup>+</sup> et Fe <sup>+</sup> .....	<b>375</b>
Annexe L. Rapports ioniques des analyses impliquant une étape de pulvérisation .....	<b>377</b>
Annexe M. Quantification RSF XM vs RSF RM.....	<b>381</b>
Annexe N. Abondance élémentaire des 11 éléments, pour les trois types d'analyses cométaires .....	<b>389</b>
Annexe O. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par réactions FTT et HBT.....	<b>391</b>
Annexe P. Détails des différents types de spectres identifiés pour les échantillons organiques formés par FTT et HBT .....	<b>399</b>
Annexe Q. Comparaison du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT .....	<b>403</b>
Annexe R. Analyses NMF du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT .....	<b>407</b>
Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces .....	<b>421</b>
Annexe T. Analyses NMF des échantillons organiques formés par irradiation de glaces .....	<b>429</b>

# **Annexe A. Cibles COSIMA exposées et considérées**

## Annexe A. Cibles COSIMA exposées et considérées

Pendant la mission Rosetta, 21 cibles ont été exposées pour collecter les particules éjectées du noyau de la comète 67P/C-G. La Figure A.1 présente les dernières images de chacune de ces 21 cibles, acquises après la dernière collecte de particules. Dans le cadre de cette thèse, seules les particules ayant été collectées sur l'une des 17 cibles en or (encadrées en vert dans la Figure A.1) ont été étudiées. Les 4 autres cibles sont en argent et leur niveau de contamination de surface n'a pas permis d'interpréter les mesures.

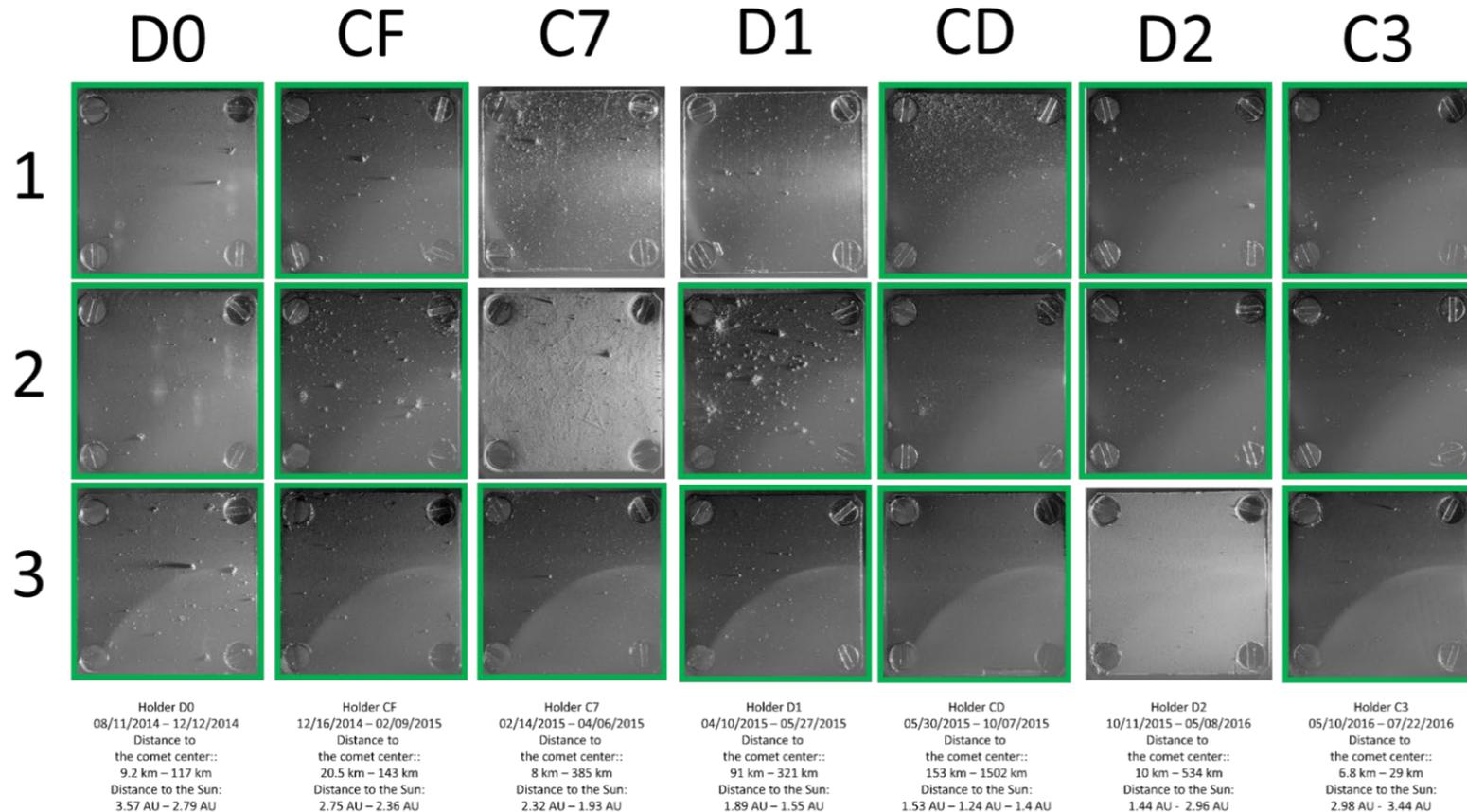


Figure A.1– Images COSISCOPE des 7 assemblages de 3 cibles (soit 21 cibles) utilisées pour collecter les particules cométaires. Les 17 cibles encadrées en vert correspondent aux cibles en or considérées dans cette thèse : 1C3, 2C3, 3C3; 3C7; 1CD, 2CD, 3CD; 1CF, 2CF, 3CF; 1D0, 2D0, 3D0; 2D1, 3D1; 1D2, 2D2

## **Annexe B. Fonction *Peak Fit***

La fonction « *Peak\_fit* » est la fonction du « pipeline » COSIMA qui permet d'ajuster et de déconvoluer l'ensemble des pics présent dans un spectre de masse. Dans le cadre de ce travail, cette fonction a été utilisée pour calculer le centroïde et le nombre de coups relatifs à chaque ion d'intérêt. Le centroïde permet de proposer des attributions plausibles et le nombre de coups est évidemment nécessaire pour calculer ensuite les rapports ioniques puis élémentaires. Pour mesurer le nombre de coups de chaque ion, il est nécessaire de modéliser correctement le profil de chaque pic. Le profil considéré est la somme de trois gaussiennes qui ont été nommées « gaussienne principale », « gaussienne gauche » et « gaussienne droite ».

Un pic est donc la somme des 3 fonctions gaussiennes suivantes :

$$g(x)_{principale} = A_p e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_{réel}^2}}$$

$$g(x)_{gauche} = A_g e^{-\frac{(x-x_{0g})^2}{2\sigma_{réel}^2}}$$

$$g(x)_{droite} = A_d e^{-\frac{(x-x_{0d})^2}{2\sigma_{réel}^2}}$$

Dans les équations précédents, sont :

$A_p$  ,  $A_g$  et  $A_d$  sont les amplitudes des gaussiennes « principale », « gauche » et « droite », respectivement.

$x_{0p}$ ,  $x_{0g}$  et  $x_{0d}$  sont la position des gaussiennes « principale », « gauche » et « droite », respectivement. Ces positions sont généralement exprimées en TOF (Time Of Flight)centroïdes

Et  $\sigma_{réel}$  est l'écart-type des trois gaussiennes. Ce paramètre dépend du TOF (ou du rapport m/z) considéré mais est le même pour les trois gaussiennes constitutives d'un pic.

La fonction *Peak\_Fit* utilise en réalité 5 paramètres différents de ceux que nous venons de présenter pour définir le profil d'un pic. Ces 5 paramètres sont les suivants :

- LGAR (Left Gaussian relative Amplitude) définit par  $LGAR = A_g/A_p$ . Ce paramètre permet de définir l'amplitude de la gaussienne « gauche », il ne dépend pas du TOF (ou du rapport m/z) considéré et est toujours inférieur à 1.
- RGAR (Right Gaussian relative Amplitude) définit par  $RGAR = A_r/A_p$ . Ce paramètre permet de définir l'amplitude de la gaussienne « droite », il ne dépend pas du TOF (ou du rapport m/z) considéré et est toujours inférieur à 1.
- LO (Left Offset) définit par  $LO = x_{0p} - x_{0g}$ . Ce paramètre permet de définir la position de la gaussienne « gauche », il ne dépend pas du TOF (ou du rapport m/z) considéré et est généralement compris entre 0.5 et 3 TOF.
- RO (Right Offset) définit par  $RO = x_{0r} - x_{0p}$ . Ce paramètre permet de définir la position de la gaussienne « droite », il ne dépend pas du TOF (ou du rapport m/z) considéré et est généralement compris entre 0.5 et 3 TOF.
- WF (Width Factor) définit par  $\sigma_{réel} = WF \times \sigma_{standard}$ .  $\sigma_{standard}$  est l'écart-type de gaussienne lorsque le spectre de masse présente une résolution nominale en masse. Ce

paramètre dépend du TOF (ou du rapport  $m/z$ ) considéré. Néanmoins, tous les spectres de masse ne présentent pas une résolution en masse nominale. Le « width factor » permet donc de prendre en compte une dégradation de la résolution spectrale. Ce paramètre ne dépend pas du TOF (ou du rapport  $m/z$ ) considéré et est généralement proche de 1.

Lors d'une première itération de la fonction *Peak\_fit*, ces 5 paramètres définissant le profil des pics sont calculés en ajustant des pics qui ne sont attribuables qu'à un seul ion, comme les pics dus à  $H^+$ ,  $C^+$  ou  $Na^+$ . Malheureusement, un examen visuel des ajustements permet de se rendre compte que le profil des pics n'est pas toujours reproduit de manière optimale lors de cette première itération. Dans ce cas, des itérations successives sont nécessaires. Lors de ces itérations successives, les valeurs de ces 5 paramètres sont fournies manuellement par l'utilisateur et ne sont plus ajustées.

Lors de l'ajustement, la fonction *Peak\_fit* ajuste le signal à chaque pic en utilisant 1, 2 ou 3 pics correspondant à un ion spécifique (chaque pic étant la somme des trois gaussiennes présentées précédemment) auxquels sont ajoutés un « background » correspondant à l'intensité moyenne du bruit, c'est-à-dire la hauteur de la ligne de base pour un  $m/z$  donné. Lorsque l'ajustement est réalisé de manière satisfaisante, la fonction *Peak\_fit* nous donne donc accès au centroïde (voir Figure B.1) et au nombre de coups relatif à chaque pic présent dans le spectre de masse.

Dans le cas où plusieurs ions se trouvent à une même masse nominale, une déconvolution du signal est nécessaire pour chaque ion. La Figure B.2 ci-après montre un exemple de déconvolution du signal au rapport  $m/z = 39$ . Dans le cas présent, le signal est dû à deux ions :  $K^+$  et  $C_3H_3^+$ .

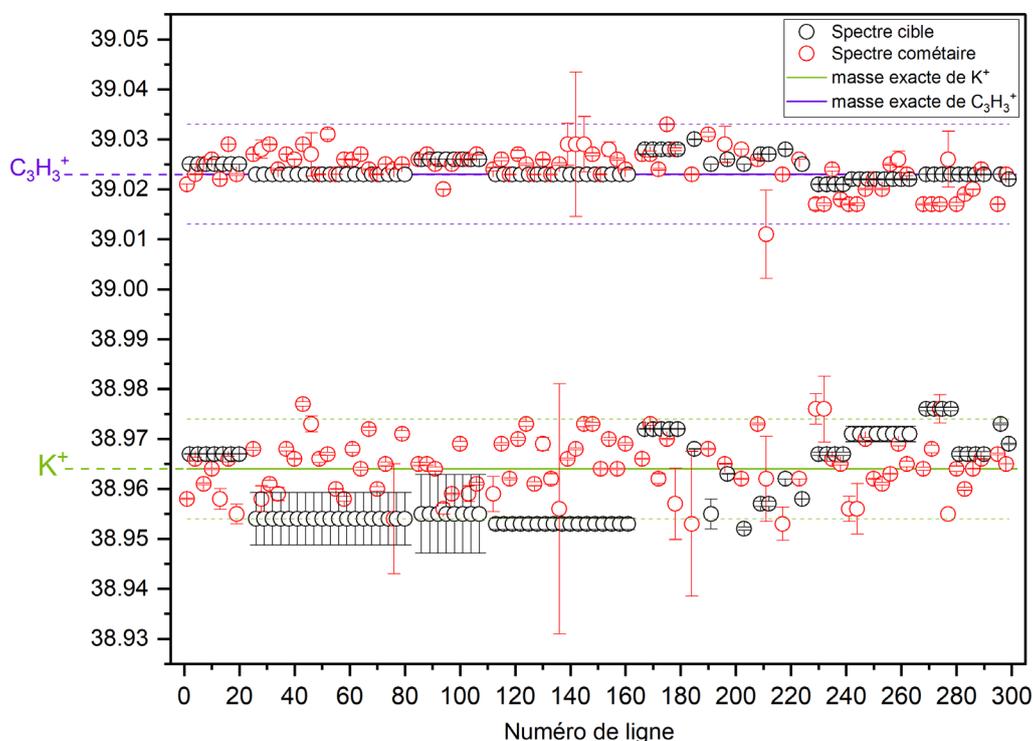


Figure B.1 - Figure présentant, pour l'ensemble des spectres moyens des analyses cométaires (en rouge) et des spectre cible moyen (en noir), la position du centroïde associé à chacun des deux pics identifiés par la fonction *Peak\_Fit* à la masse 39. La masse exacte des ions  $K^+$  (en vert) et  $C_3H_3^+$  (en violet) ont été tracées. Les pontillés correspondent à  $\pm 0.01$  u de la masse exacte de l'ion illustrée de la même couleur.

## Annexe B. Fonction Peak Fit

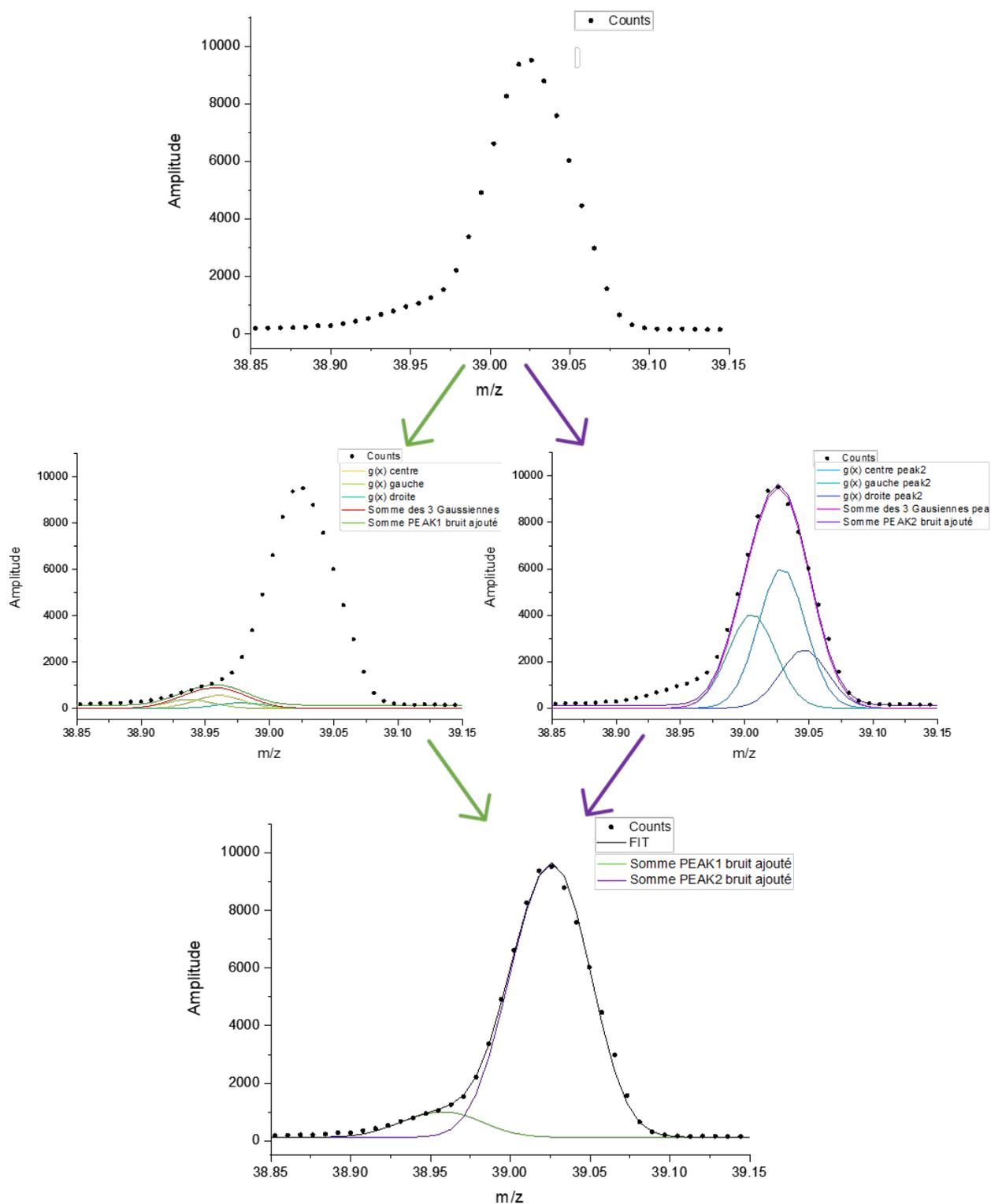


Figure B.2 – Exemple de déconvolution du signal à la masse nominale 39 d'un spectre de masse COSIMA. Le panneau supérieur présente le signal mesuré, c'est-à-dire le nombre de coups mesurés (points noirs) en fonction du rapport  $m/z$ . Sur les panneaux du milieu présentent l'ensemble des 6 gaussiennes permettant d'ajuster le signal grâce à deux pics, c'est-à-dire deux ions. La position de ces deux pics permet de les attribuer à l'ion  $K^+$  ( $m/z \approx 38.96$ ) et à l'ion  $C_3H_3^+$  ( $m/z \approx 39.02$ ). Le panneau inférieur présente l'ajustement final à la masse nominale 39 (illustré en noir).

**Annexe C. « Fiches d'identité » des  
cibles - critères de sélection des  
analyses sans pulvérisation  
impliquée**

## Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

---

Les critères de sélection, appliqués à la fois pour distinguer et sélectionner les spectres cibles et les spectres cométaire, ont été définis cible par cible. De la même manière que pour la cible 1D2 qui est détaillée dans le corps du texte, le résultat de la sélection finale des spectres sur les 16 autres cibles en or est détaillé ici.

Pour chaque cible, les critères de sélection sont renseignés en haut de page, puis la cartographie de la sélection des spectres est présentée. Les trois figures sous la carte présentent les rapports 23+/73+ en fonction de 24+/73+, 12+/73+ en fonction de 28+/73+ et enfin le nombre de coups total à la masse nominale 23 (NdCT23) par rapport au nombre de coups total à la masse 73 (NdCT73).

L'ensemble des figures présentées dans cette figure permettent de visualiser rapidement les rapports considérés pour les spectres qui ont été intentionnellement été acquis sur la cible. Les rapports d'intensité observés dans ces spectres permettent de définir les critères qui sont ensuite utilisés pour distinguer et sélectionner les spectres « cible » et « particules ».

Ces figures permettent de mettre en évidence que les rapports d'intensités considérés ne présentent qu'une faible variabilité dans les spectres intentionnellement acquis les cibles alors qu'ils présentent une dispersion de plusieurs ordres de grandeur dans l'ensemble des spectres. Ces caractéristiques permettent de distinguer et sélectionner les spectres « cible » et « particule ».

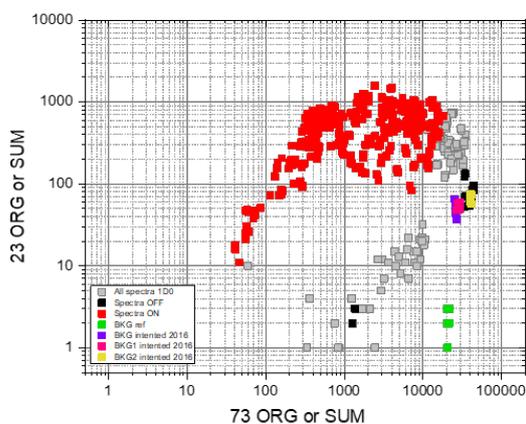
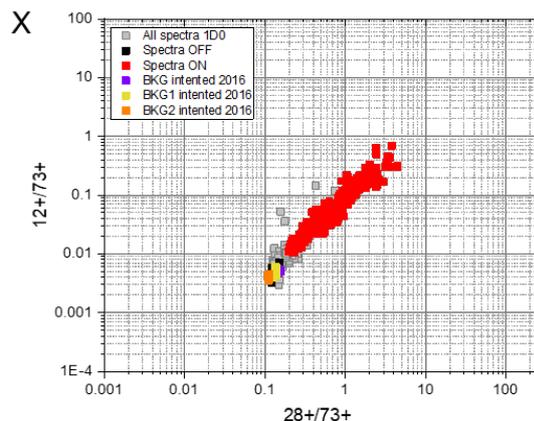
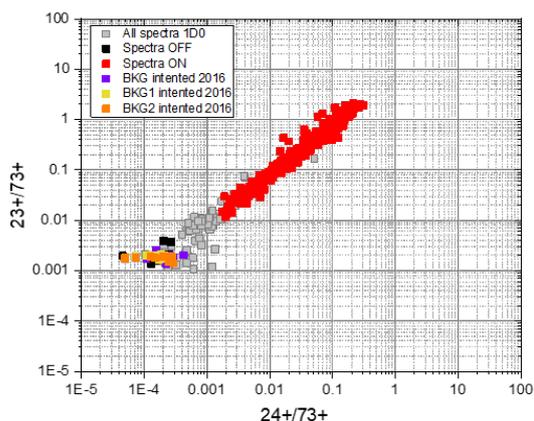
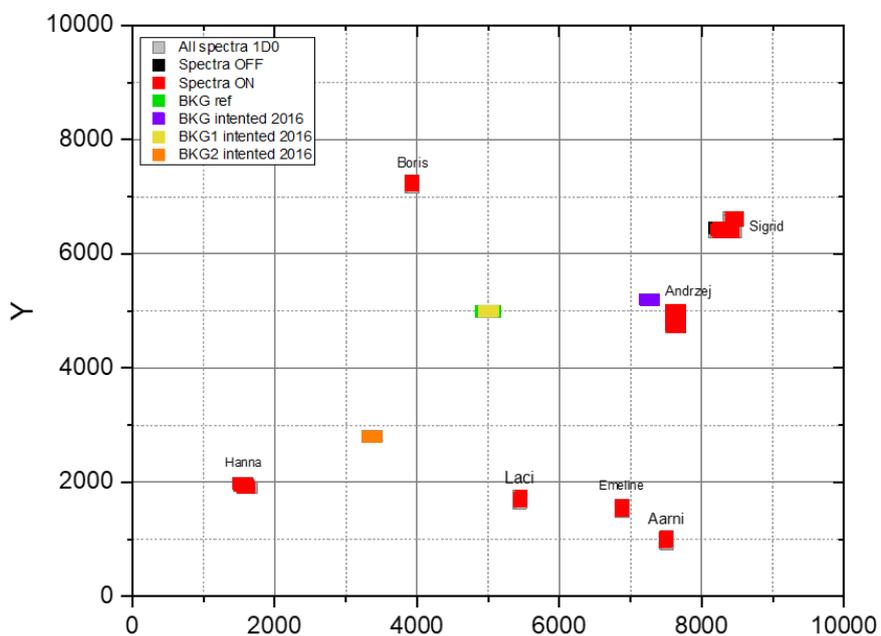
### Cible 1D0 – 2016

Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre orange, jaune** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules (une couleur = une analyse). Ces analyses peuvent avoir été effectuées aux mêmes coordonnées.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.01	0.004	0.0007	0.2	> 100	> 10



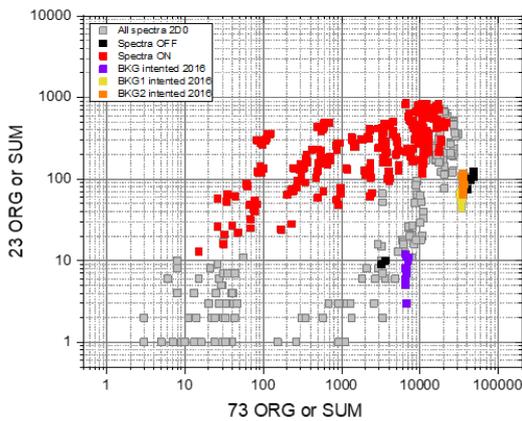
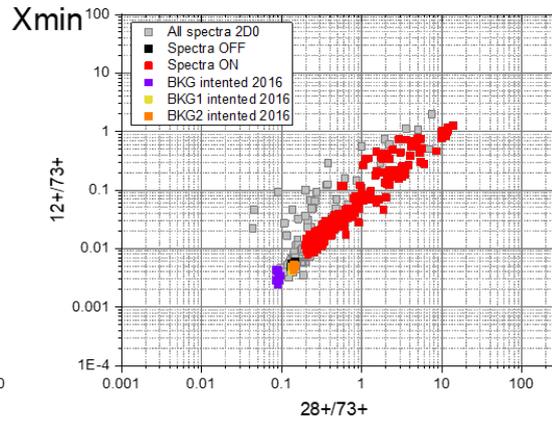
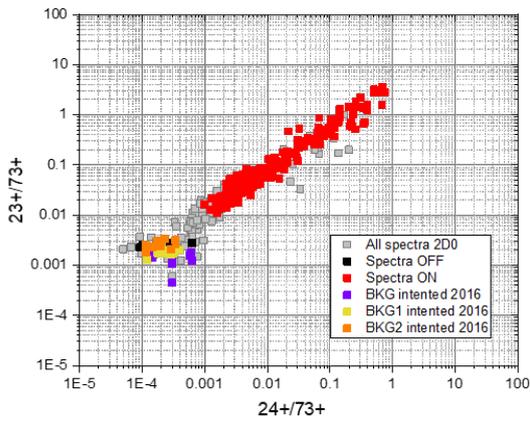
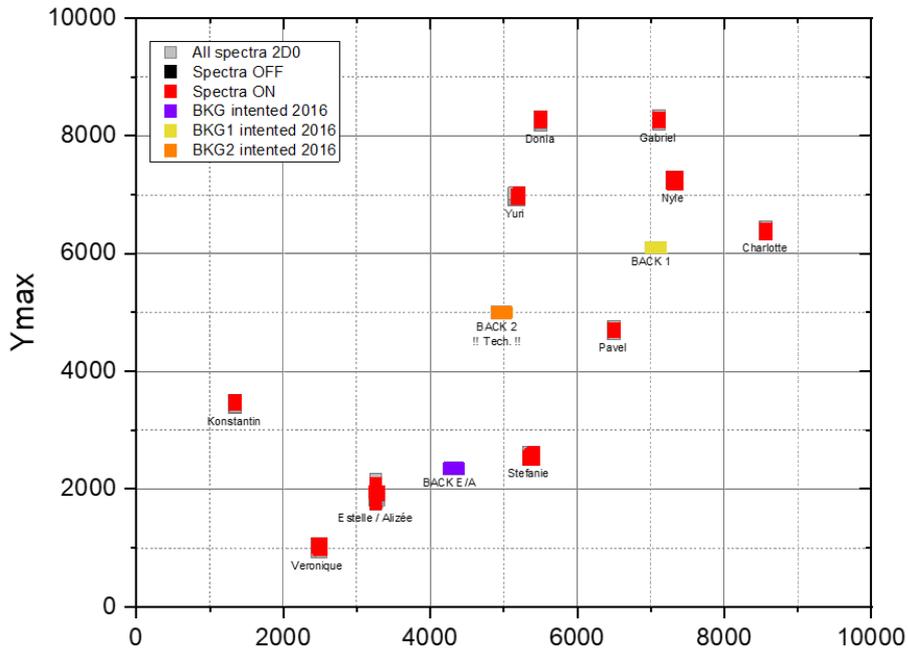
## Cible 2D0 – 2016

### Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre orange, jaune, violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules (une couleur = une analyse). Ces analyses peuvent avoir été effectuées aux mêmes coordonnées.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.005	0.004	0.0007	0.2	> 100	> 10



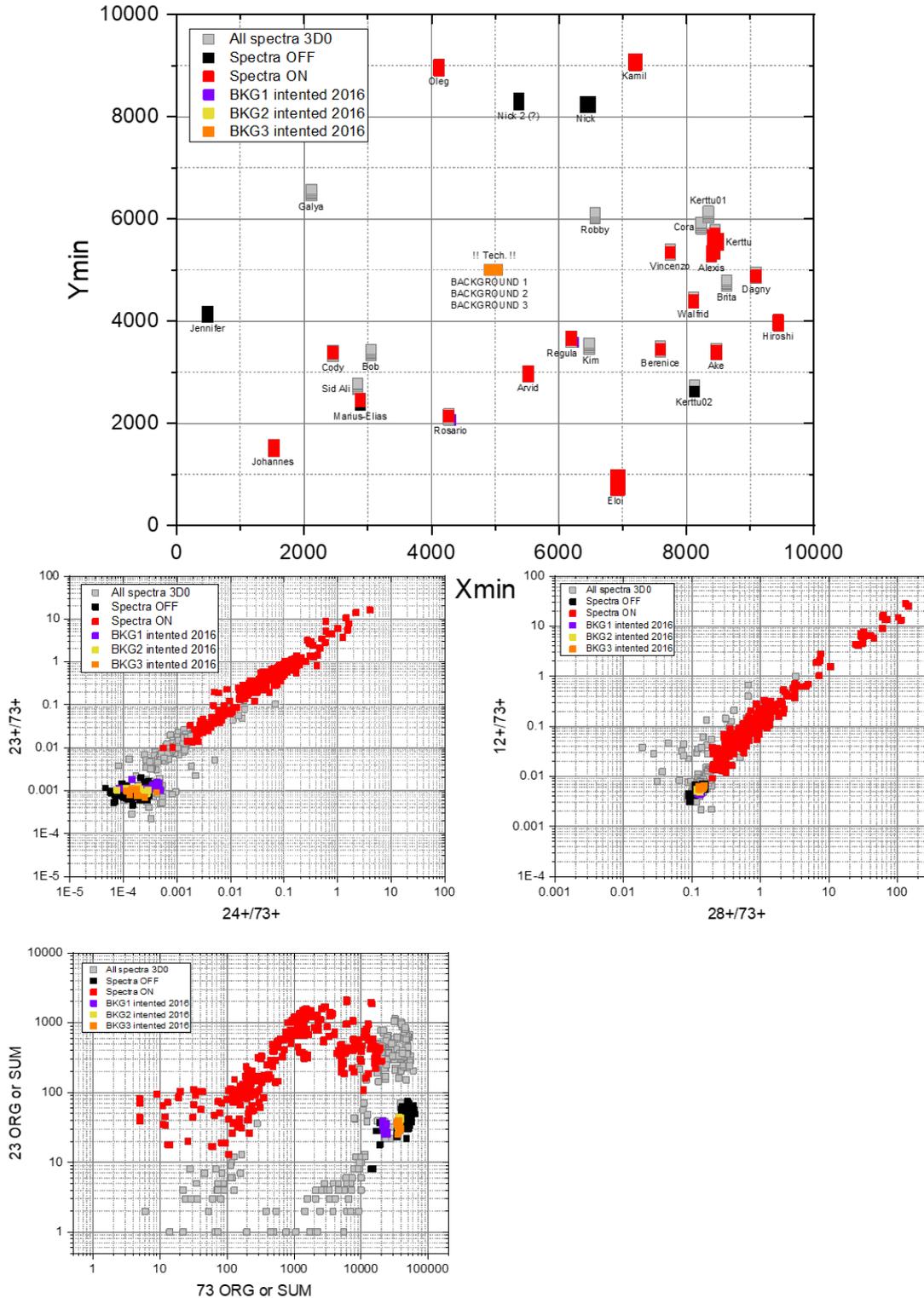
## Cible 3D0 – 2016

### Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre orange, jaune, violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules (une couleur = une analyse). Ces analyses peuvent avoir été effectuées aux mêmes coordonnées.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.007	0.002	0.0005	0.2	> 100	> 10



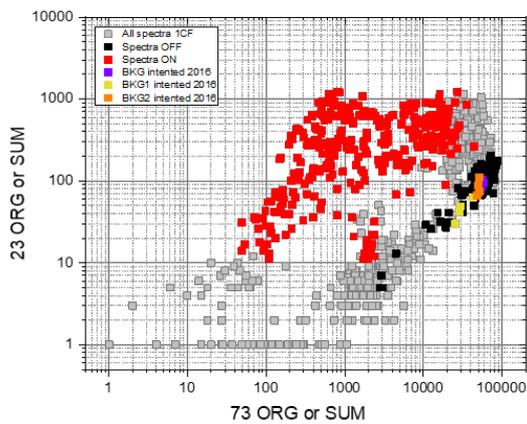
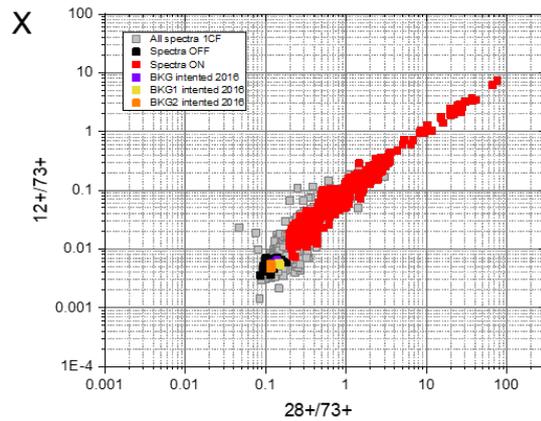
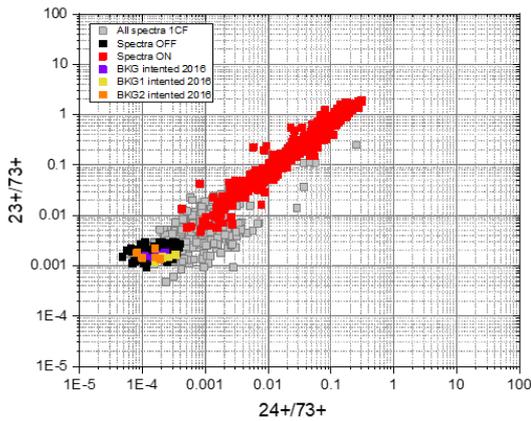
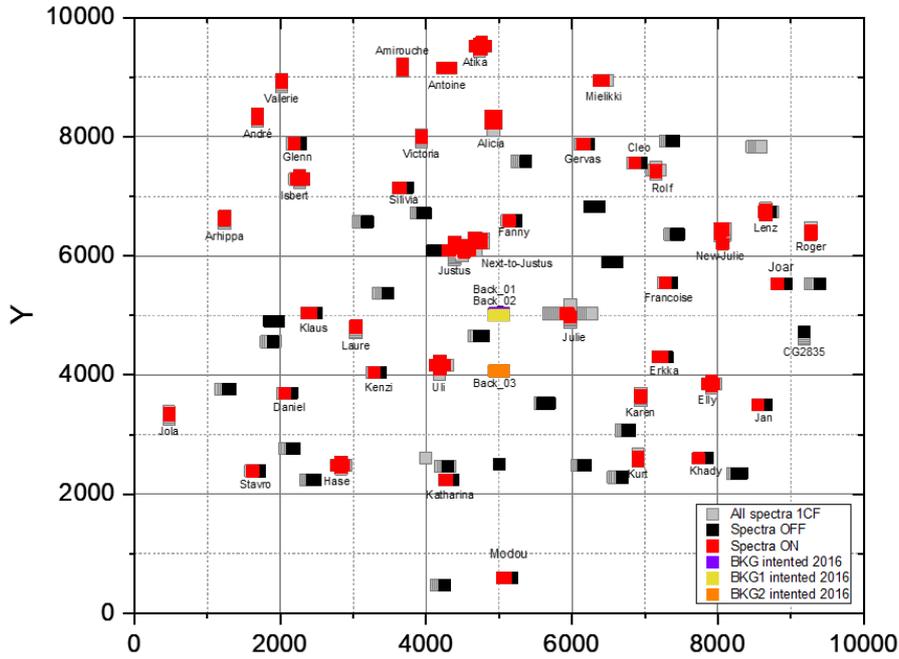
## Cible 1CF

Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre orange, jaune, violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules (une couleur = une analyse). Ces analyses peuvent avoir été effectuées aux mêmes coordonnées.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.007	0.003	0.0004	0.2	> 100	> 10



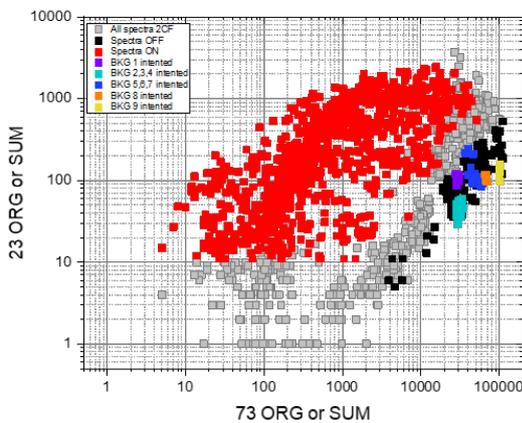
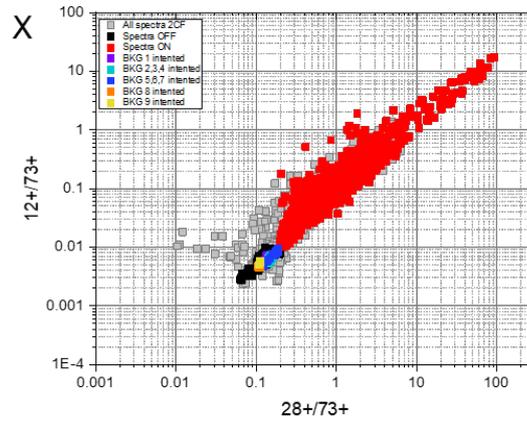
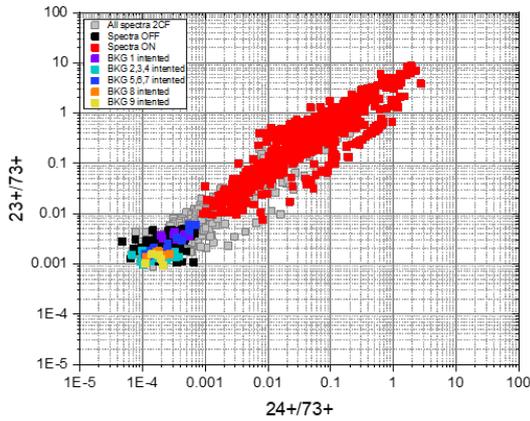
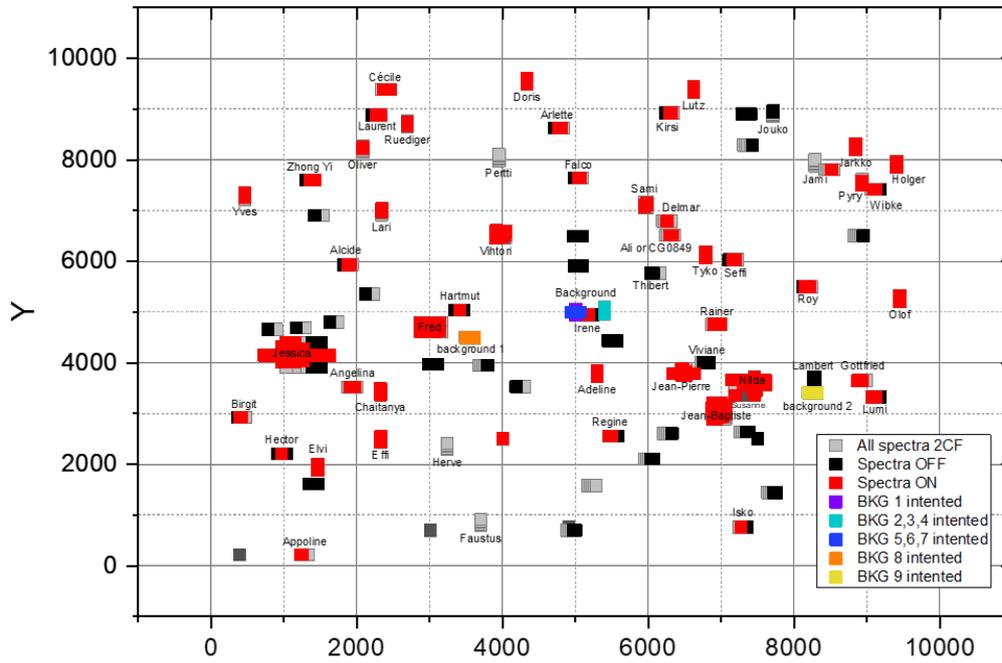
## Cible 2CF

Légende :

- **Spectre orange, jaune, violet, bleu clair, bleu** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules (une couleur = une analyse). Ces analyses peuvent avoir été effectuées aux mêmes coordonnées.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.01	0.005	0.0007	0.2	> 100	> 10



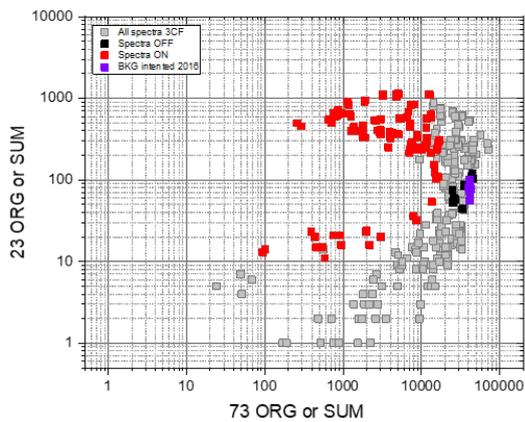
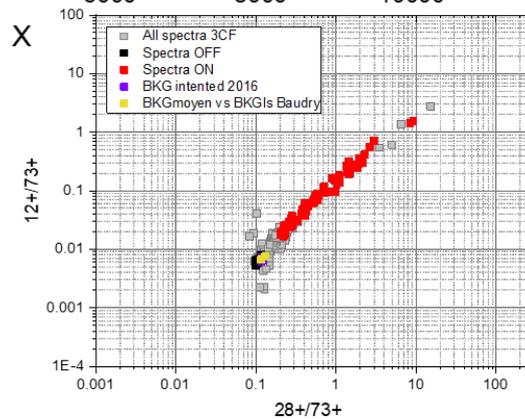
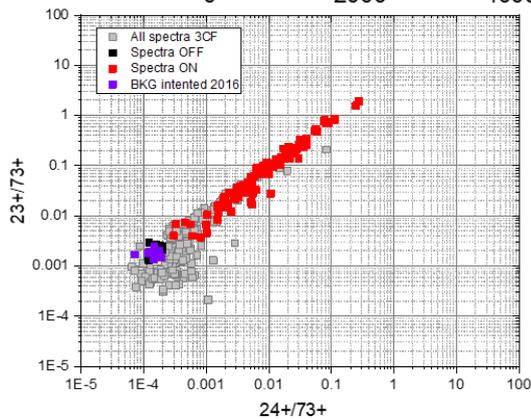
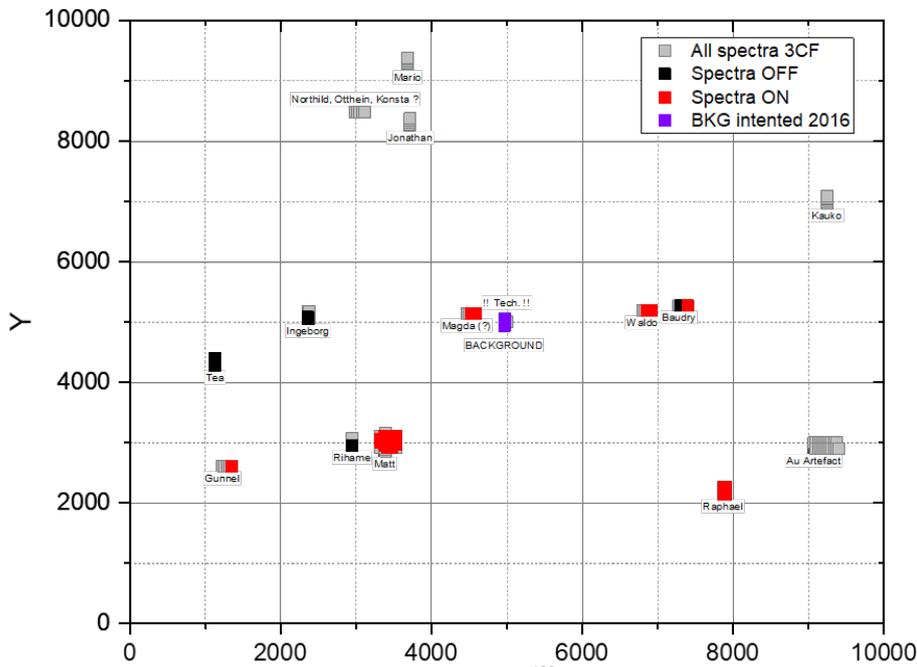
## Cible 3CF

Légende :

- **Spectre violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.008	0.003	0.0002	0.2	> 100	> 10



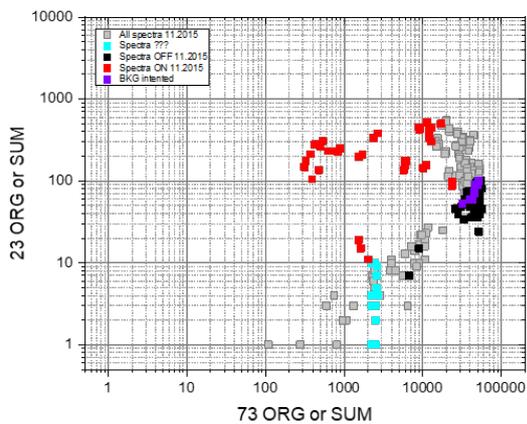
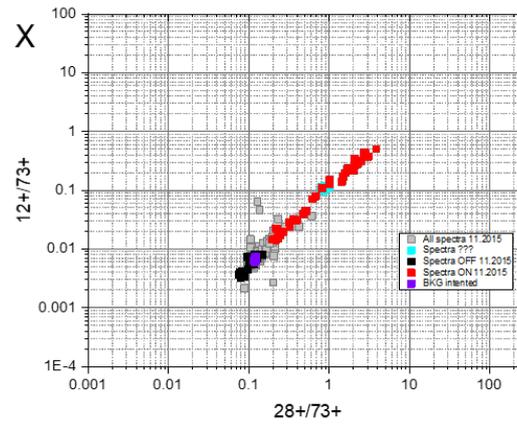
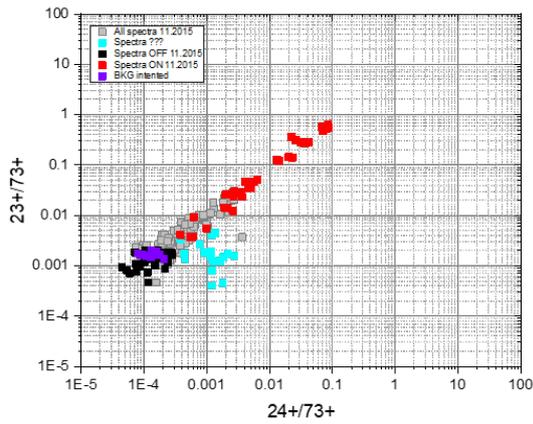
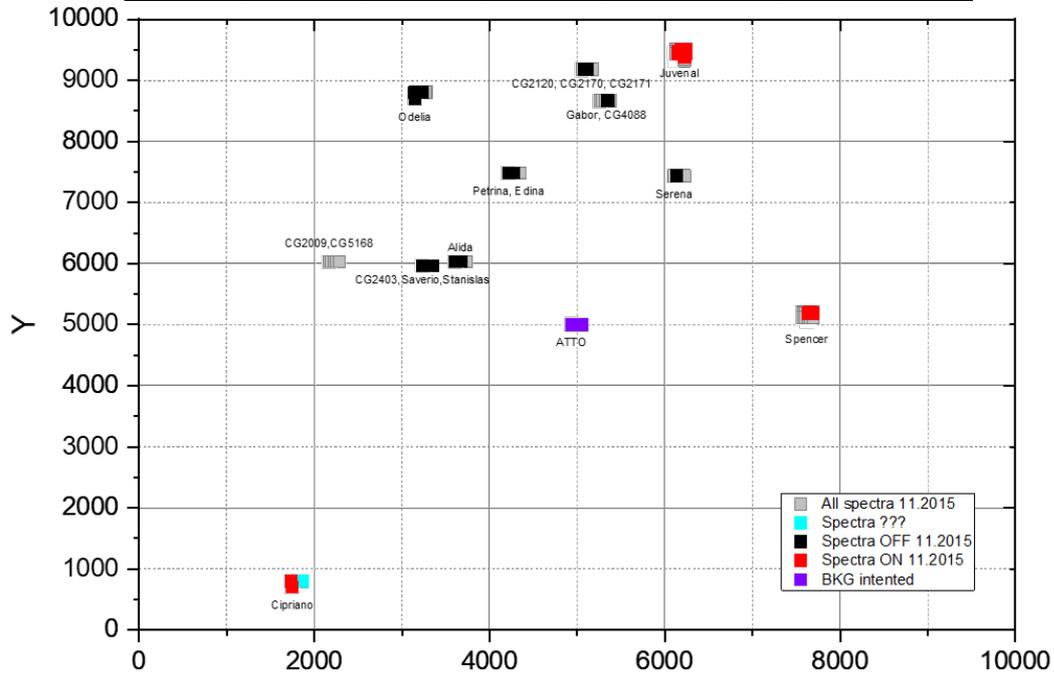
## Cible 3C7

### Légende :

- **Spectre violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.
- **Spectre cyan** : spectres atypiques (par exemple : spectres acquis au fond d'un cratère formé par l'impact d'une particule) méritant une étude plus approfondie

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.008	0.002	0.0003	0.2	> 100	> 10



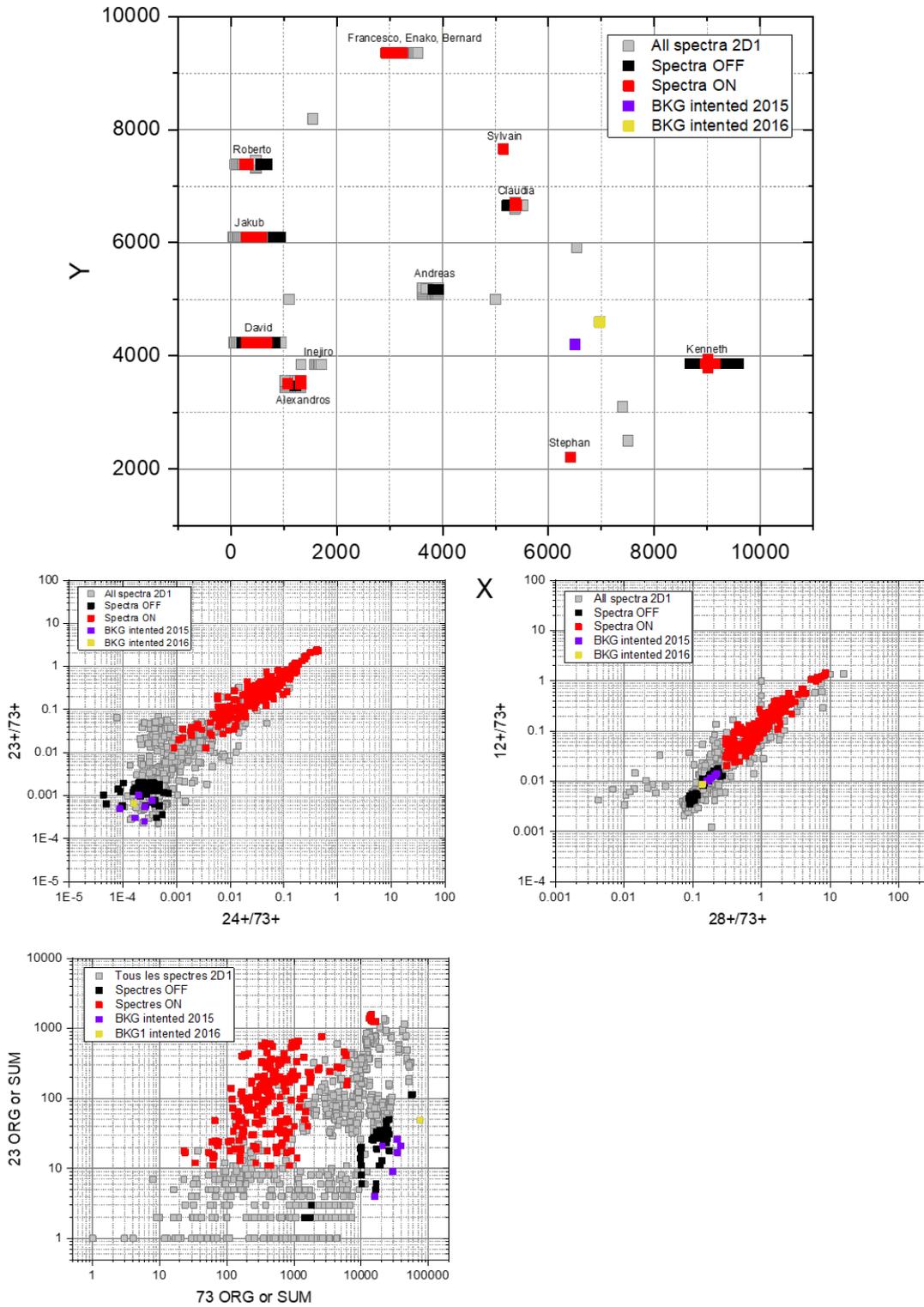
## Cible 2D1

Légende :

- **Spectre jaune, violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules (une couleur = une analyse). Ces analyses peuvent avoir été effectuées aux mêmes coordonnées.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.02	0.002	0.0008	0.3	> 100	> 10



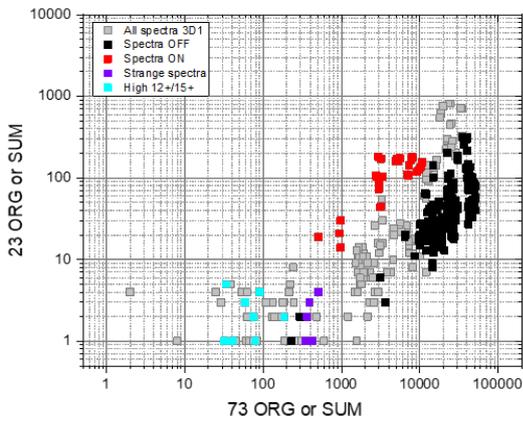
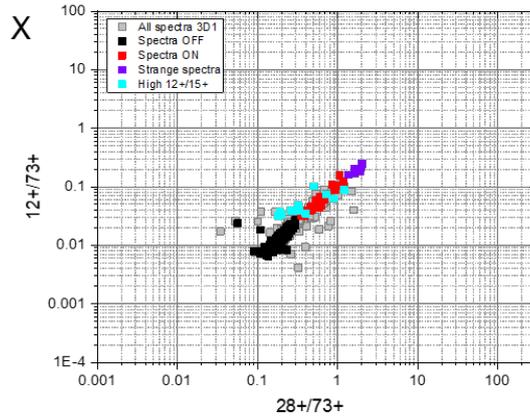
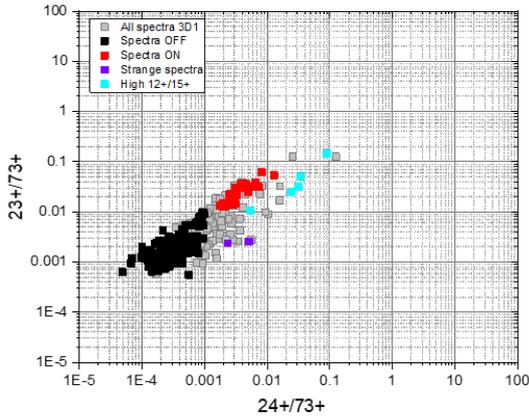
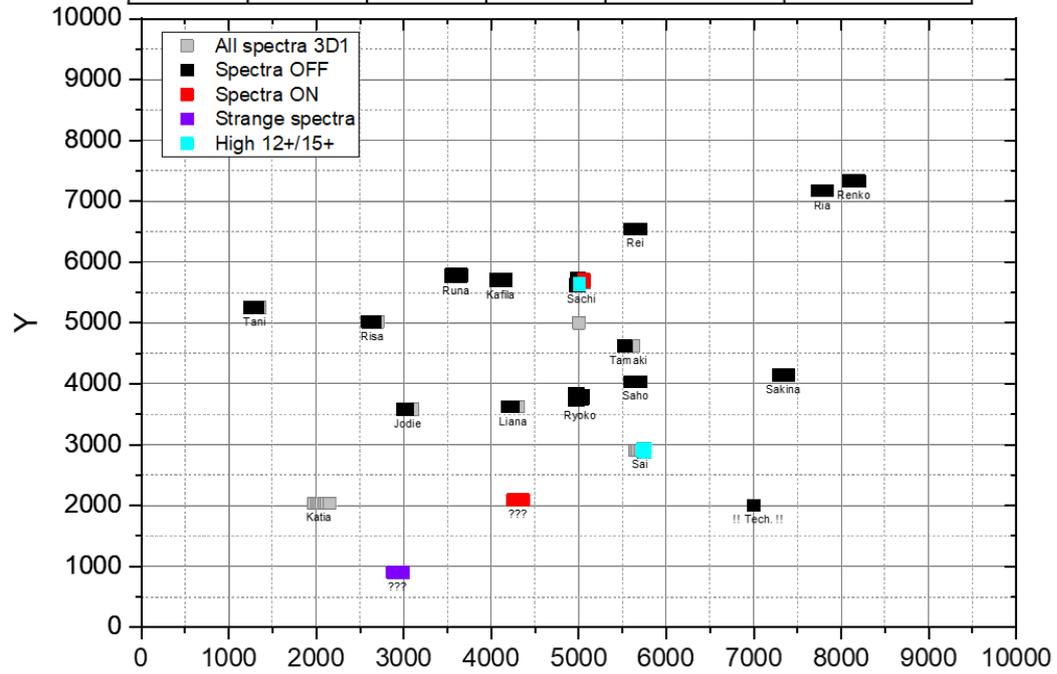
## Cible 3D1

Légende :

- **Spectre violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.
- **Spectre cyan** : spectres atypiques (par exemple : spectres acquis au fond d'un cratère formé par l'impact d'une particule) méritant une étude plus approfondie

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.03	0.01	0.001	0.3	> 100	> 10



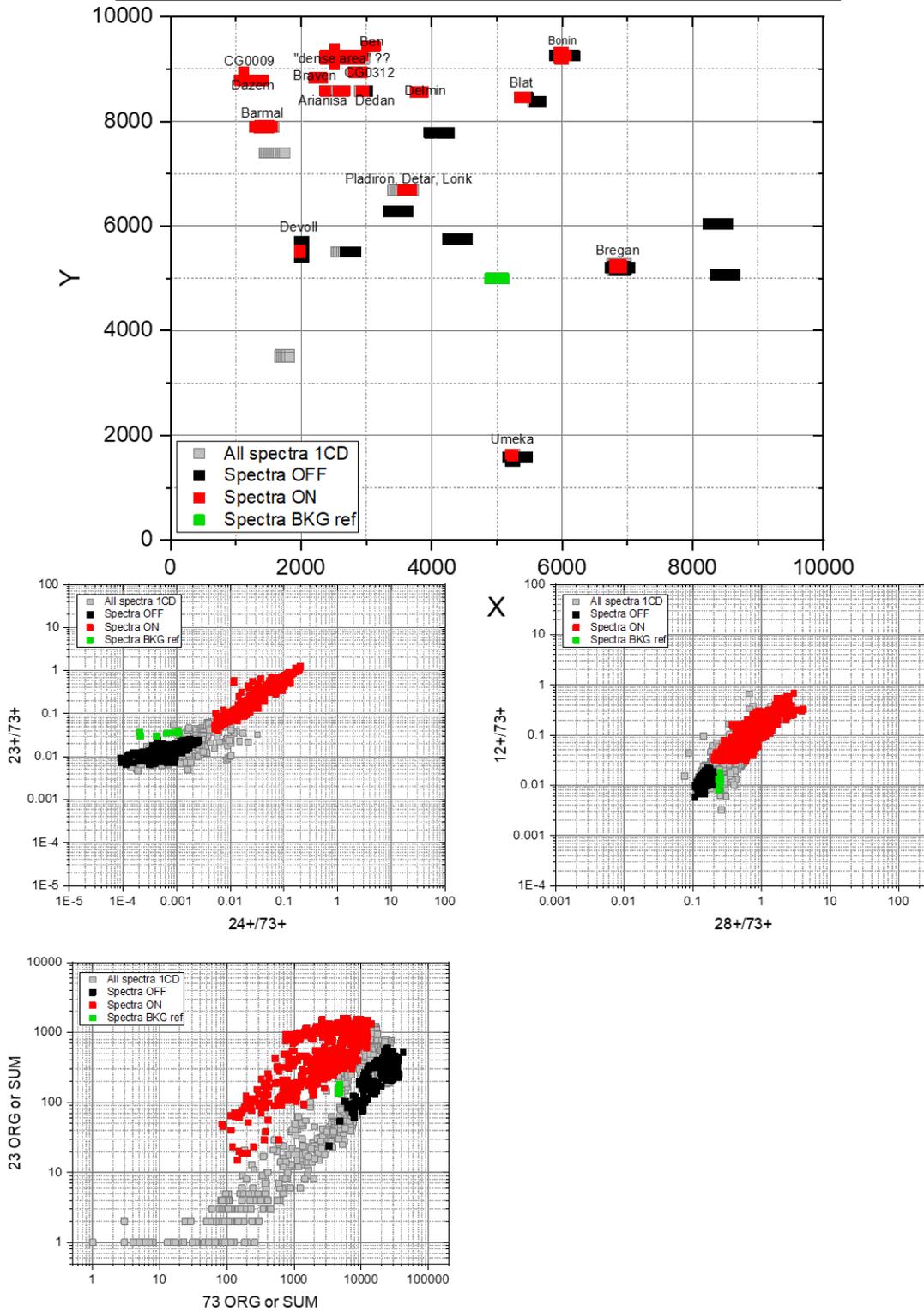
## Cible 1CD

Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.03	0.025	0.005	0.2	> 100	> 10

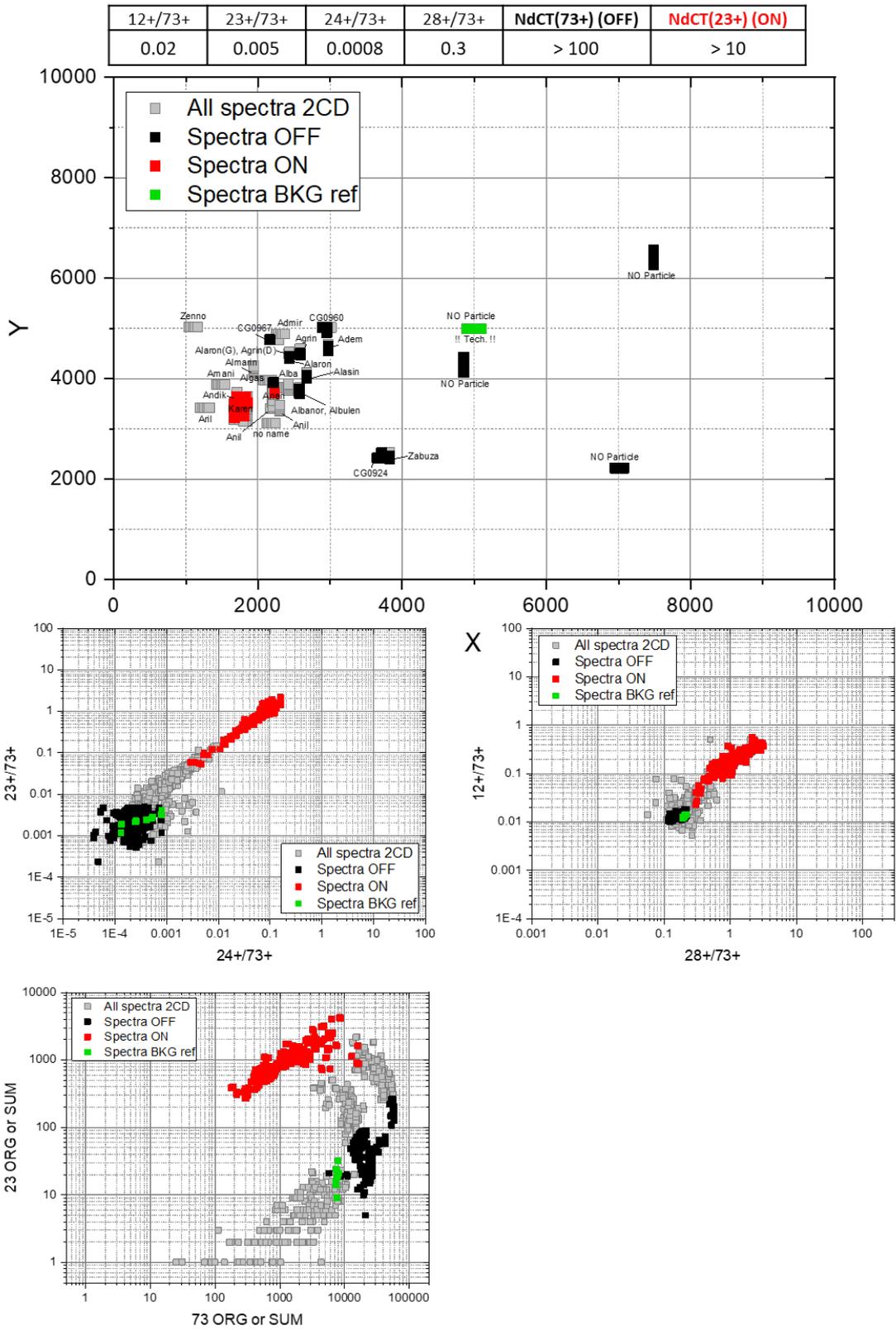


## Cible 2CD

Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée



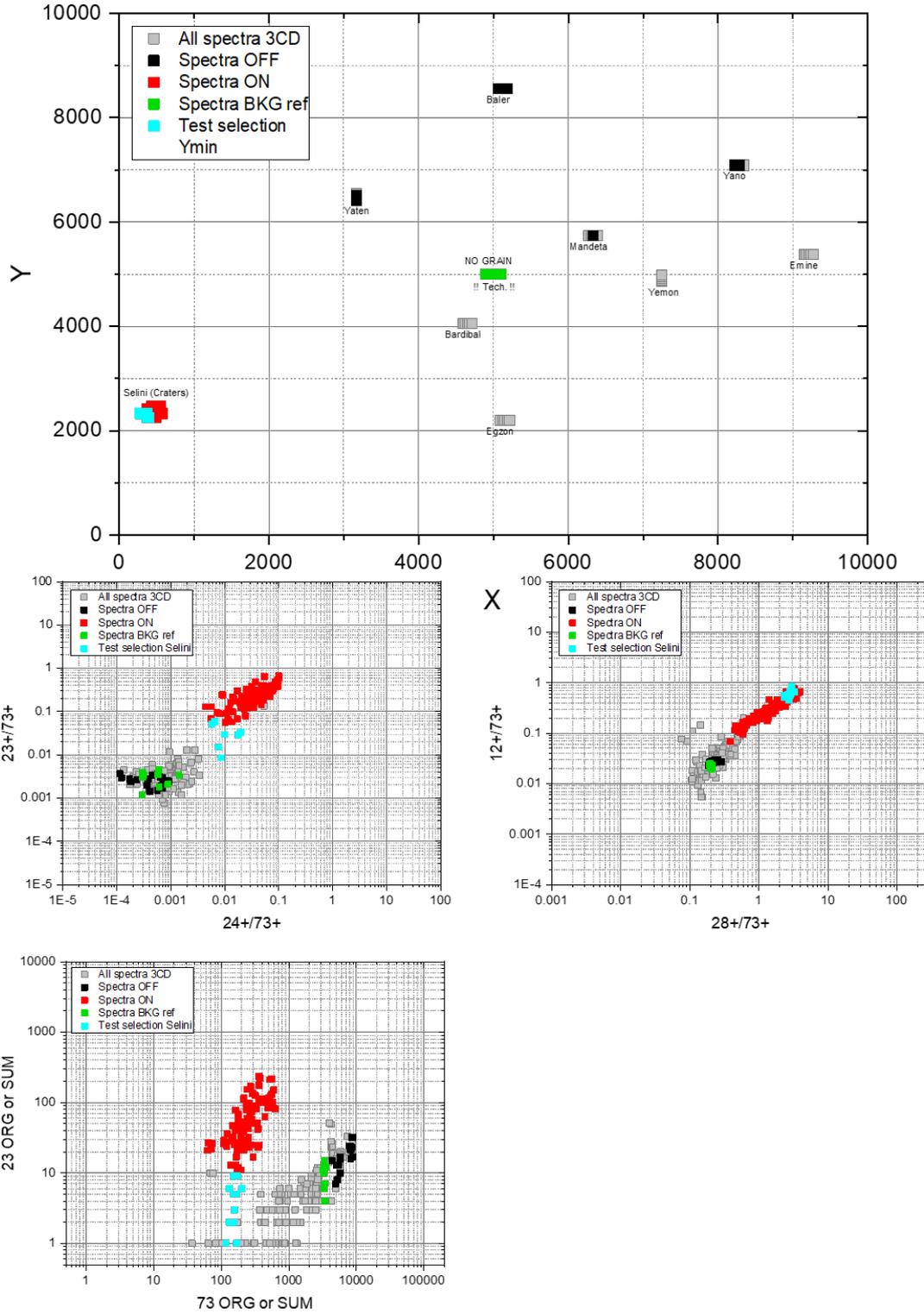
## Cible 3CD

Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.
- **Spectre cyan** : spectres atypiques (par exemple : spectres acquis au fond d'un cratère formé par l'impact d'une particule) méritant une étude plus approfondie.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.03	0.005	0.002	0.3	> 100	> 10



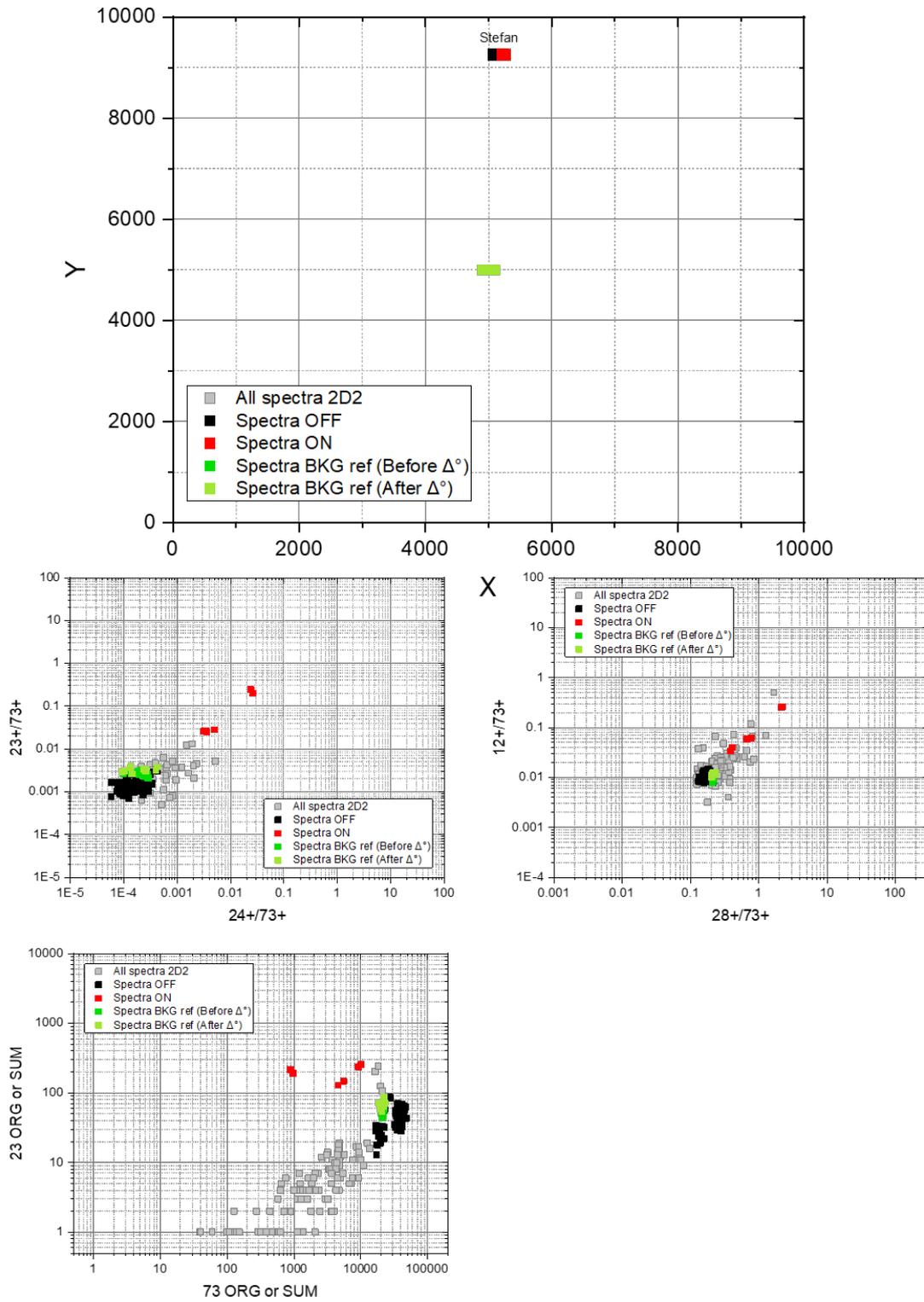
## Cible 2D2

Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

## Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.02	0.004	0.0005	0.3	> 100	> 10



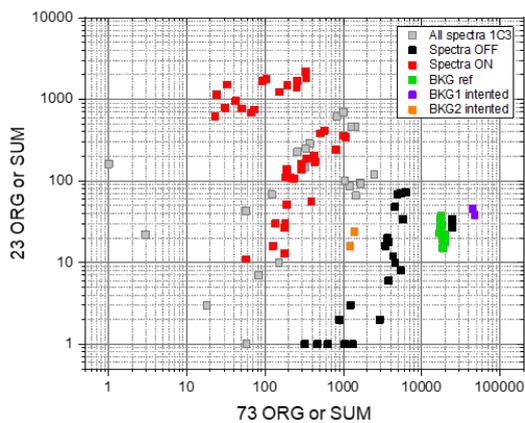
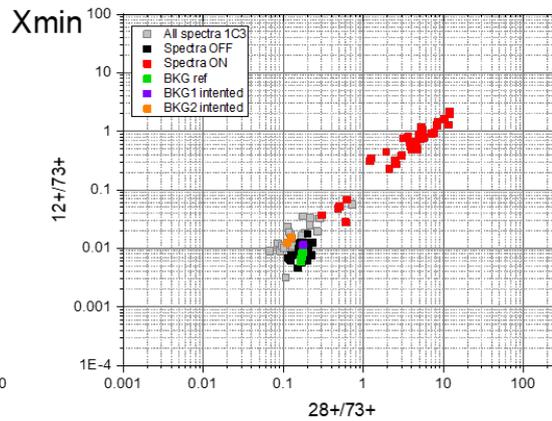
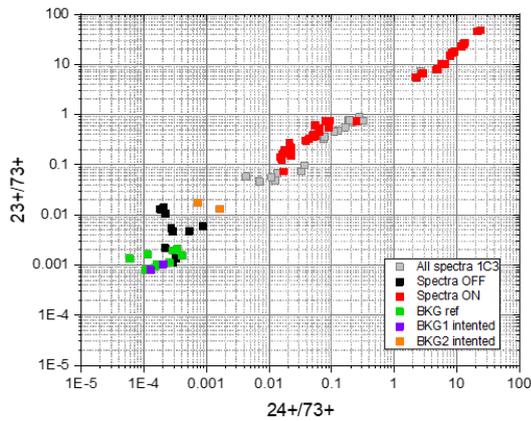
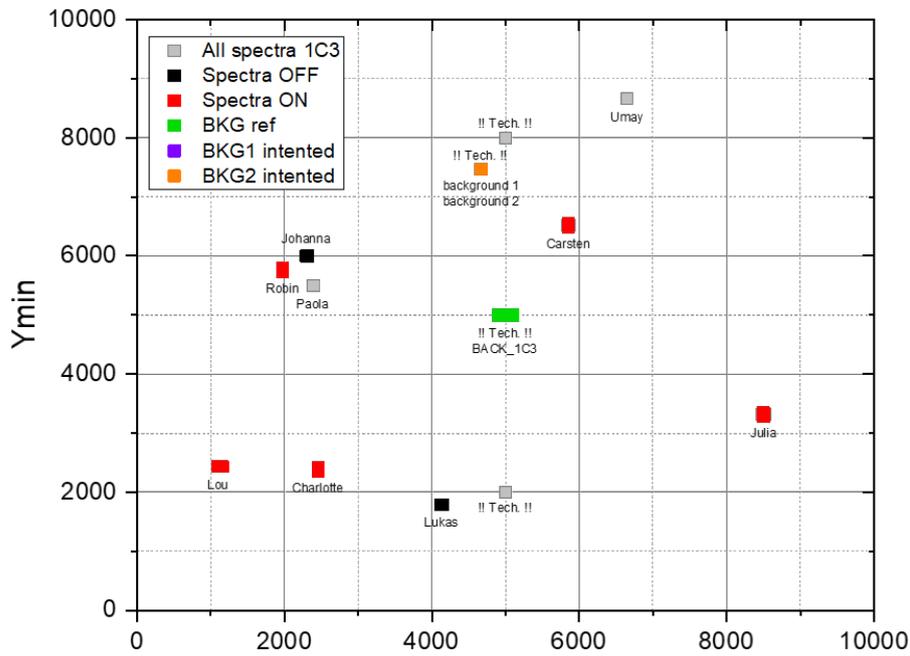
## Cible 1C3 – Sans Sputtering

Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre orange, violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules (une couleur = une analyse). Ces analyses peuvent avoir été effectuées aux mêmes coordonnées.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.02	0.03	0.002	0.3	> 100	> 10

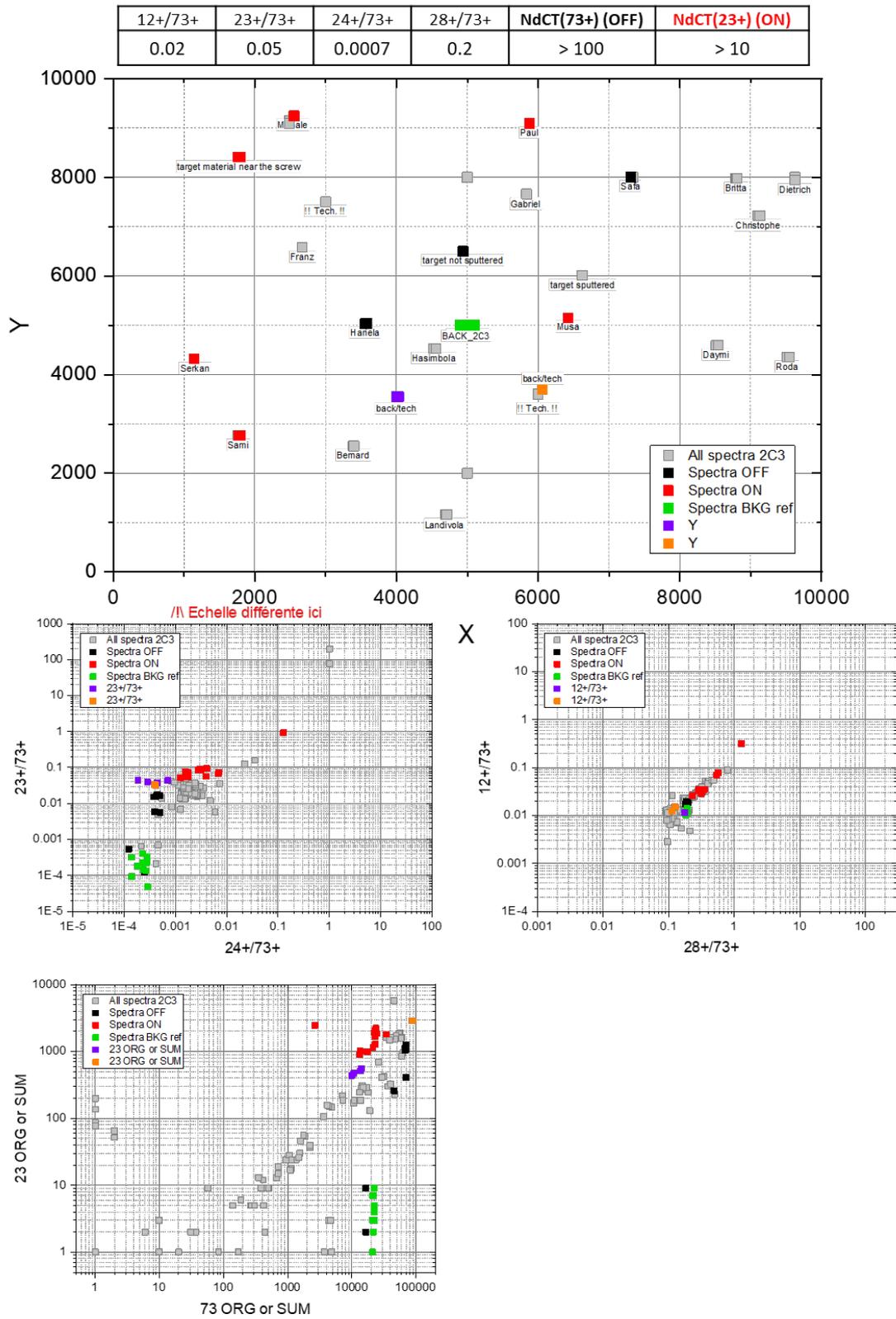


## Cible 2C3 – Sans Sputtering

Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre orange, violet** : spectre acquis sur la cible après la première collecte des particules (une couleur = une analyse). Ces analyses peuvent avoir été effectuées aux mêmes coordonnées.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée



## Cible 3C3

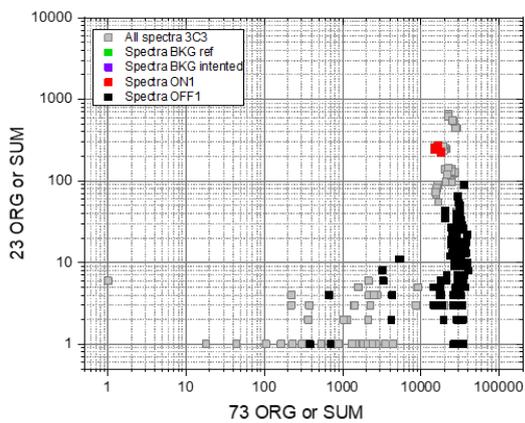
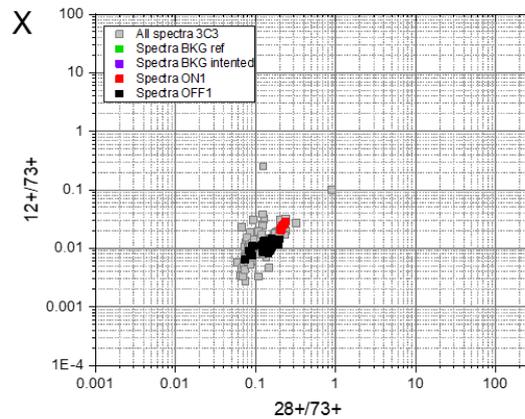
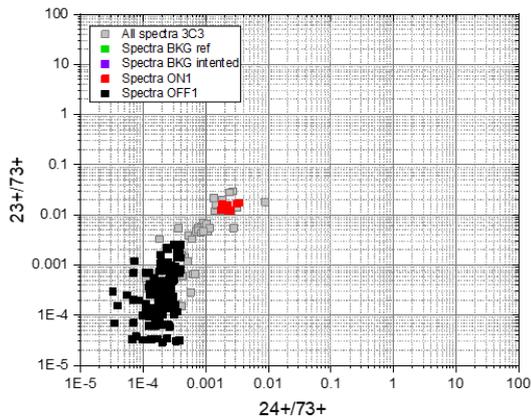
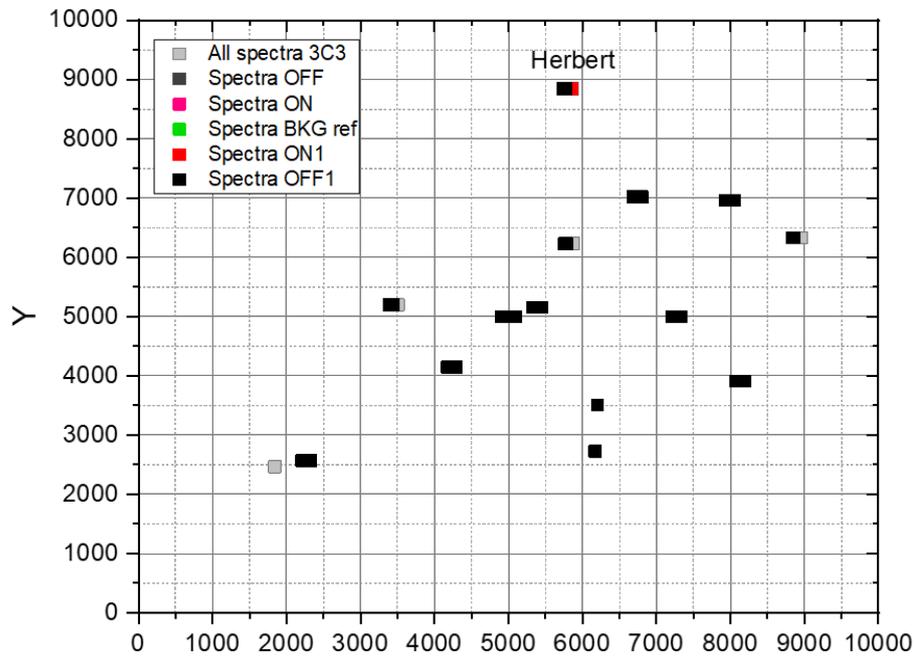
Légende :

- **Spectre vert** : spectres acquis sur la cible avant la première collecte des particules.
- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « cible ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur la cible.
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

*Il n'y a ni spectre rose ni spectre violet dans le cas de cette cible, c'est erreur sur la légende la figure.*

# Annexe C. Fiche d'identité des cibles – critères de sélection des analyses sans pulvérisation impliquée

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT(73+) (OFF)	NdCT(23+) (ON)
0.02	0.006	0.0004	0.2	> 100	> 10





# **Annexe D. « Fiches d'identité » des particules sans pulvérisation**

## Annexe D. Fiche d'identité des particules sans pulvérisation

---

Dans cette annexe sont présentés les spectres relatifs aux 59 analyses considérées dans ce travail. On rappelle que ces 59 analyses sont effectuées sans étape préalable de pulvérisation et qu'elles peuvent être associées à des spectres acquis sur la cible à proximité de la particule considérée et à la même date que les spectres sur la particule.

Les figures présentées dans cette annexe permettent de comparer très rapidement les spectres acquis sur les différentes particules. De plus, le 3<sup>ème</sup> panneau de chaque figure permet d'estimer la proportion du signal original qui provient de la particule. Les 55 particules (soit 59 analyses) ayant été analysées sans impliquée de pulvérisation sont présentées ici.

## Sigrid(1)

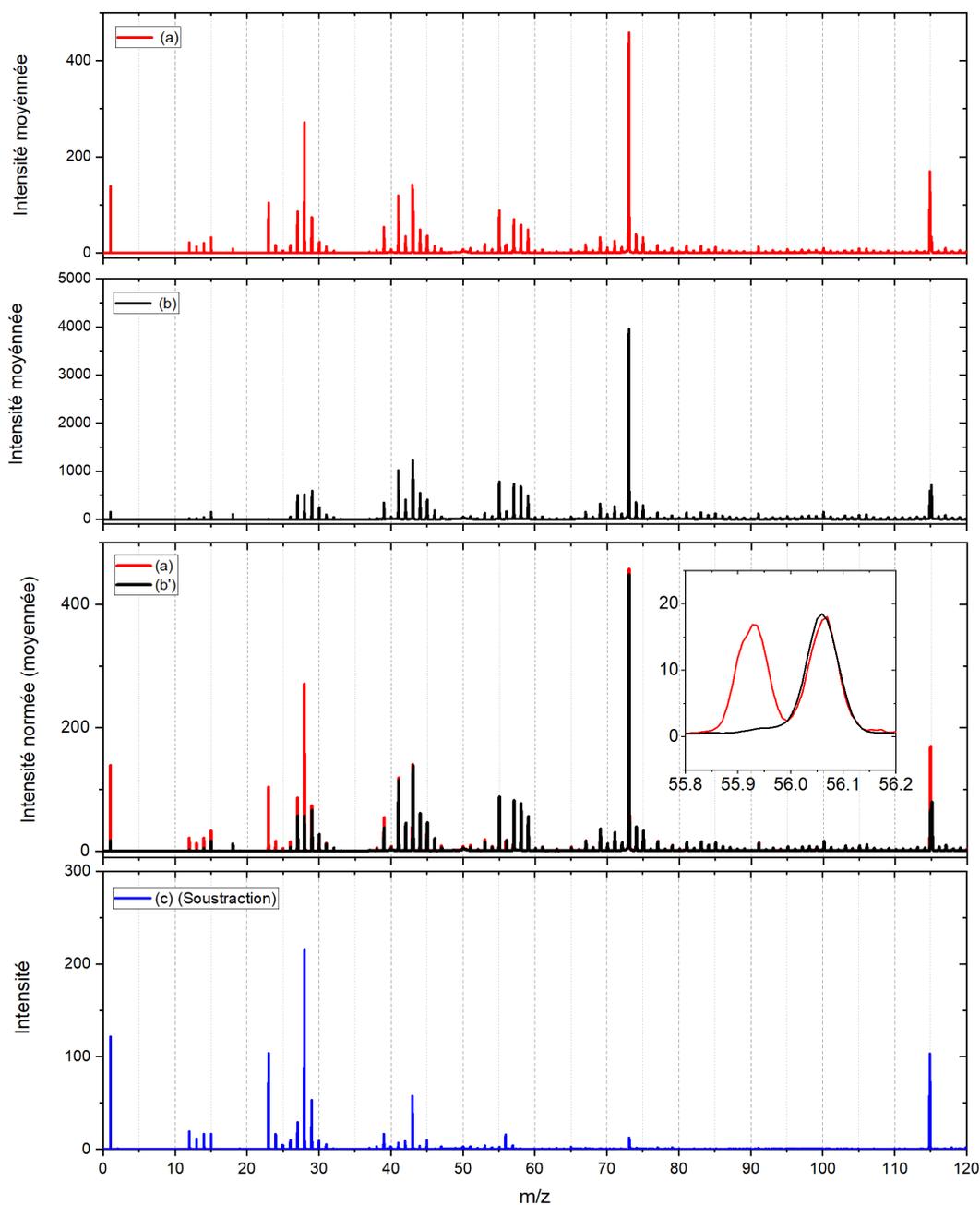


Figure D.1 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Sigrid(1) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Estelle-Alizée(1)

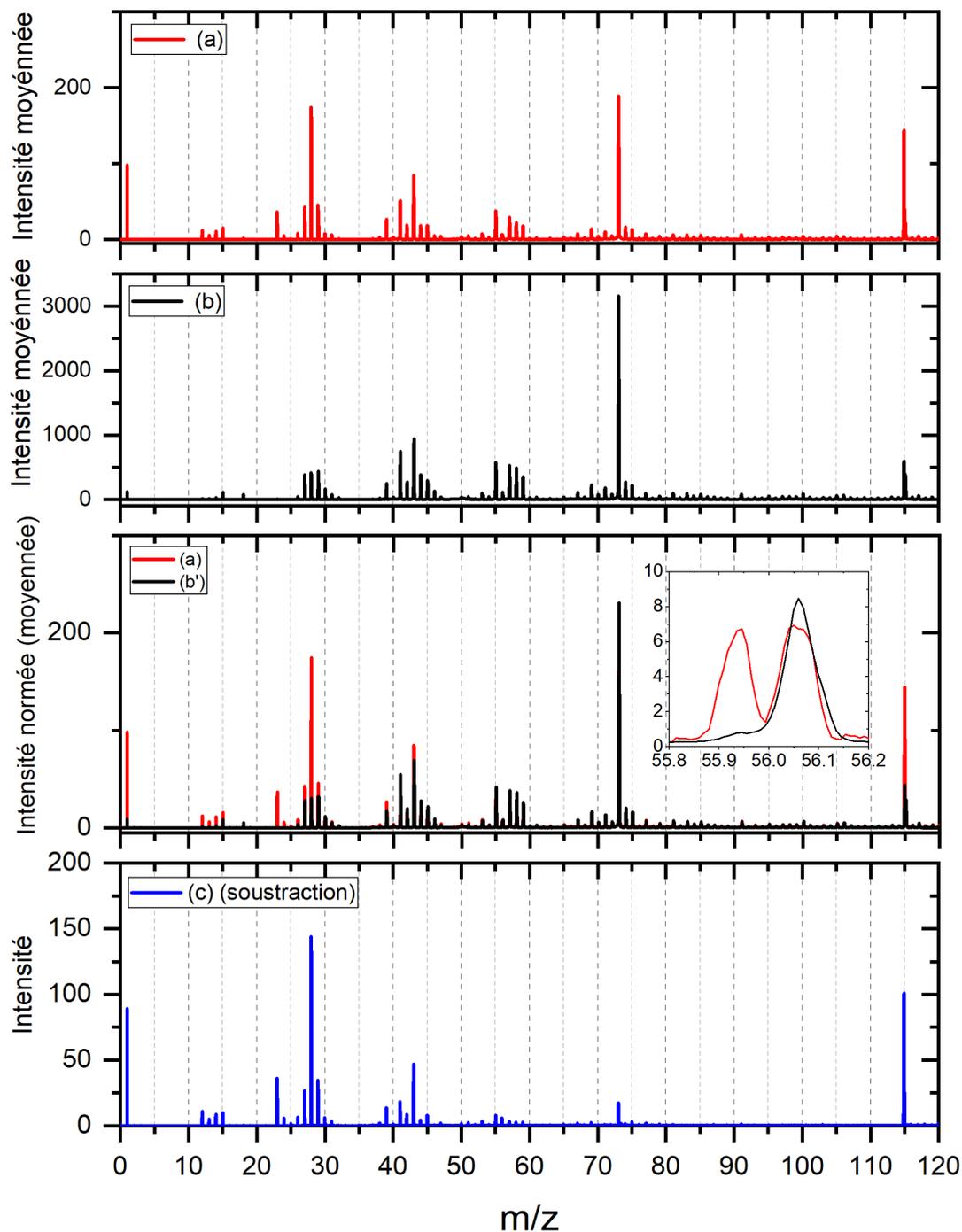


Figure D.2 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Estelle-Alizée(1) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Estelle-Alizée(2)

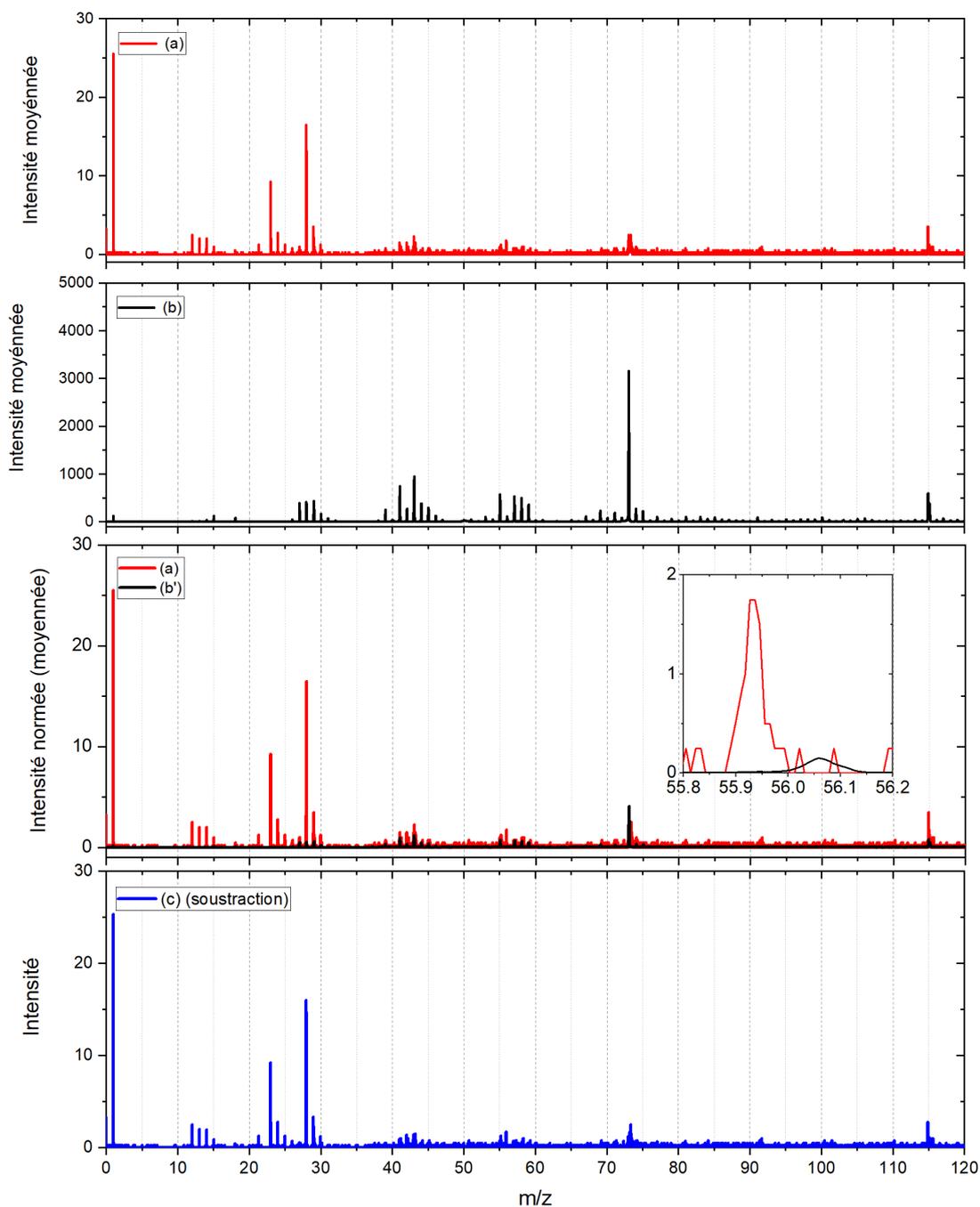


Figure D.3 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Estelle-Alizée(2) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présentée la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Marius-Elias

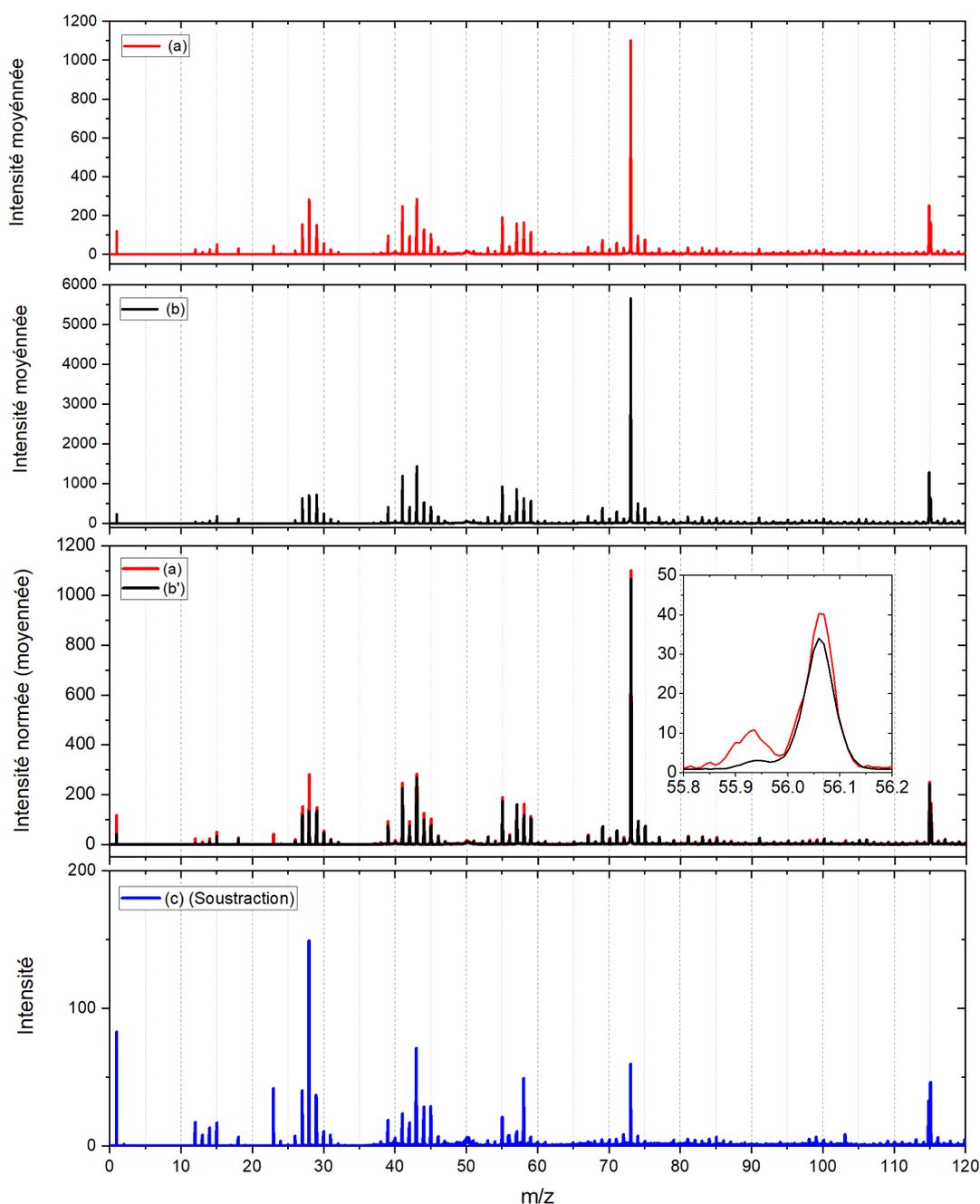


Figure D.4 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Marius-Elias (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Daniel

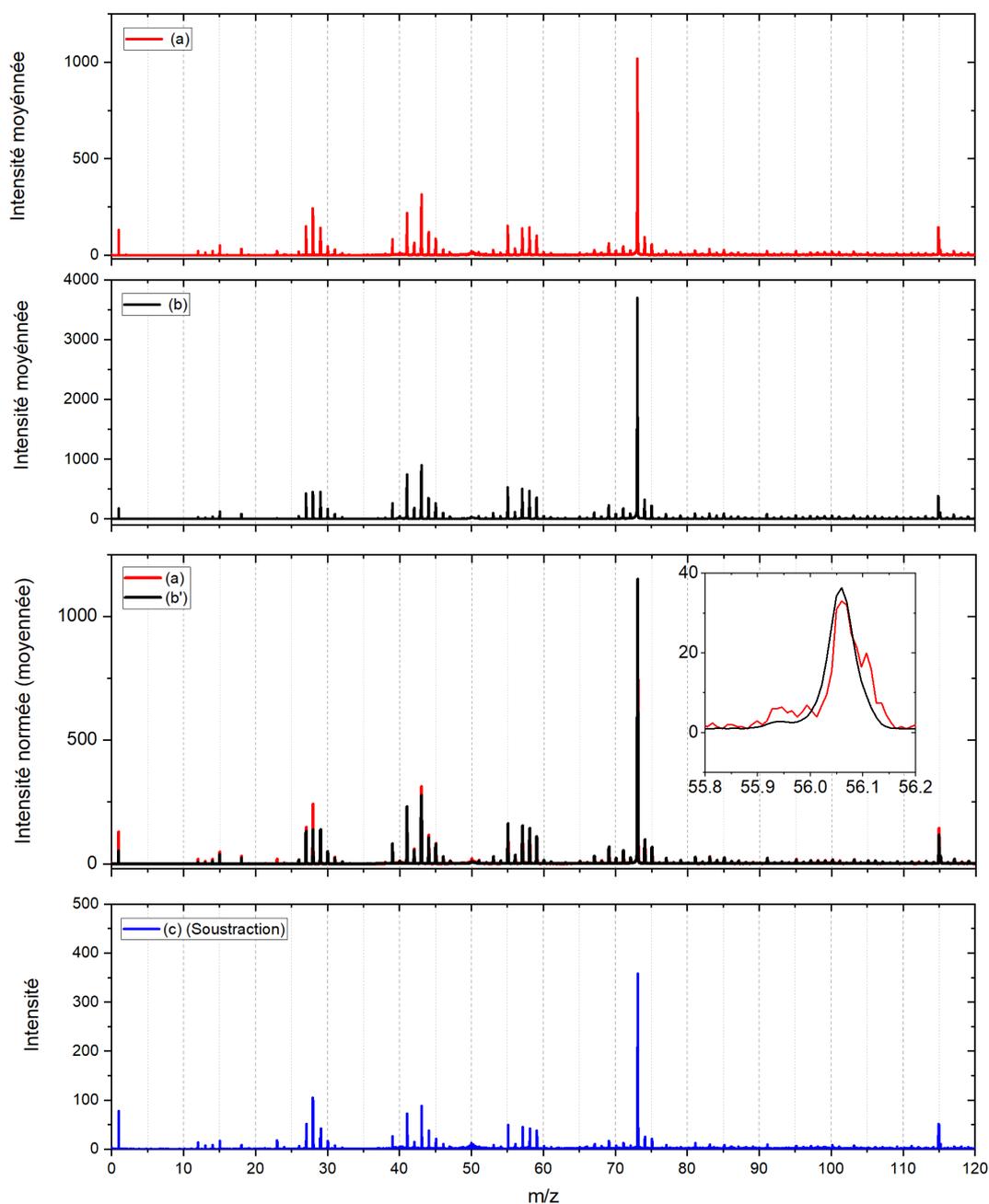


Figure D.5 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Daniel (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Erkka

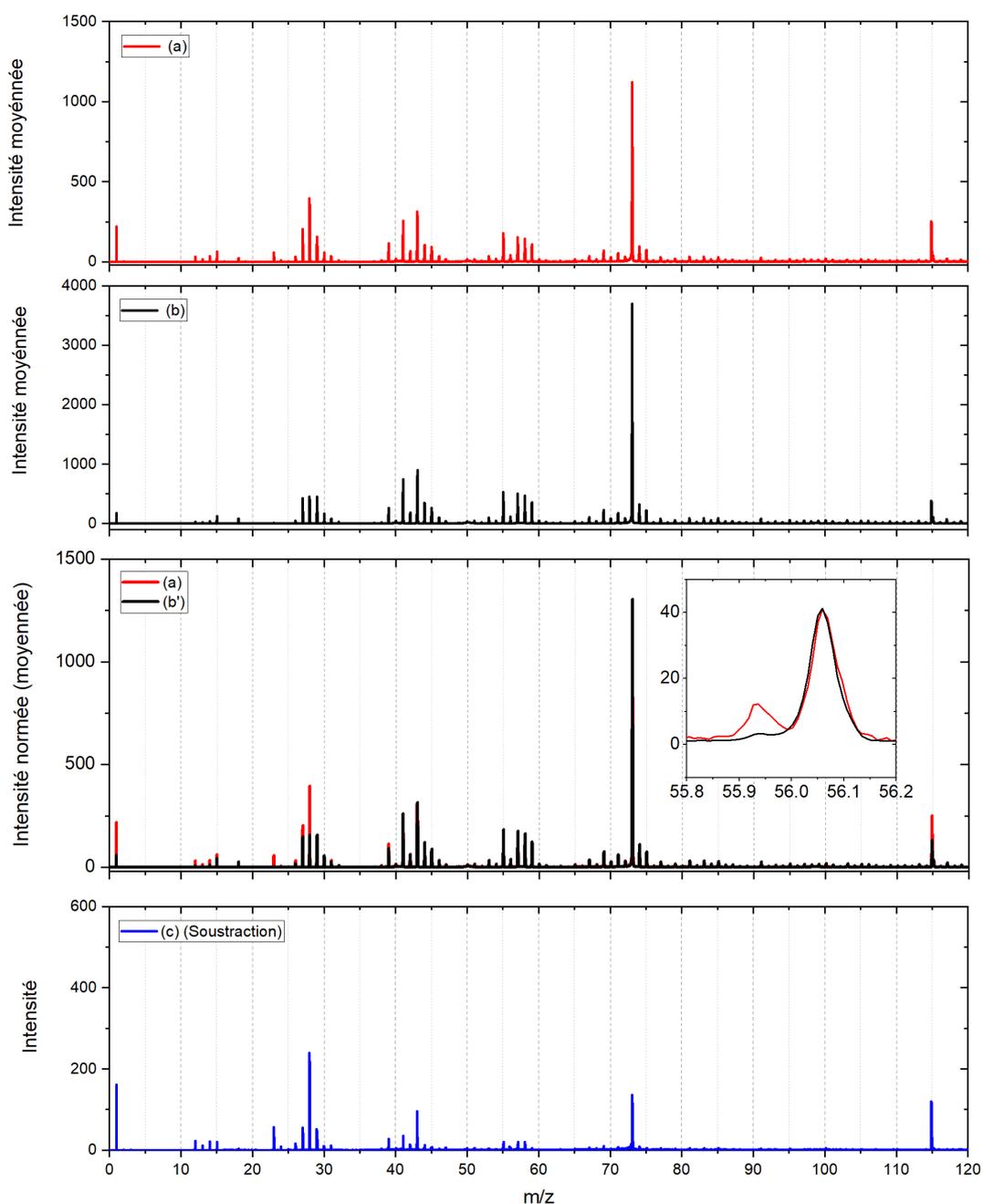


Figure D.6 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Erkka (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Fanny

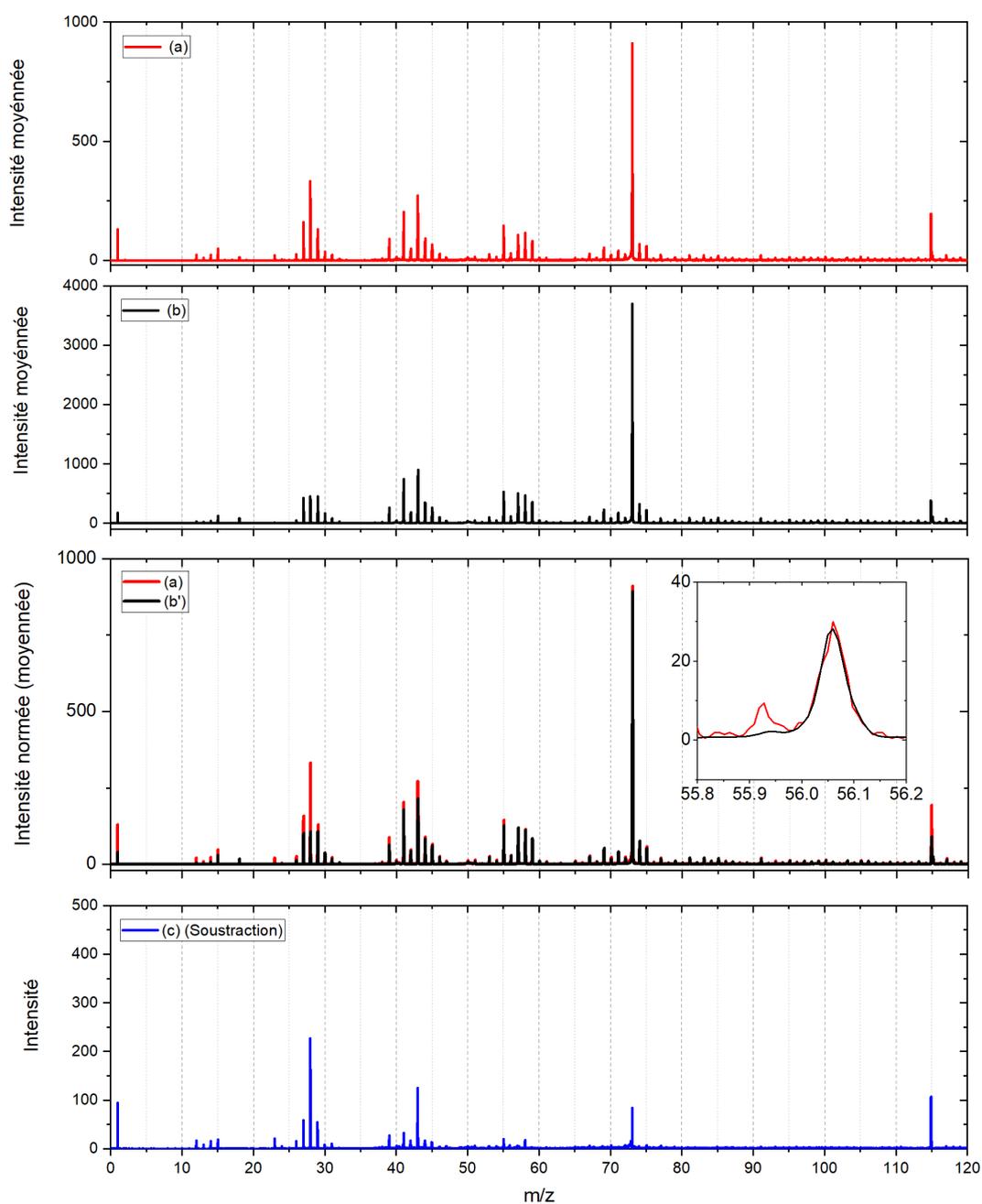


Figure D.7 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Fanny (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Françoise

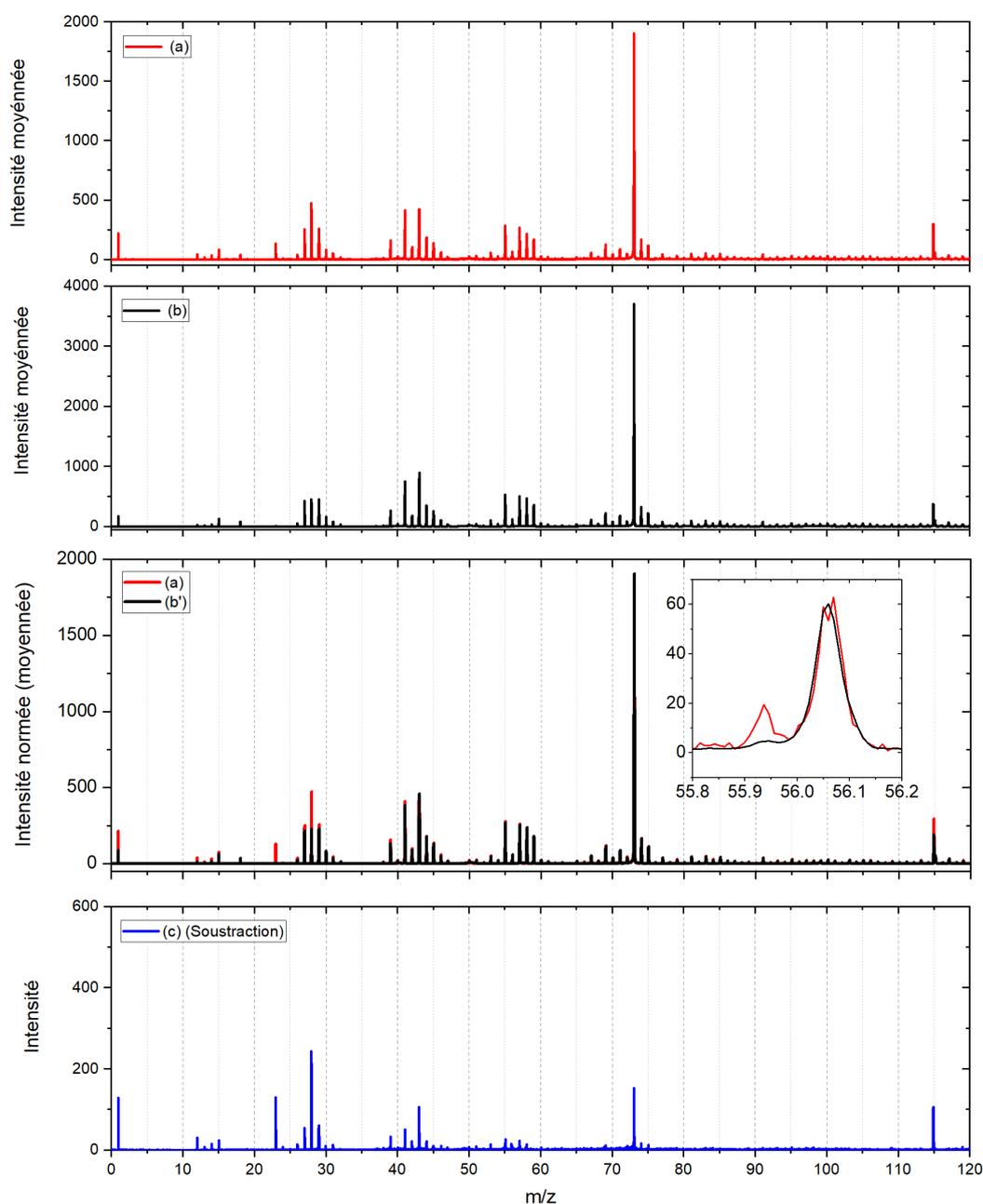


Figure D.8 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Françoise (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Gervas

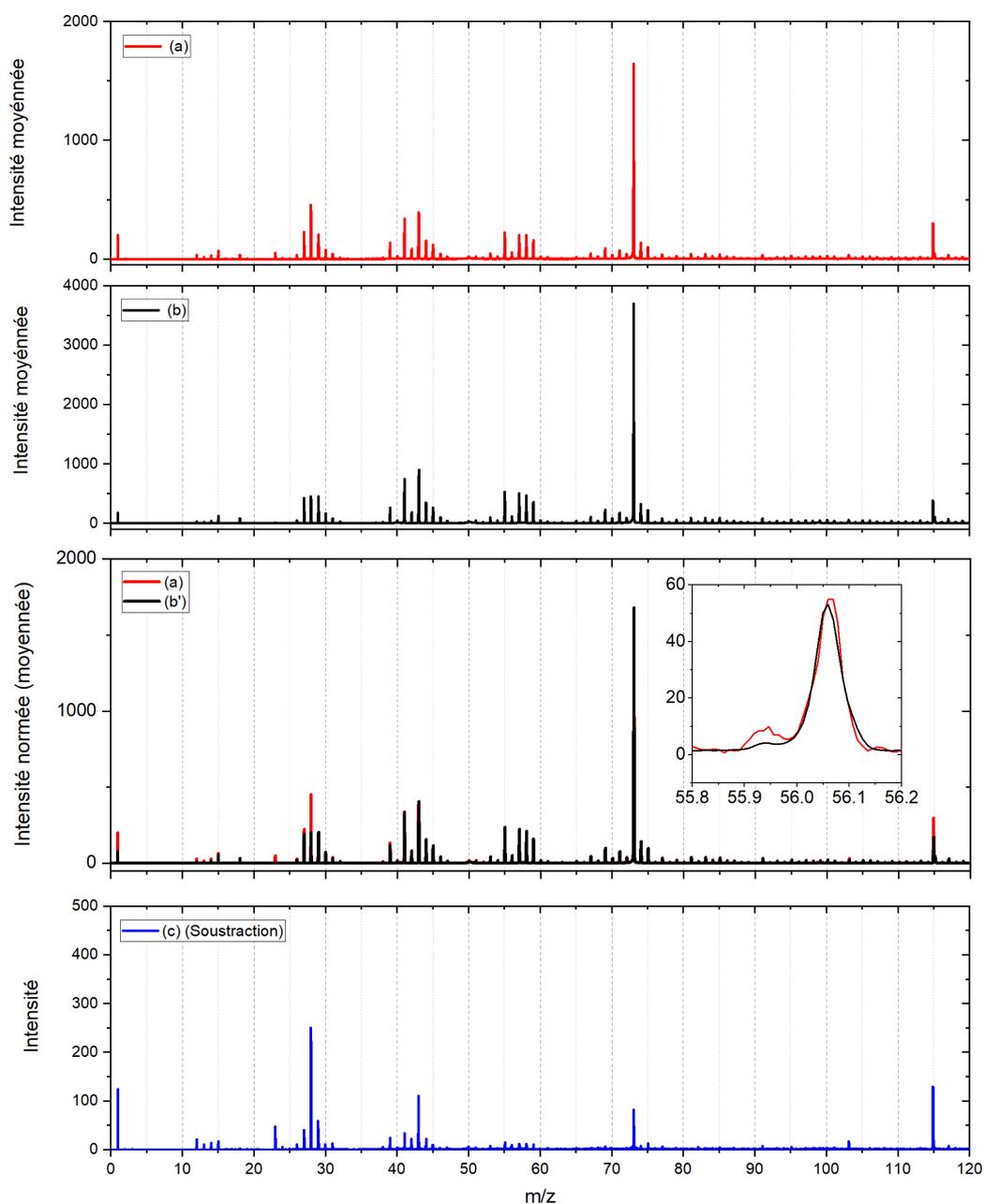


Figure D.9 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Gervas (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Glenn

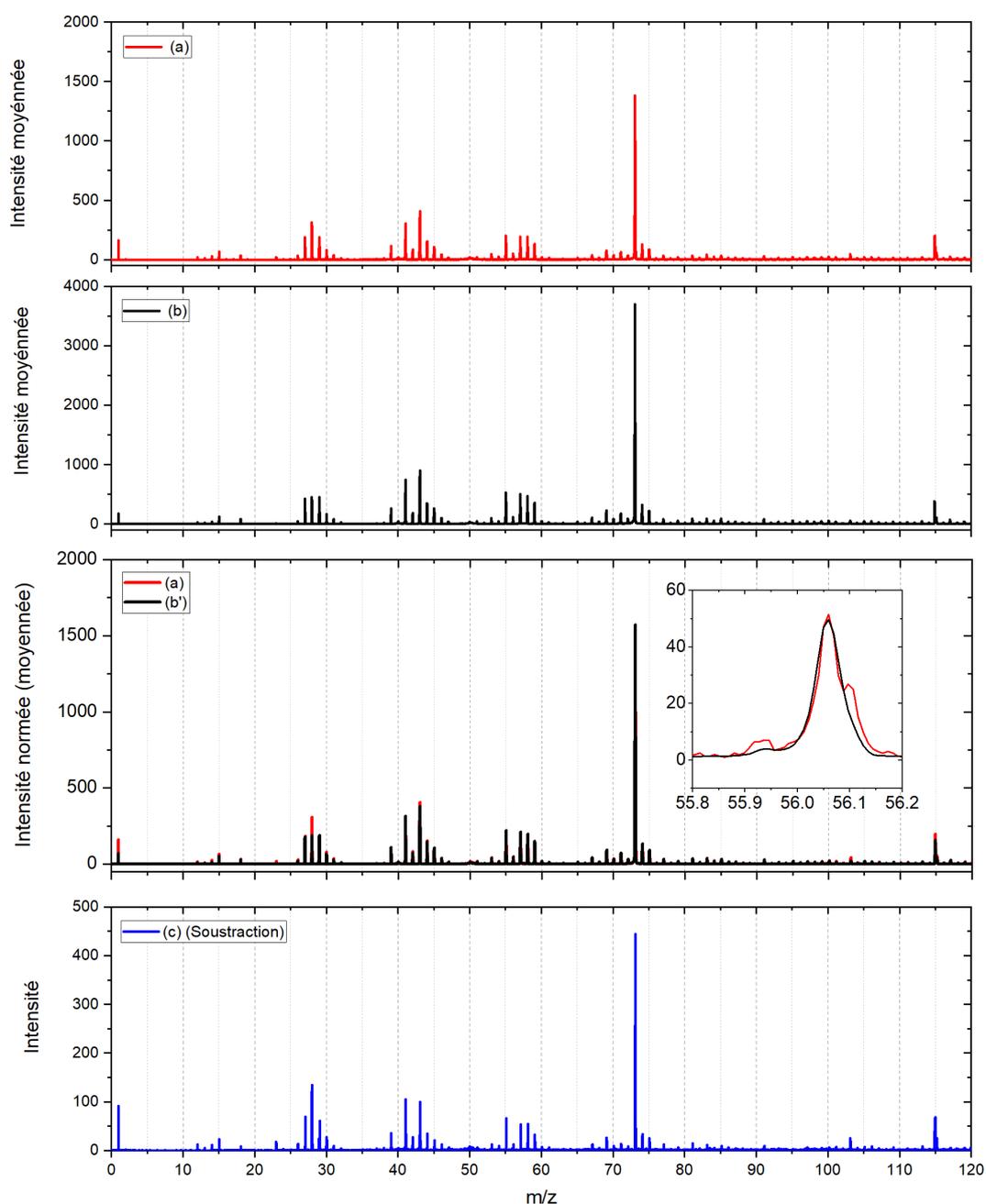


Figure D.10 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Glenn (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Jan

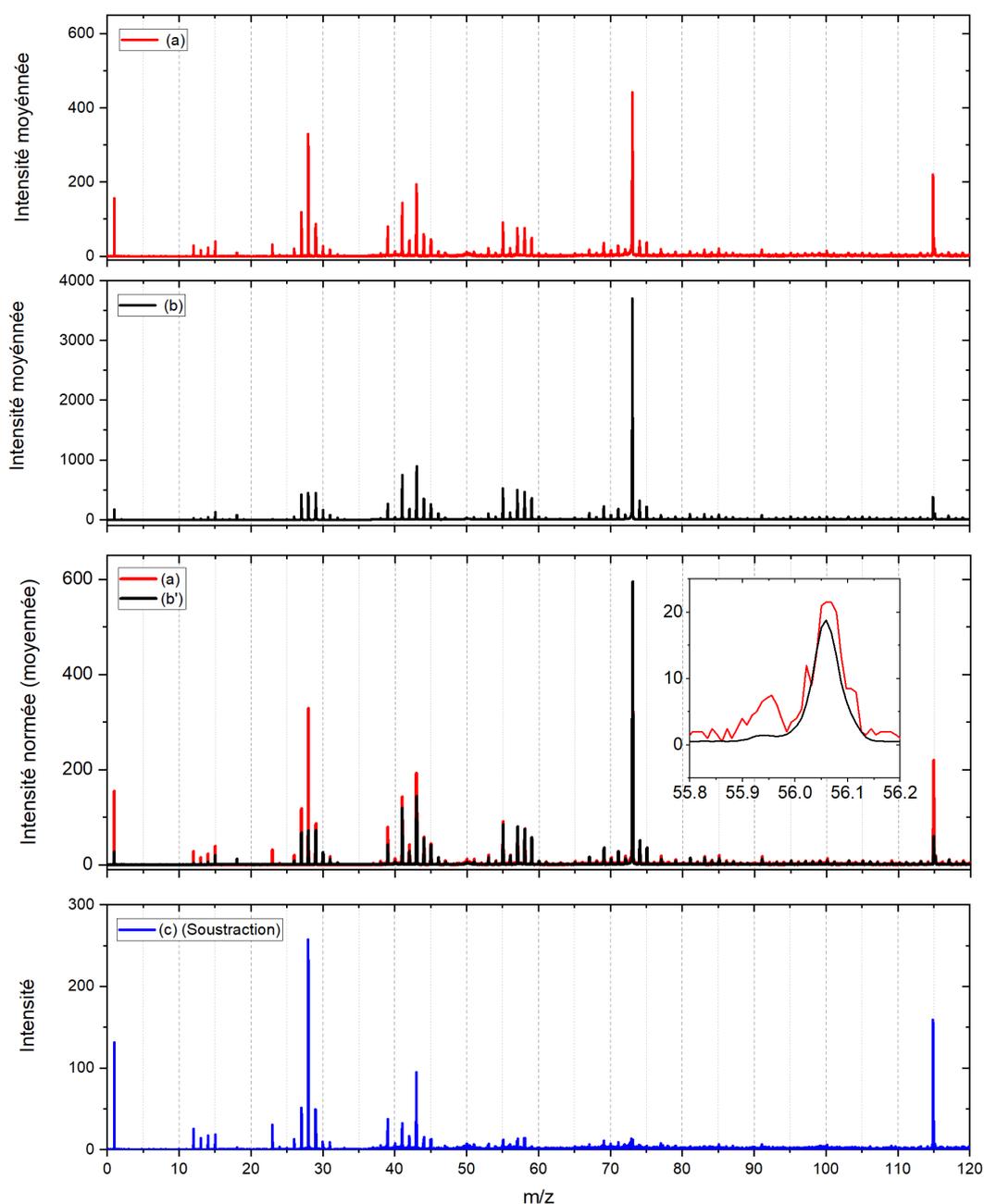


Figure D.11 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Jan (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Joar

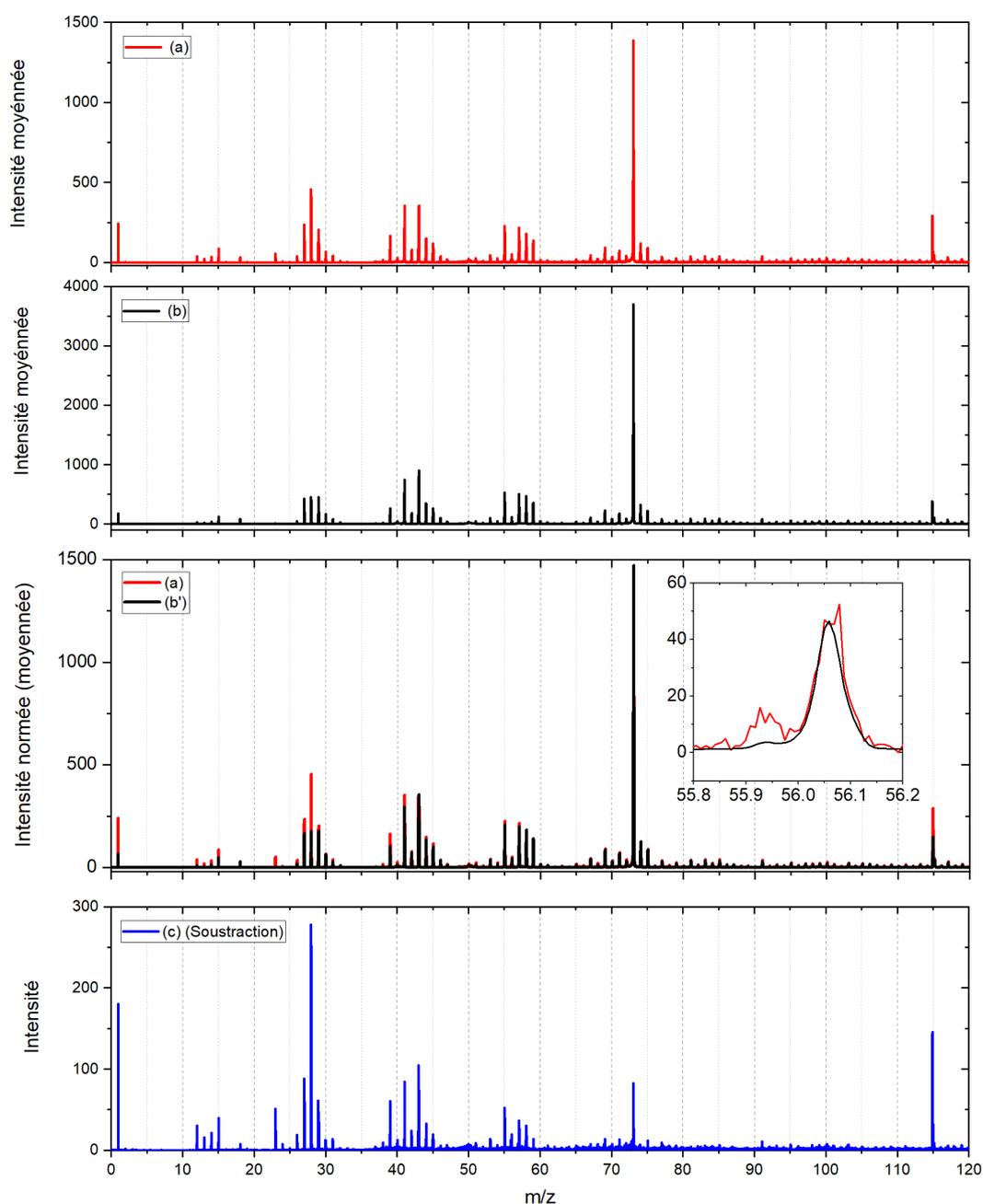


Figure D.12 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Joar (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Katharina

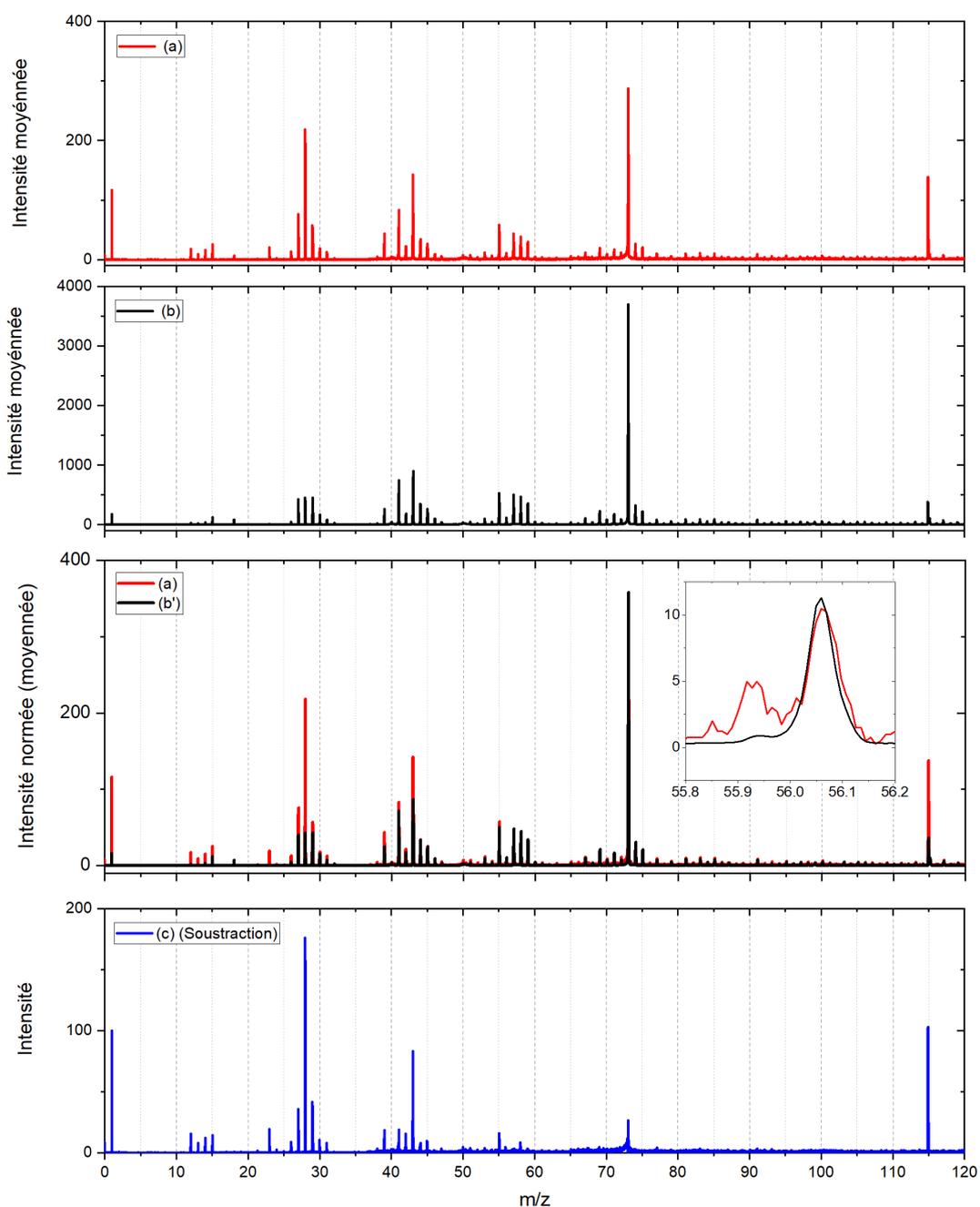


Figure D.13 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Katharina (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Kenzi

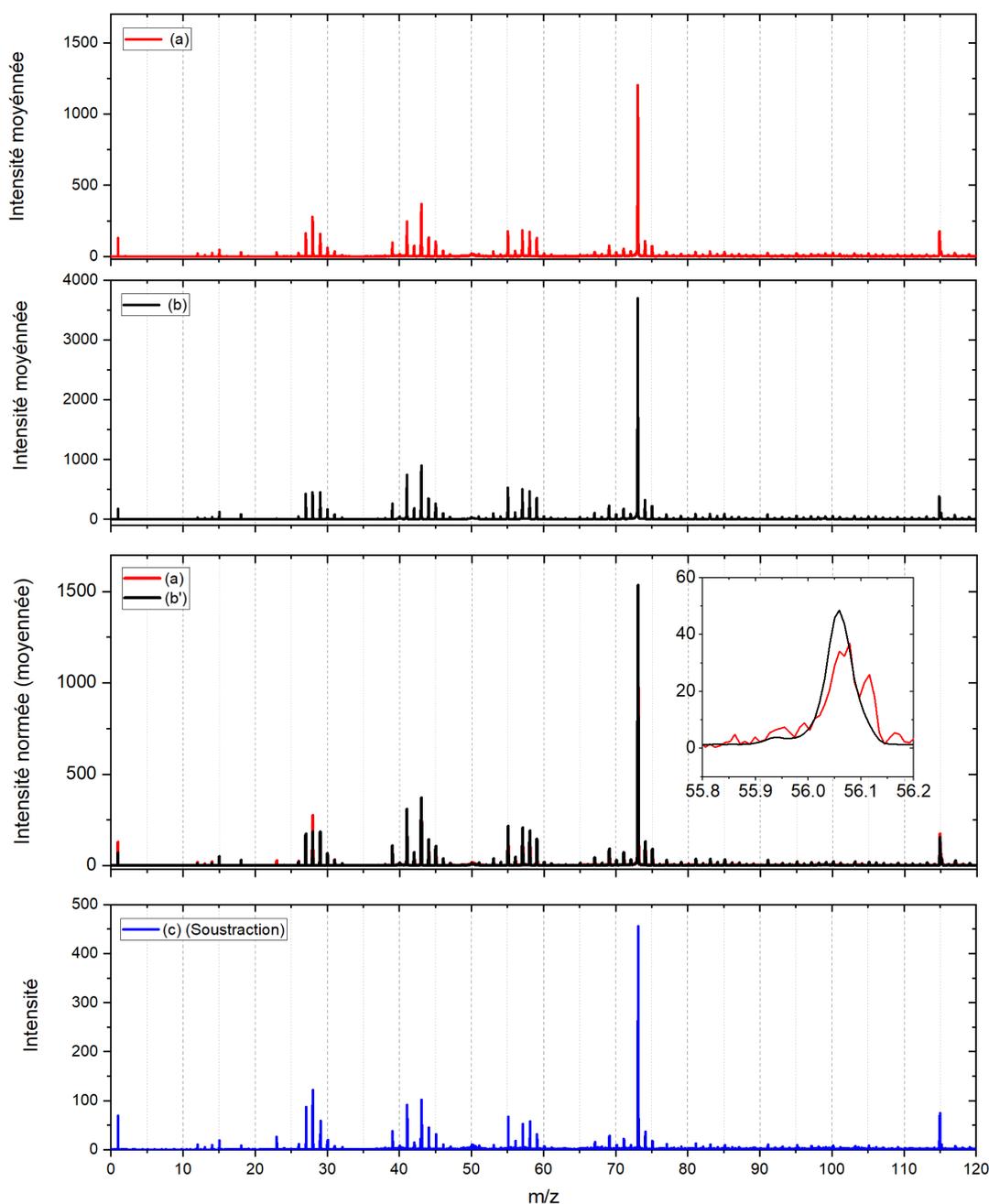


Figure D.14 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Kenzi (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Khady

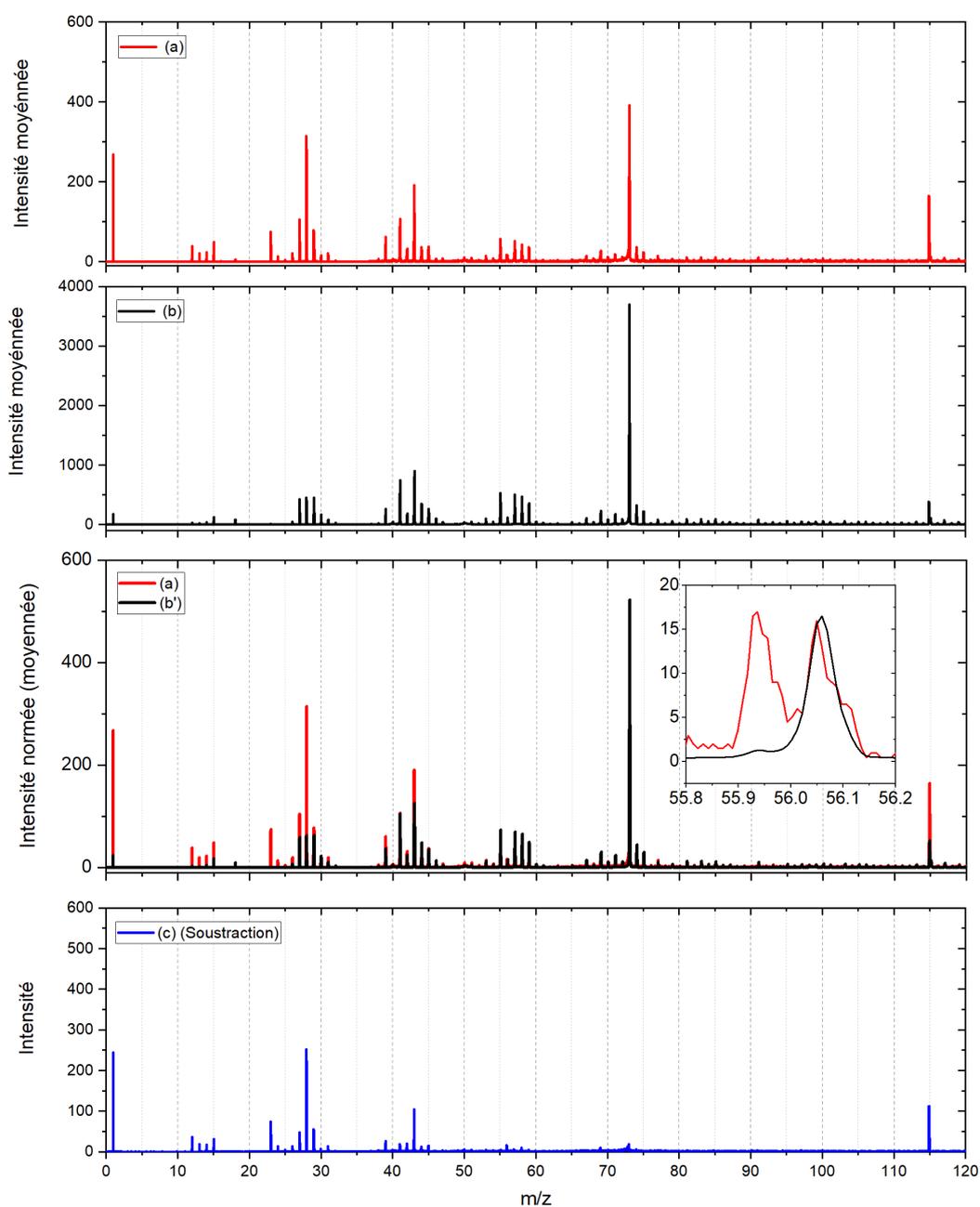


Figure D.15 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Khady (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Lenz

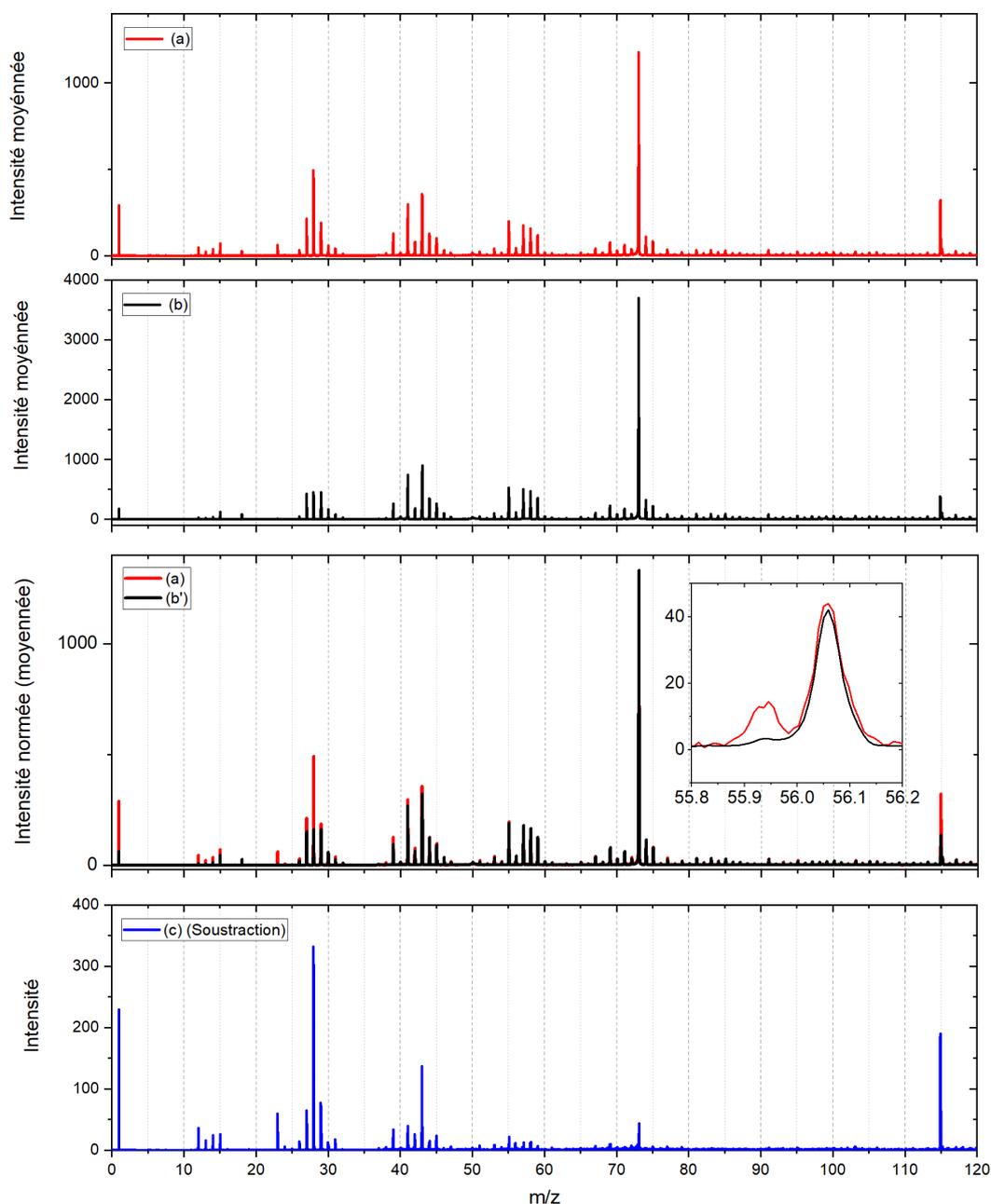


Figure D.16 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Lenz (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Modou

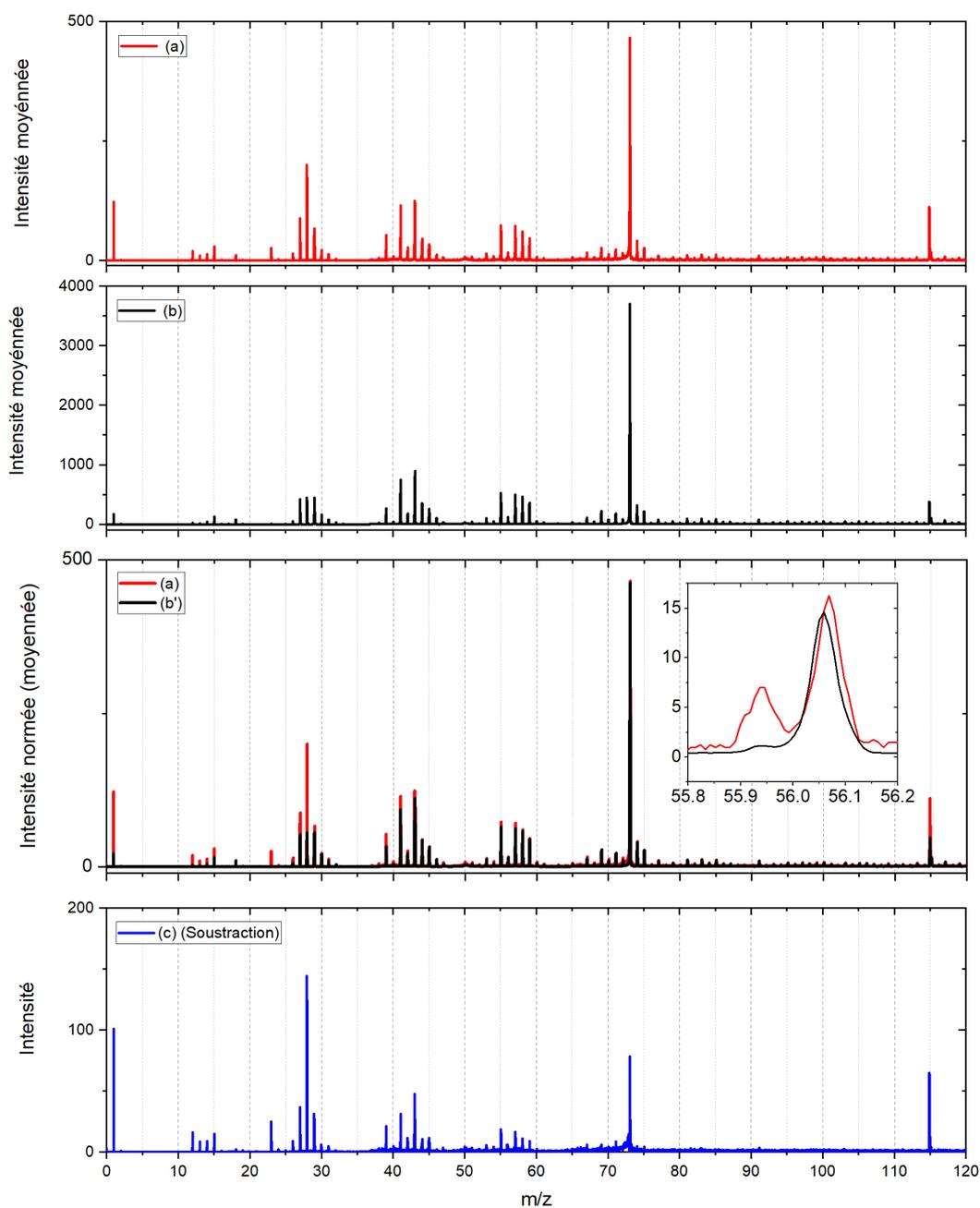


Figure D.17 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Modou (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{\text{norm}}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Silivia

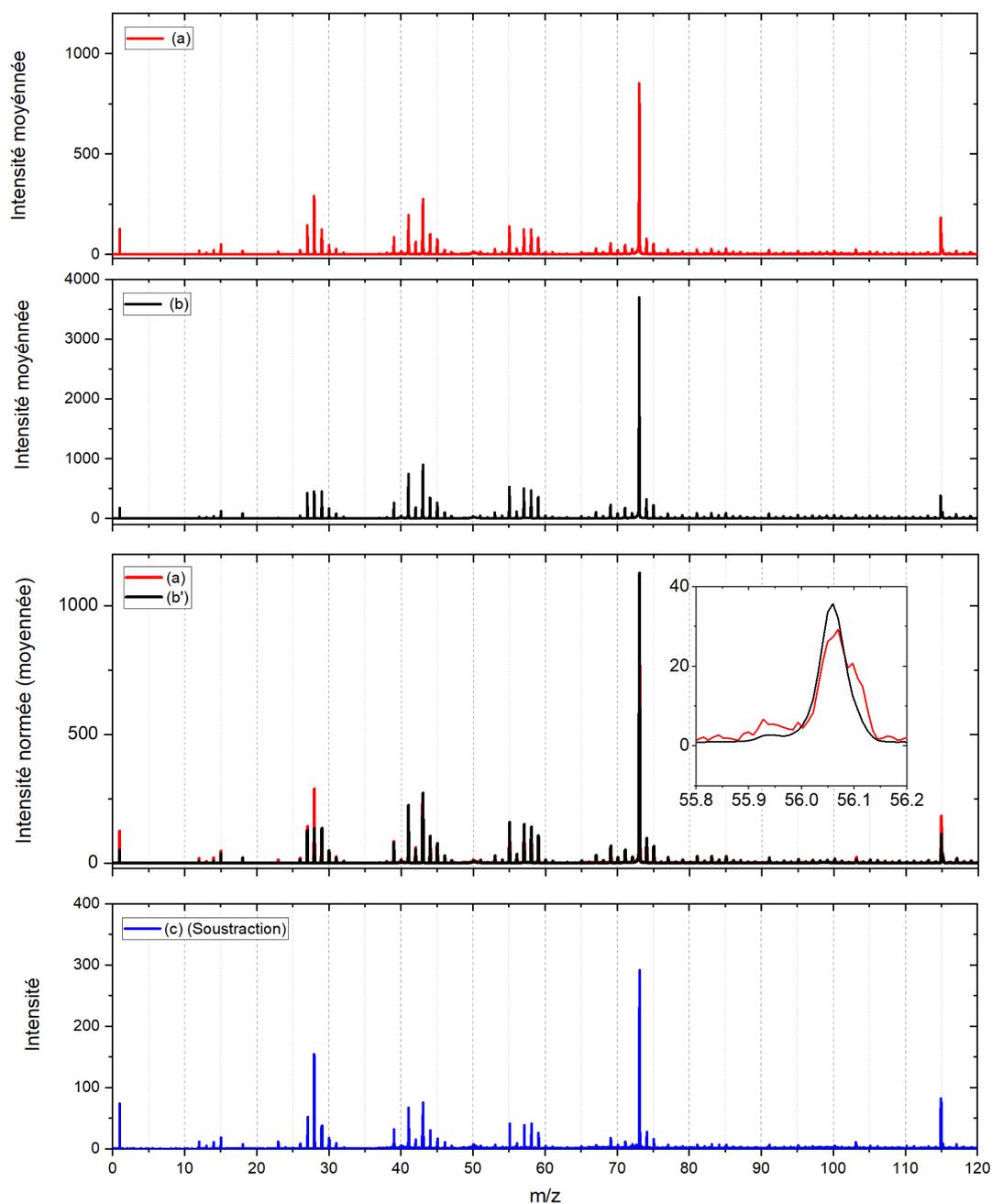


Figure D.18 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Silivia (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Stavro

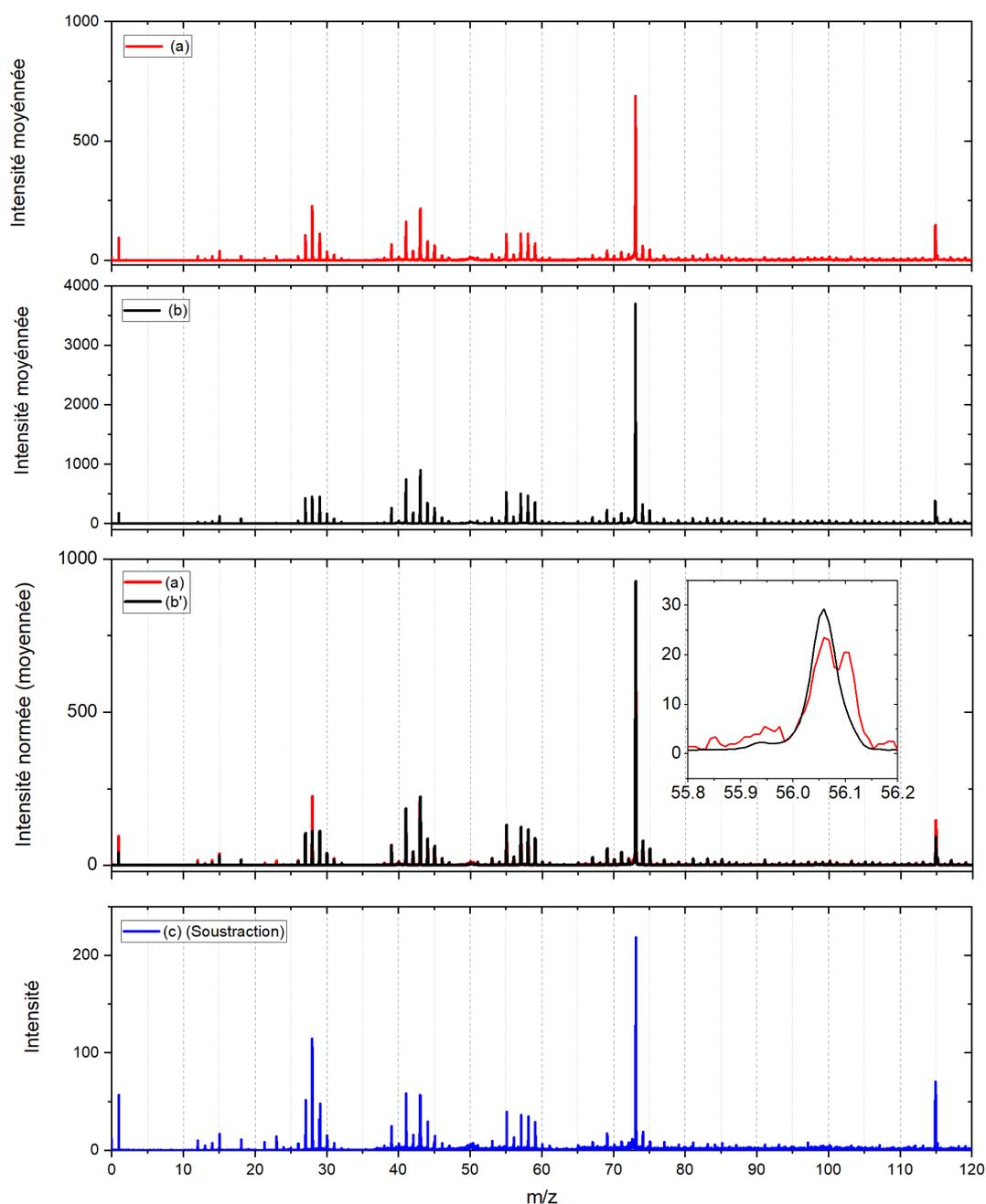


Figure D.19 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Stavro (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b) au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Alcide

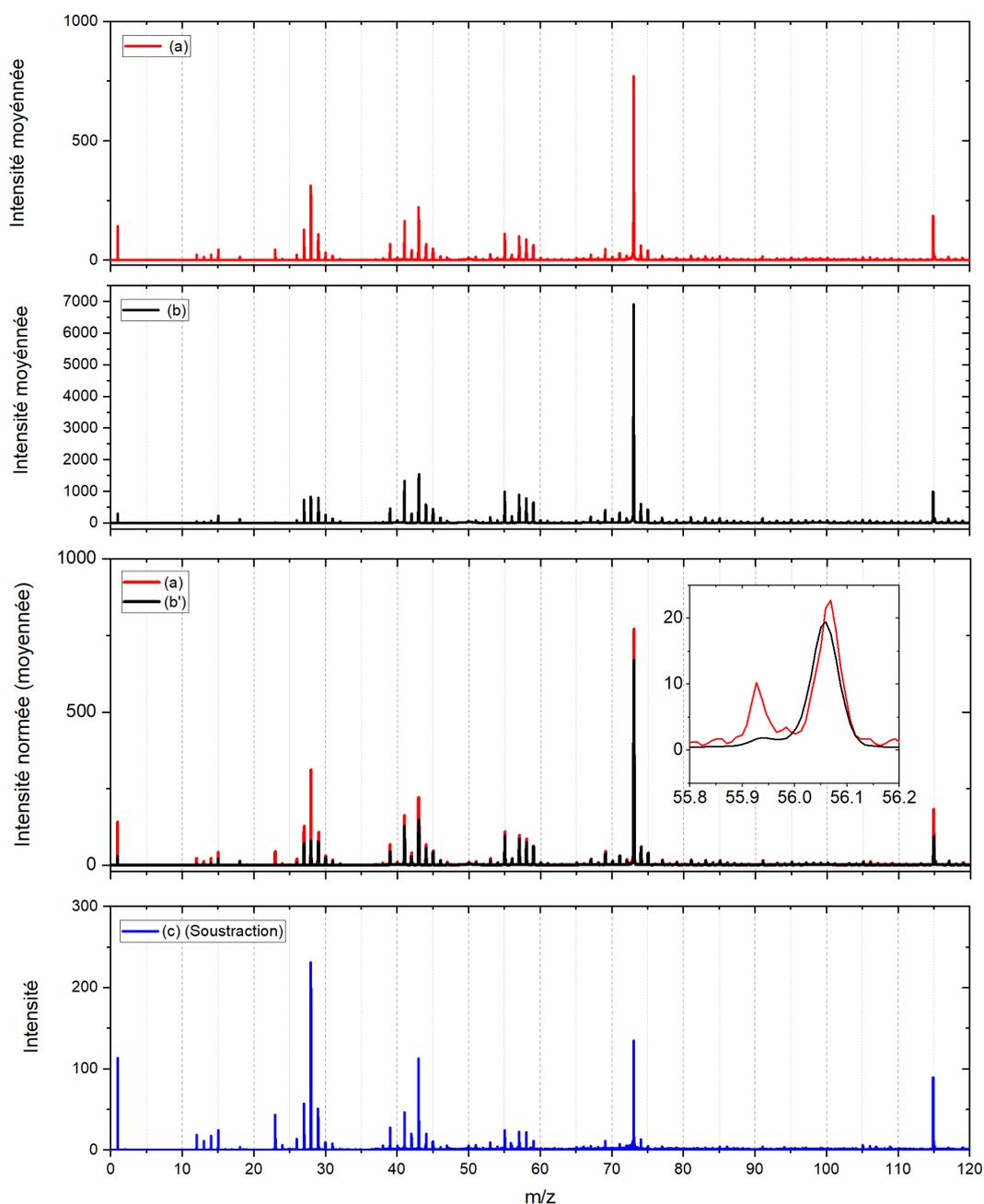


Figure D.20 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Alcide (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b) au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Arlette

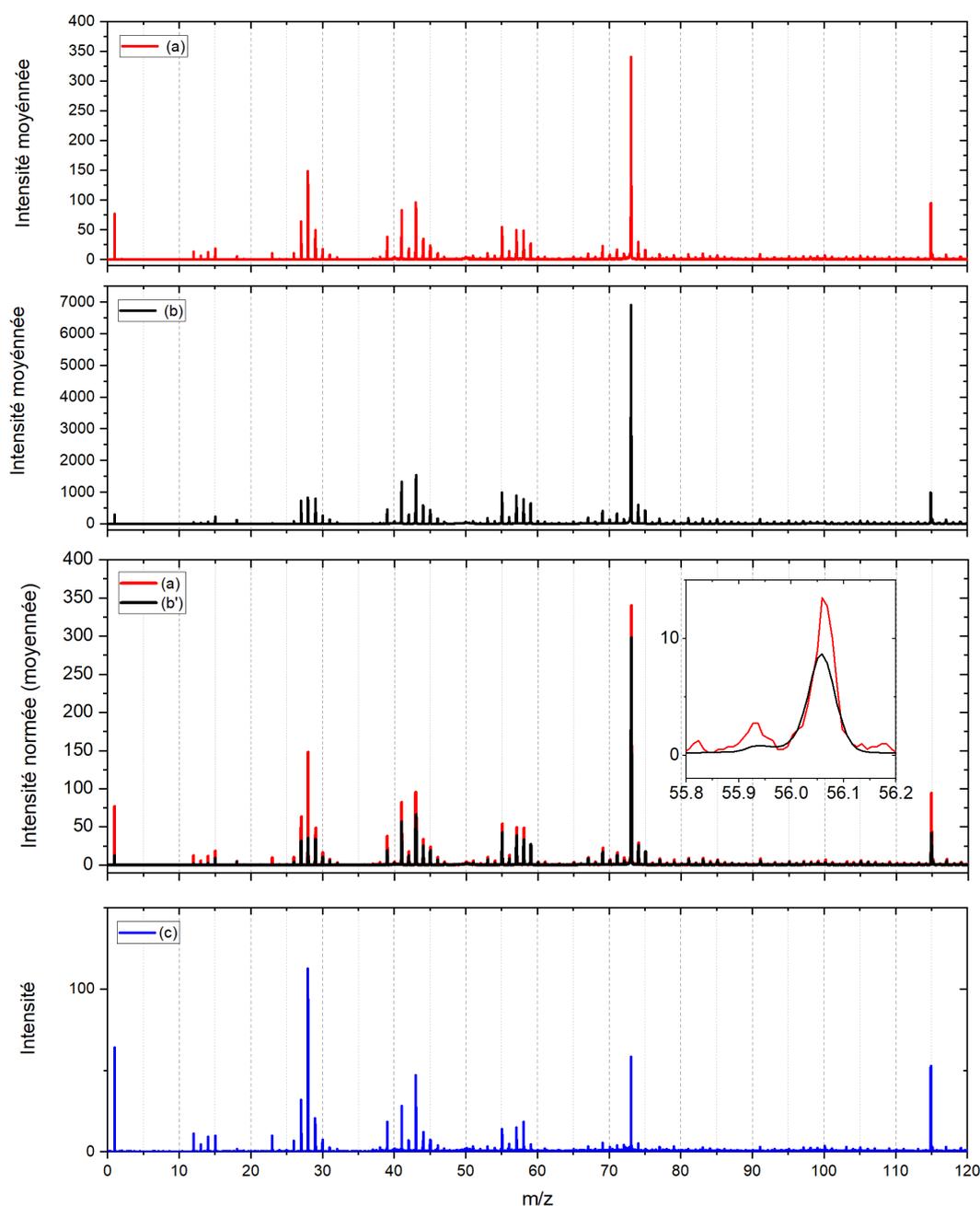


Figure D.21 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Arlette (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b) au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Birgit

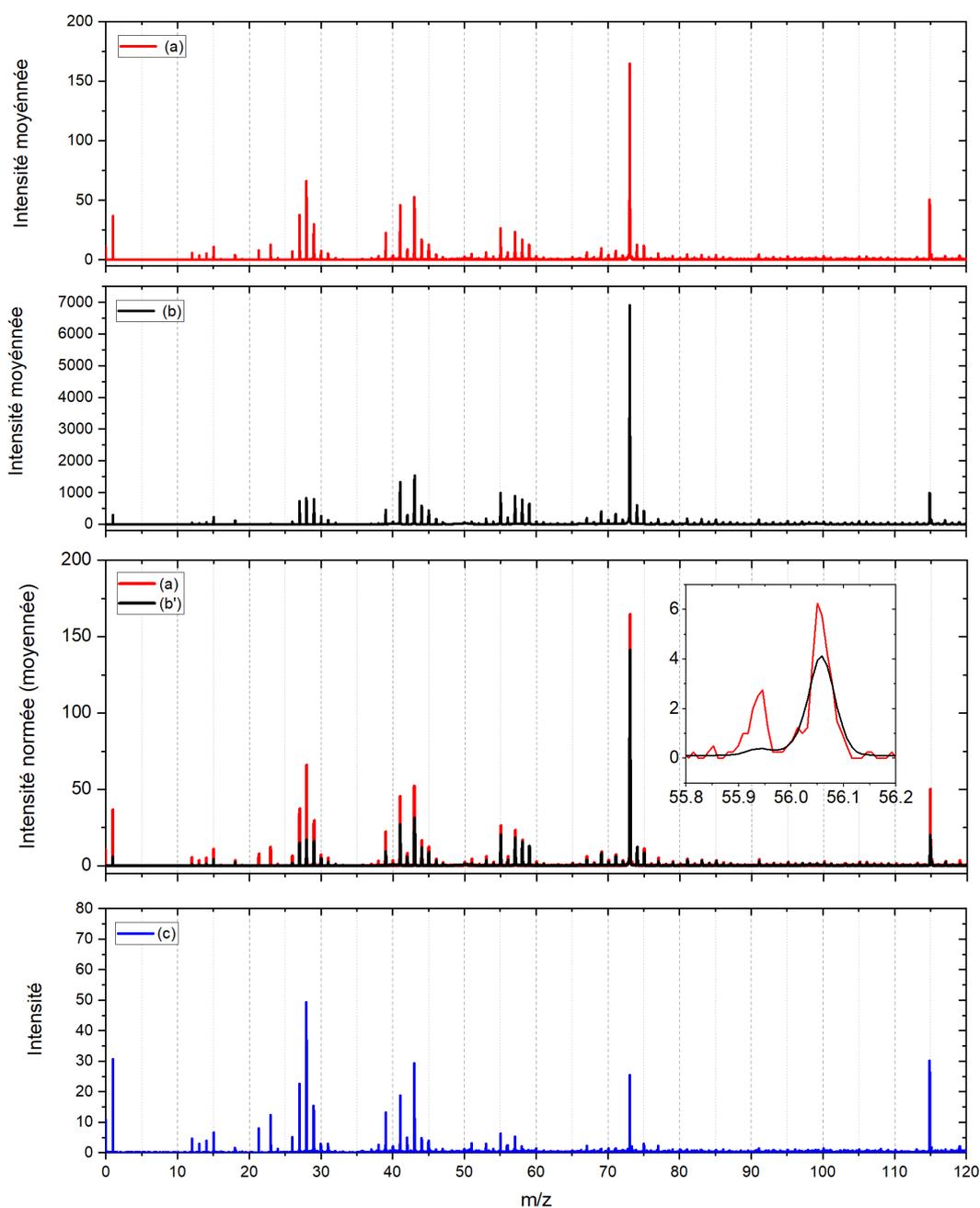


Figure D.22 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Birgit (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Falco

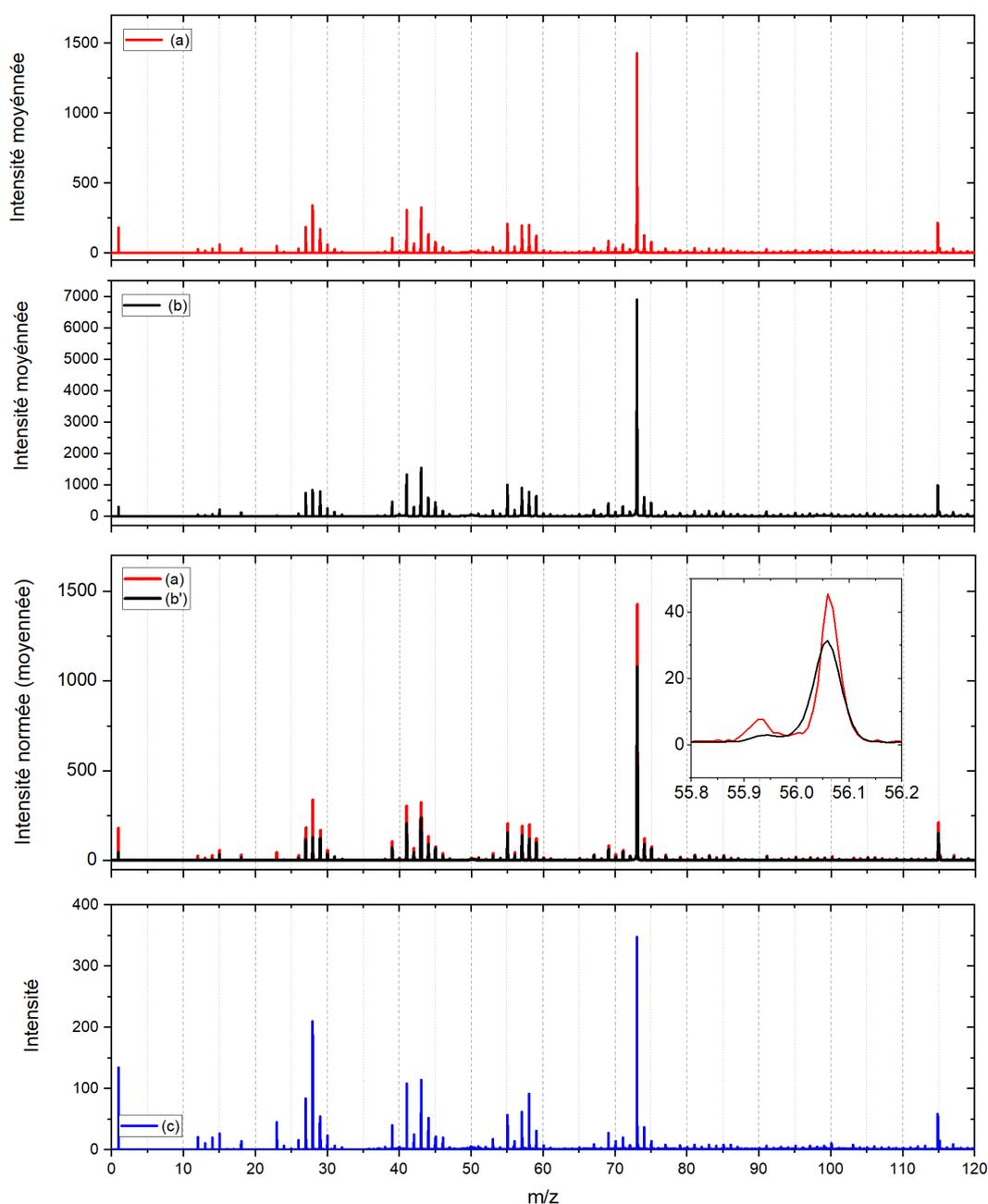


Figure D.23 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Falco (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b) au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Fred

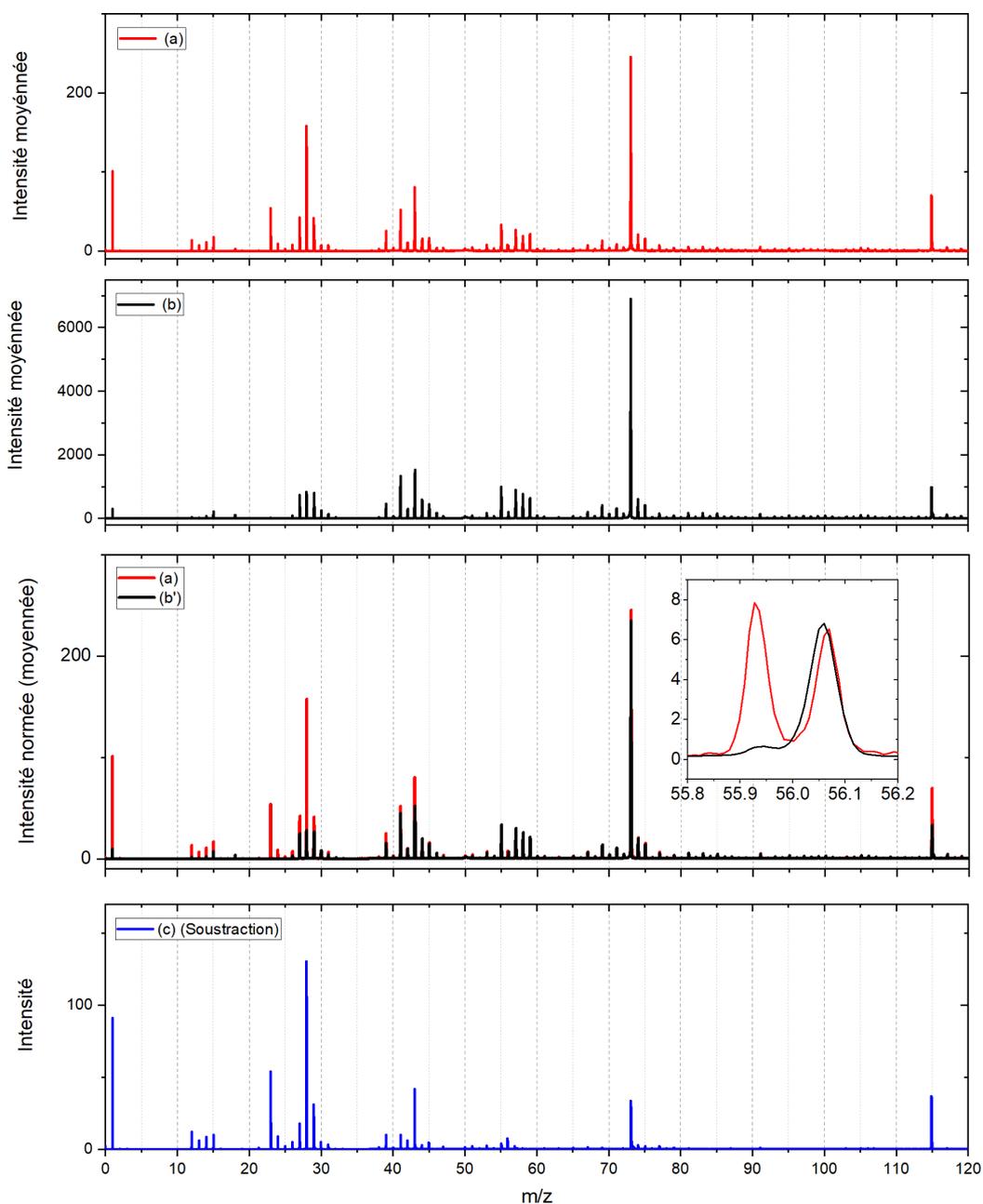


Figure D.24 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Fred (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Hartmut

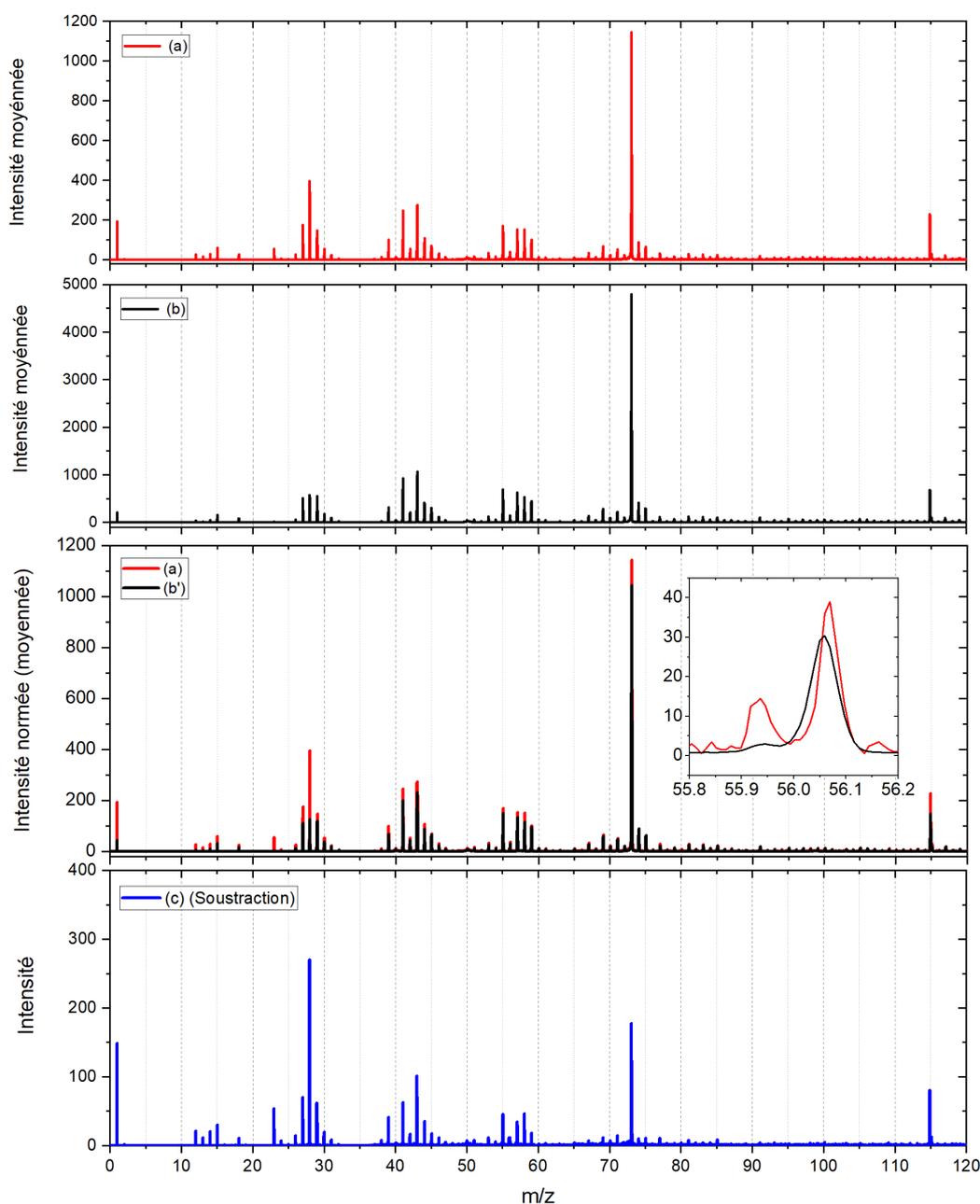


Figure D.25 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Hartmut (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Hector

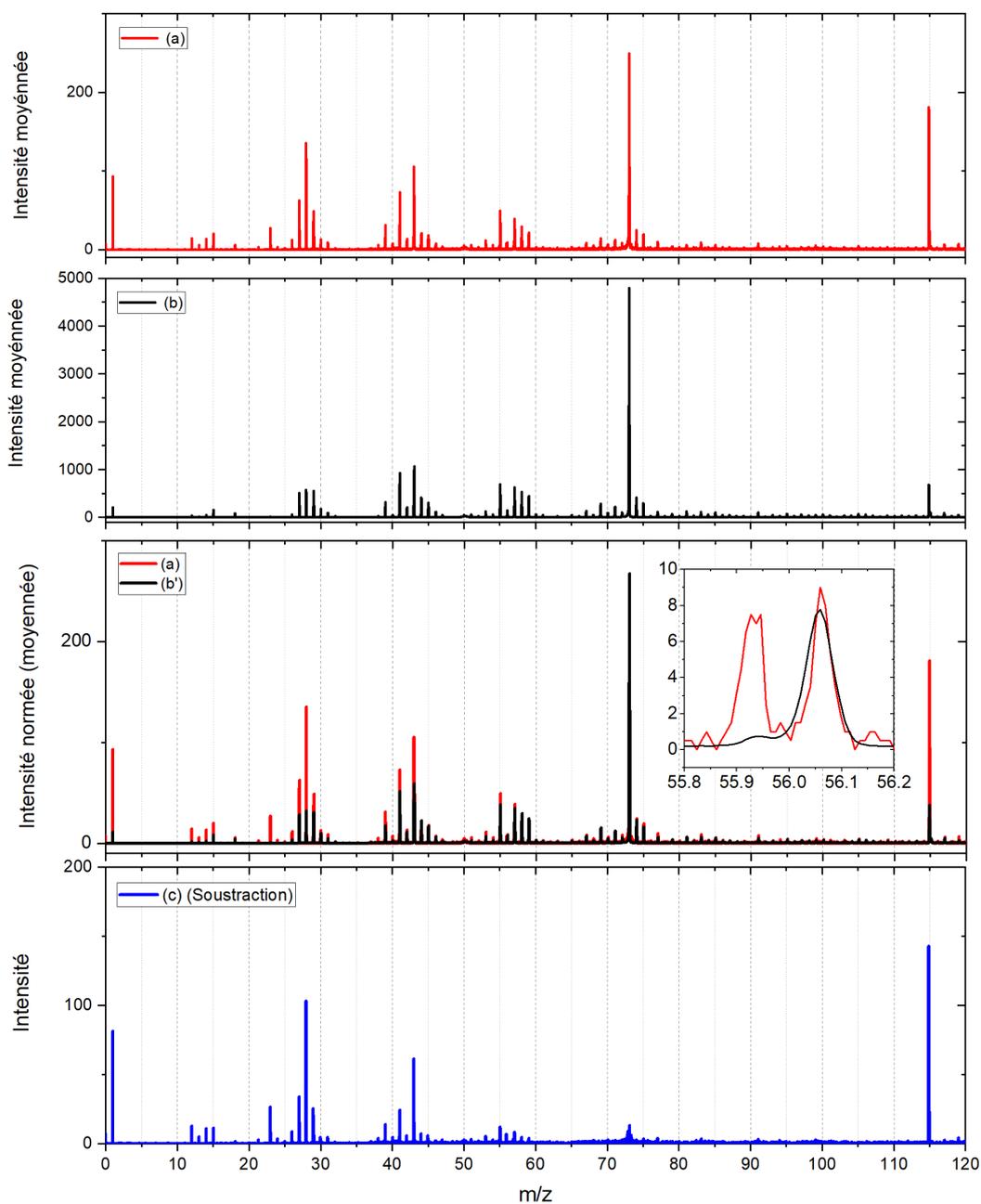


Figure D.26 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Hector (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Irene

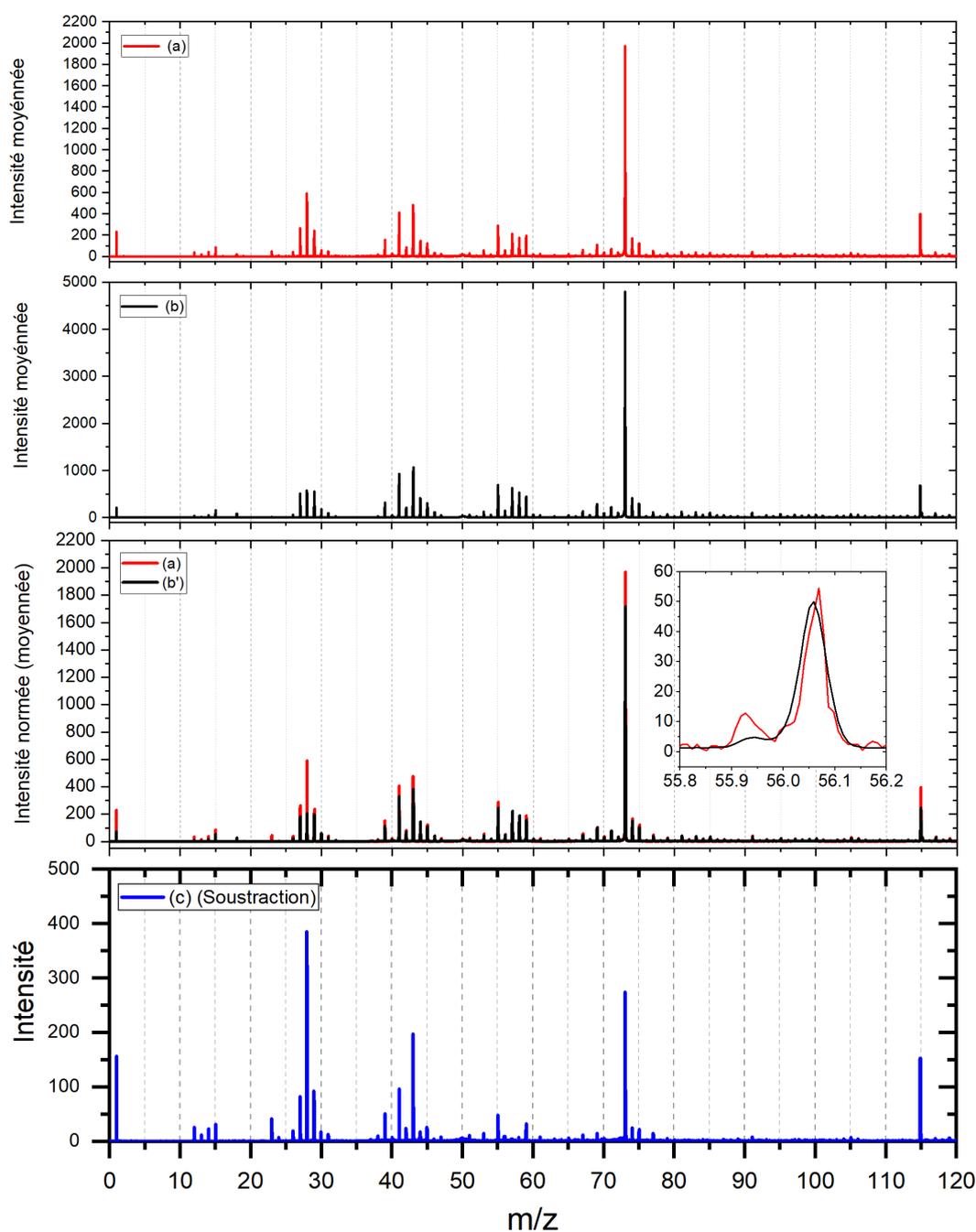


Figure D.27 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Irene (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Isko

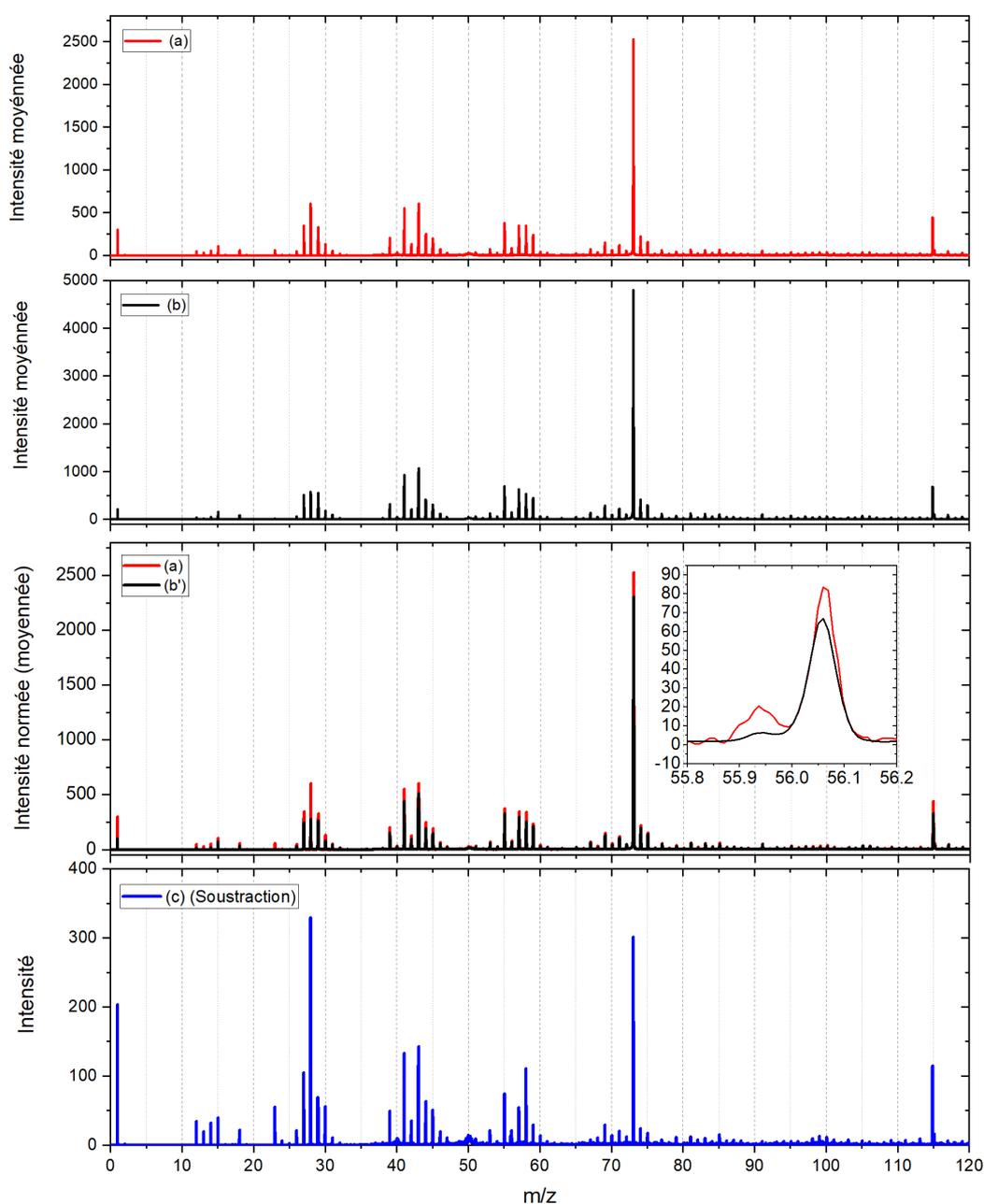


Figure D.28 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Isko (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Jean-Baptiste

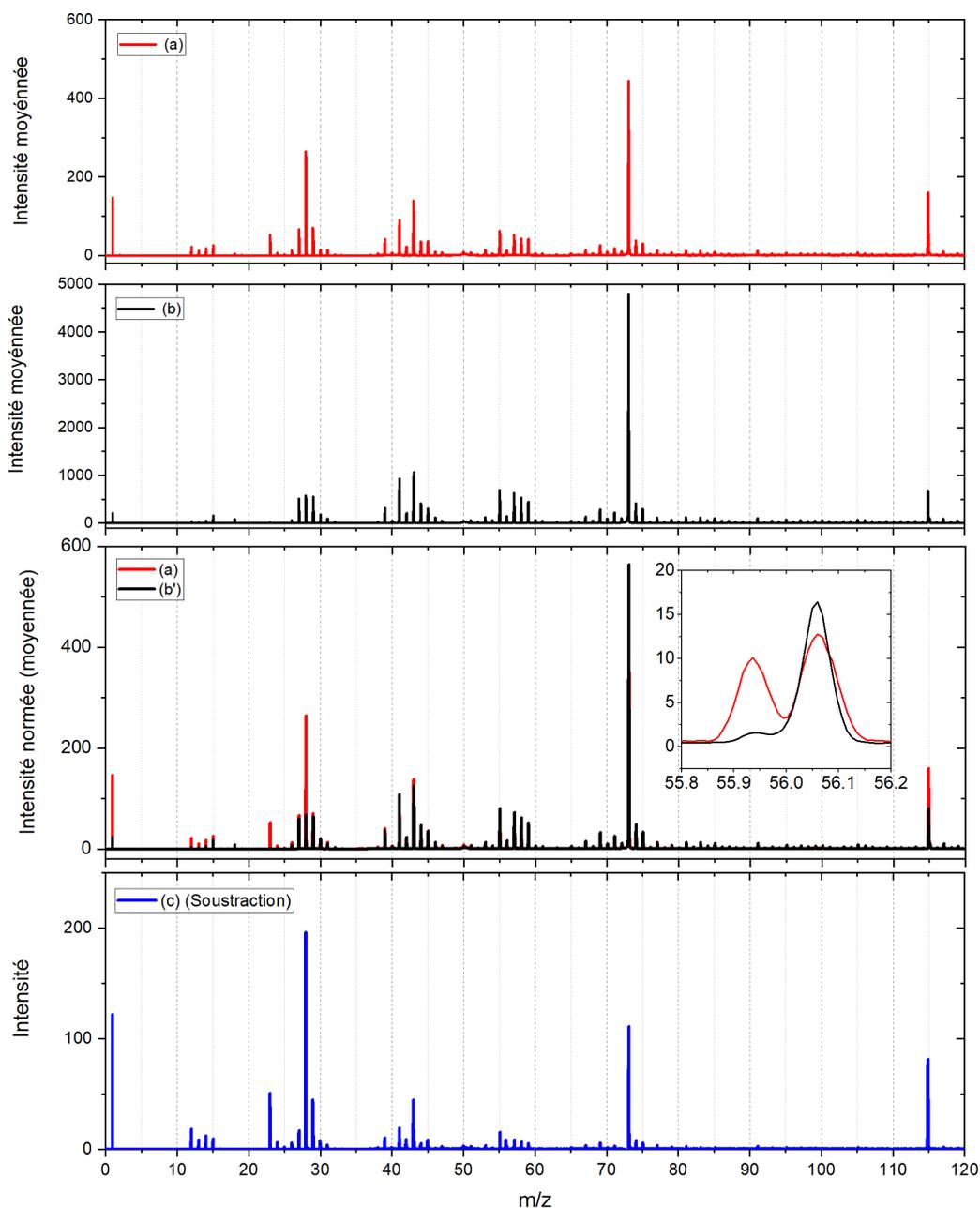


Figure D.29 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Jean-Baptiste (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Jessica

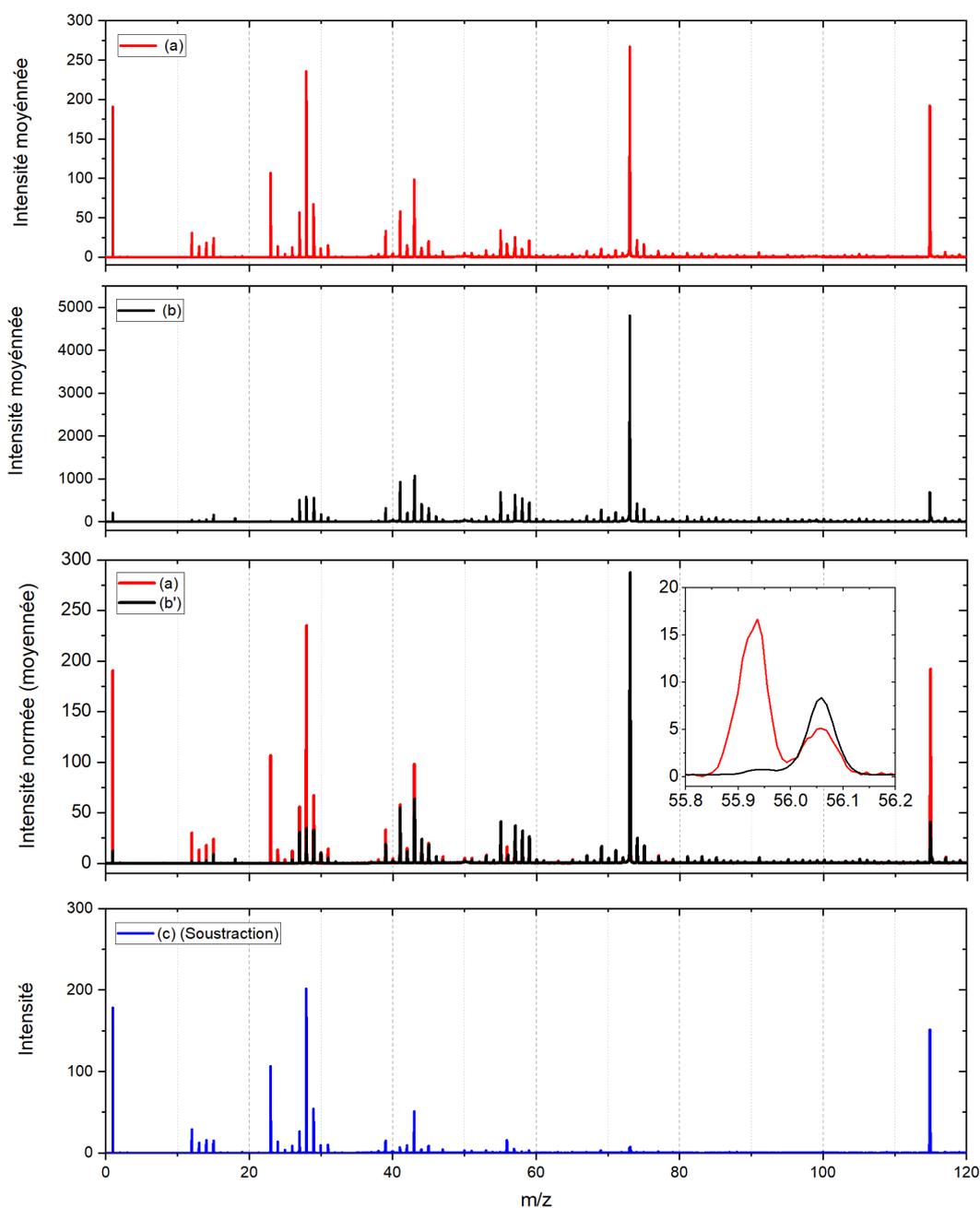


Figure D.30 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Jessica (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Kirsi

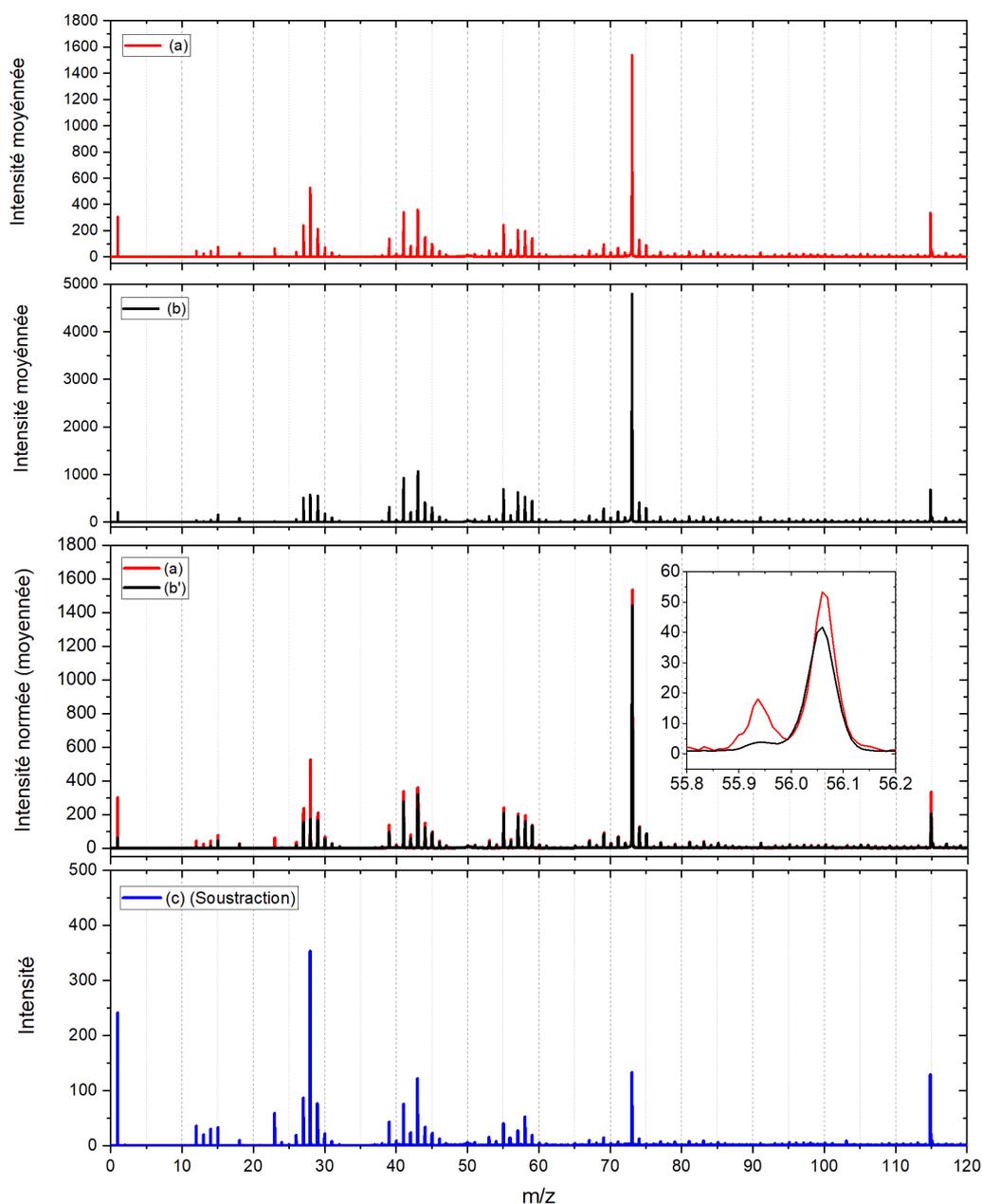


Figure D.31 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Kirsi (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Laurent

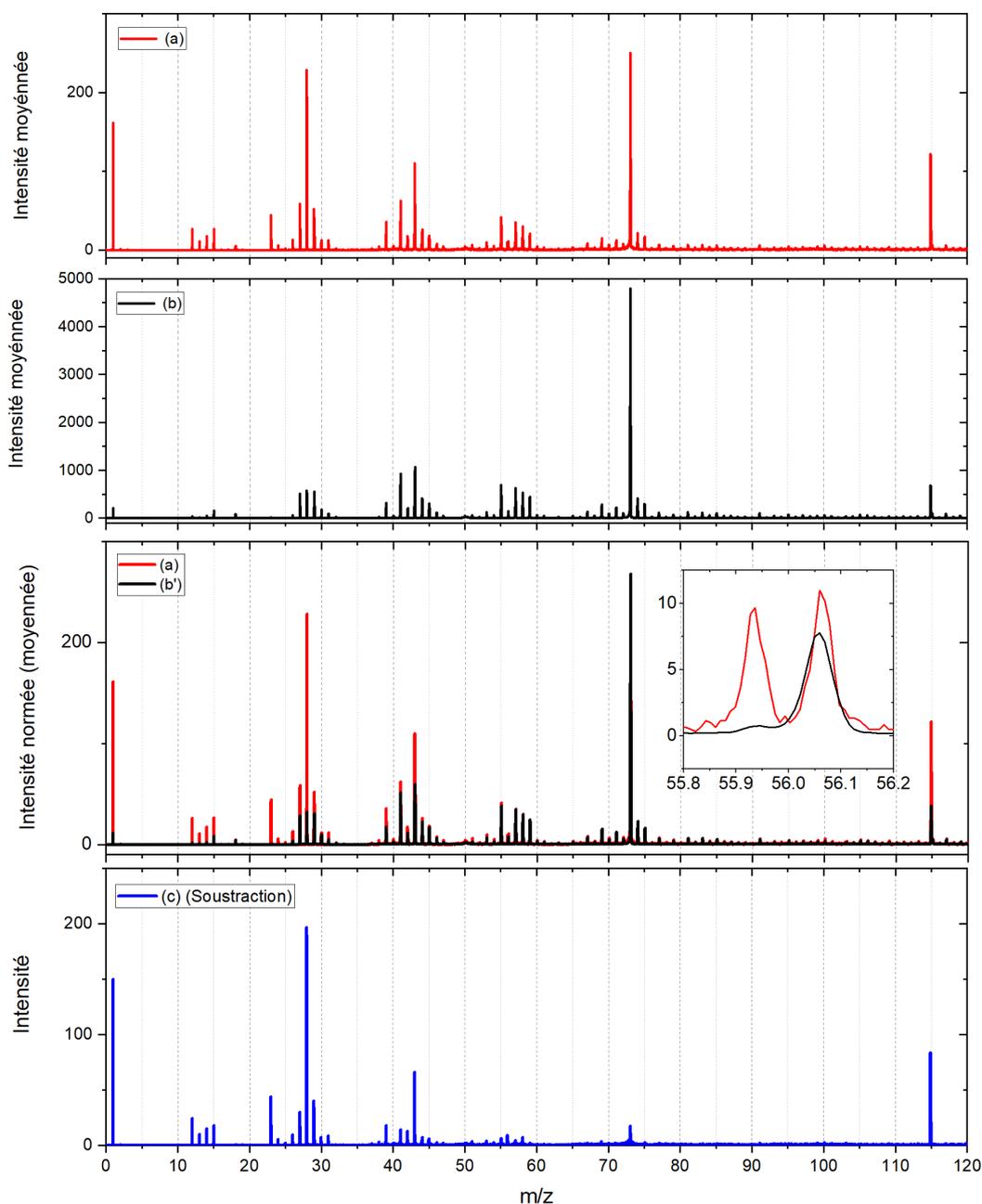


Figure D.32 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Laurent (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Lumi

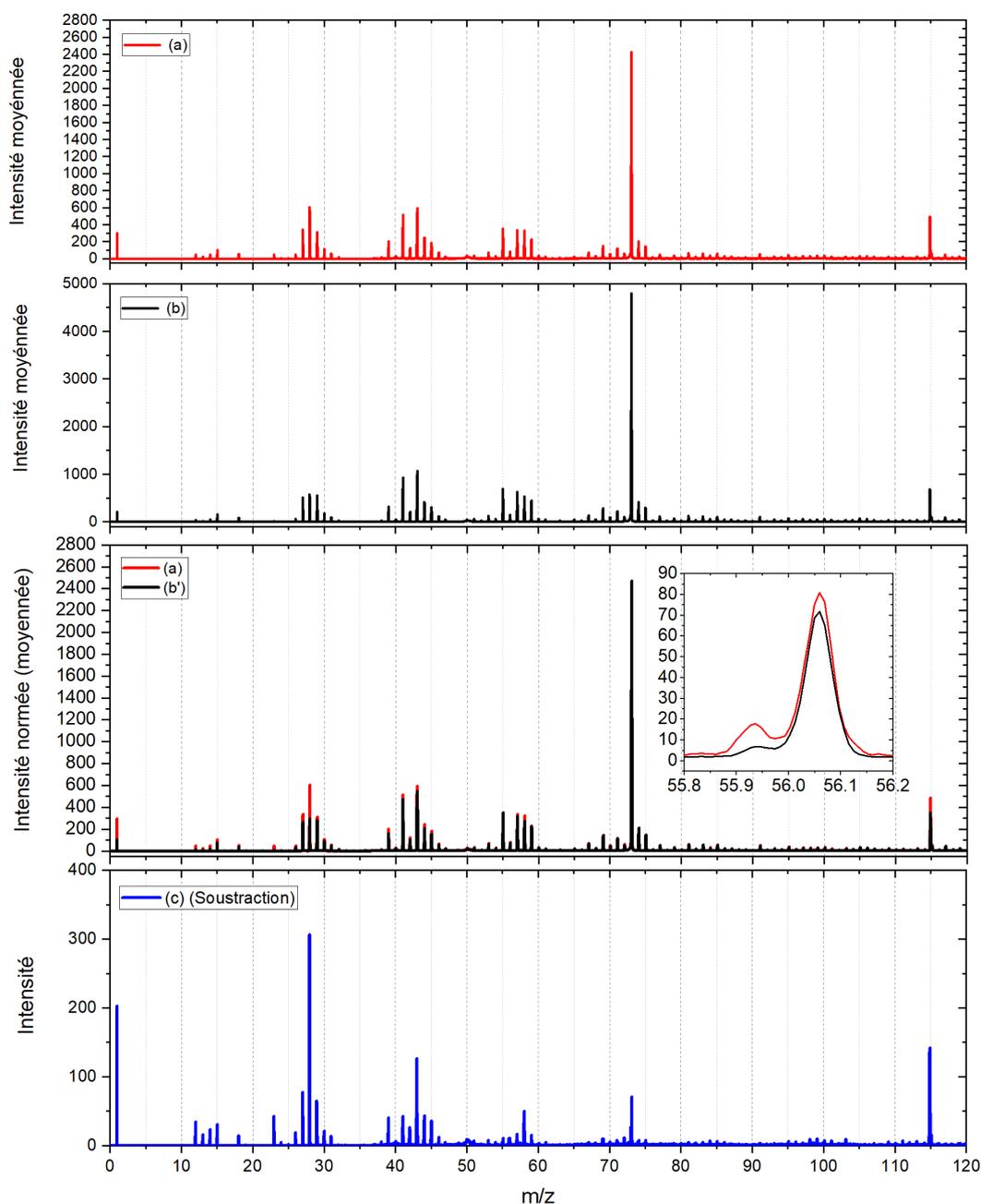


Figure D.33 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Lumi (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Regine

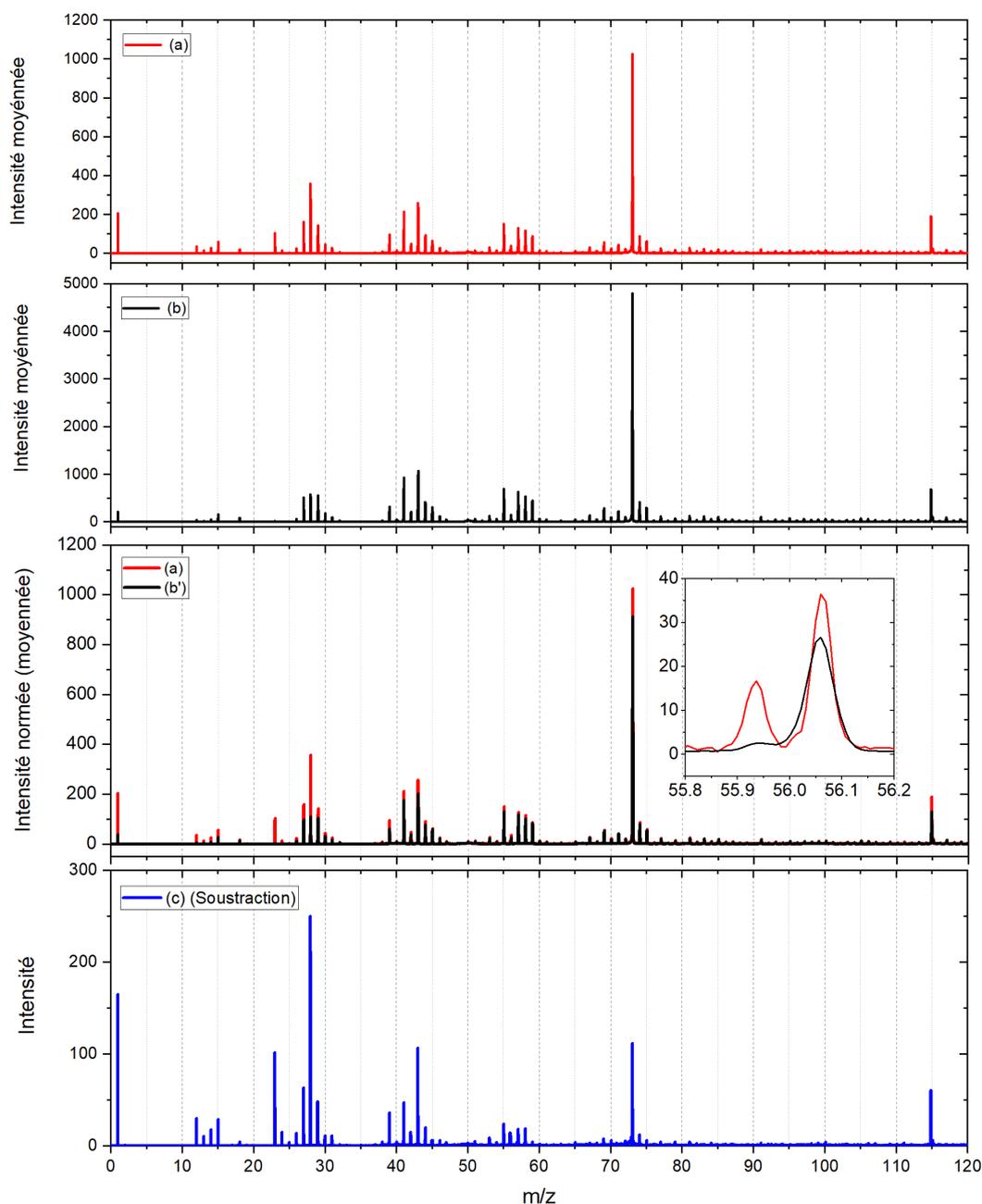


Figure D.34 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Regine (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Roy

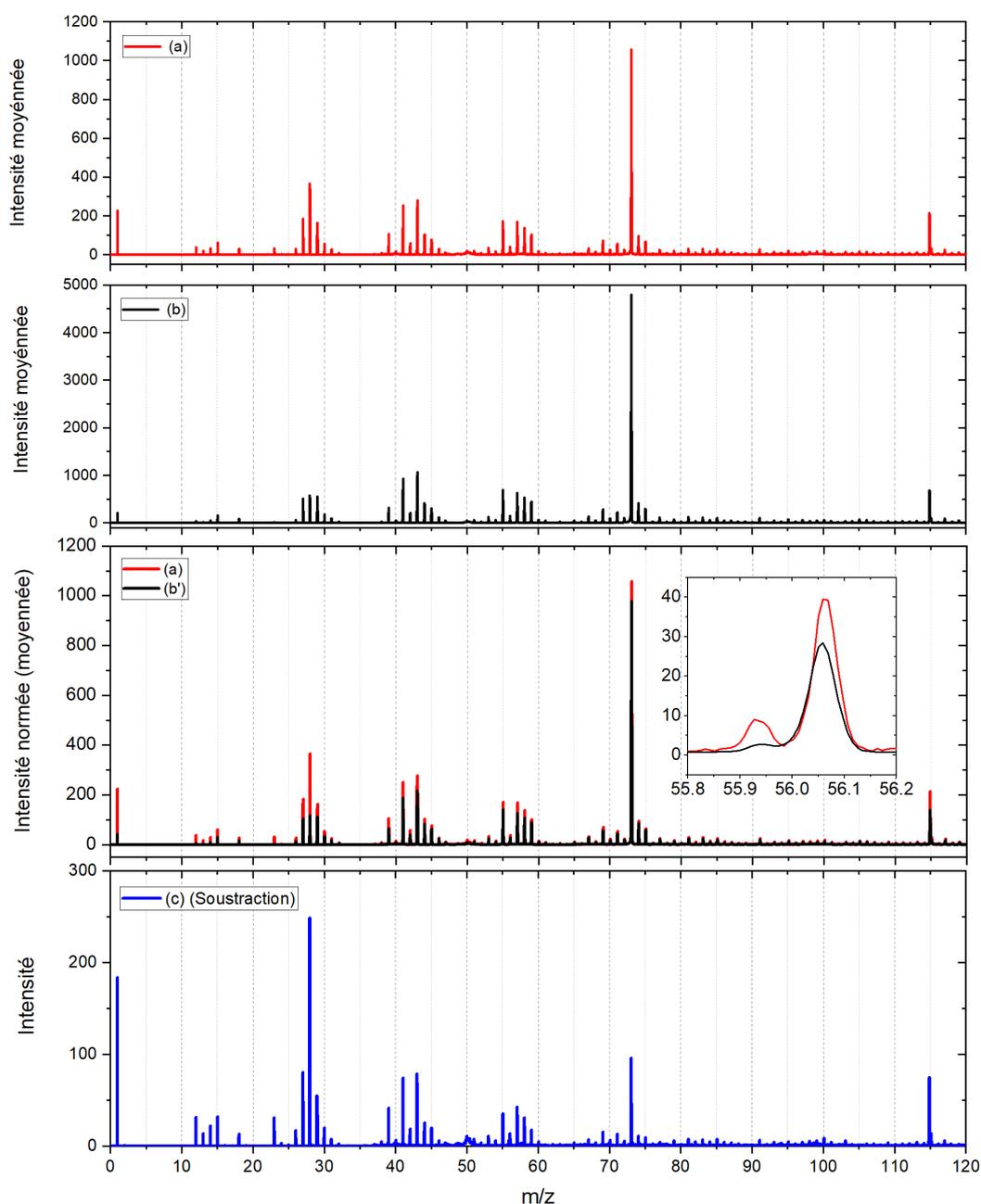


Figure D.35 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Roy (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Seffi

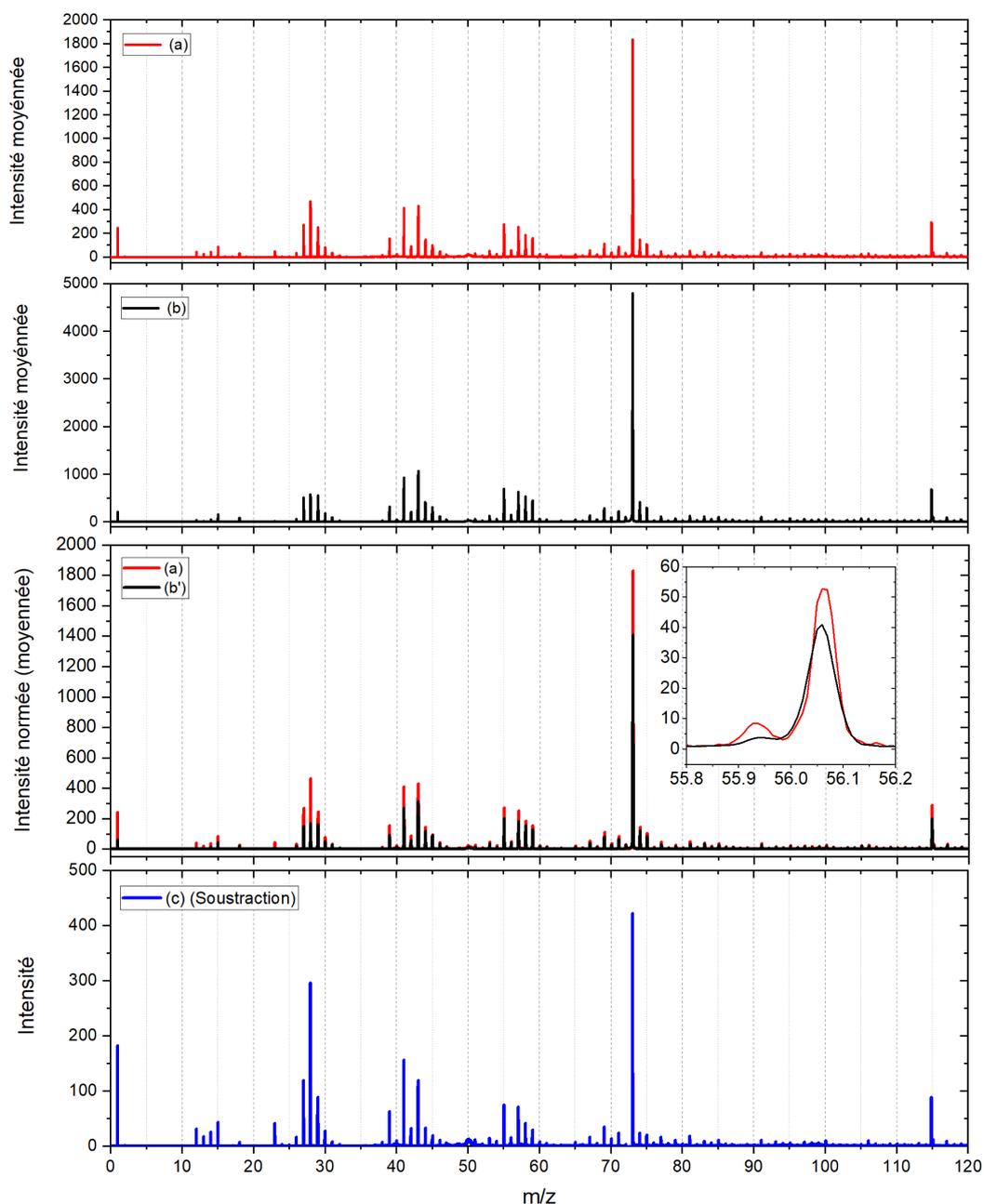


Figure D.36 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Seffi (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{\text{norm}}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Wibke

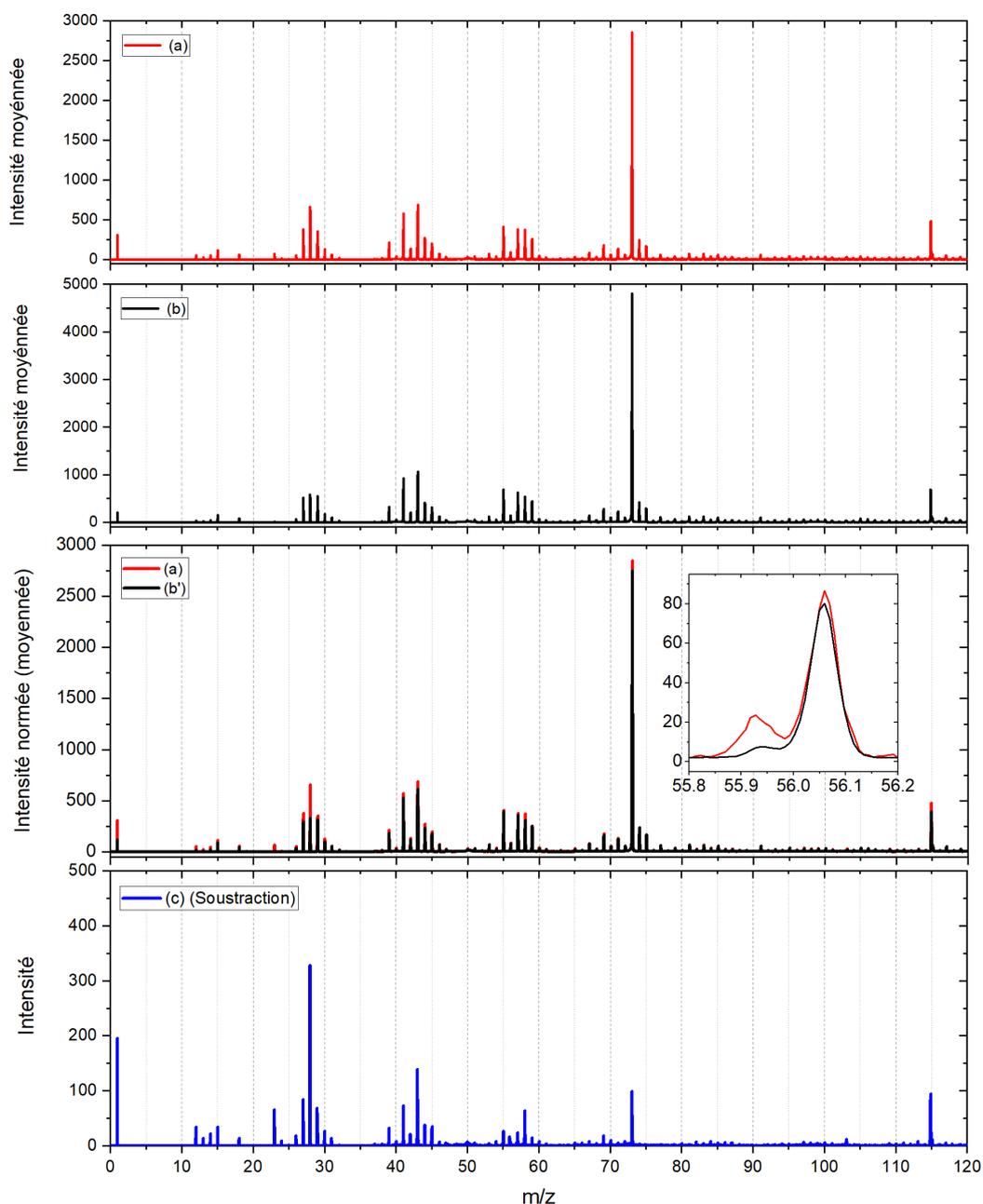


Figure D.37 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Wibke (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Zhong Yi

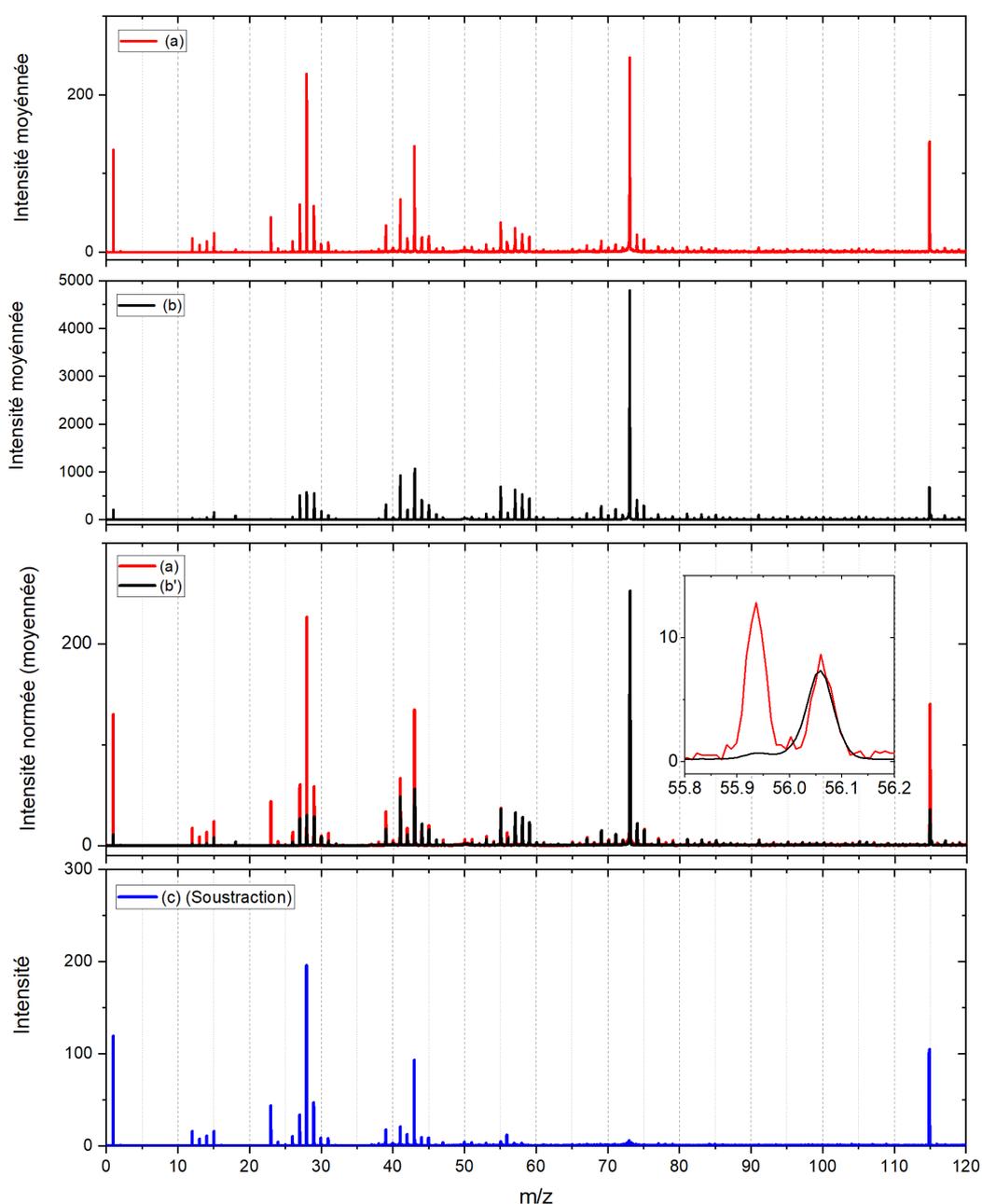


Figure D.38 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Zhong Yi (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{\text{norm}}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Claudia

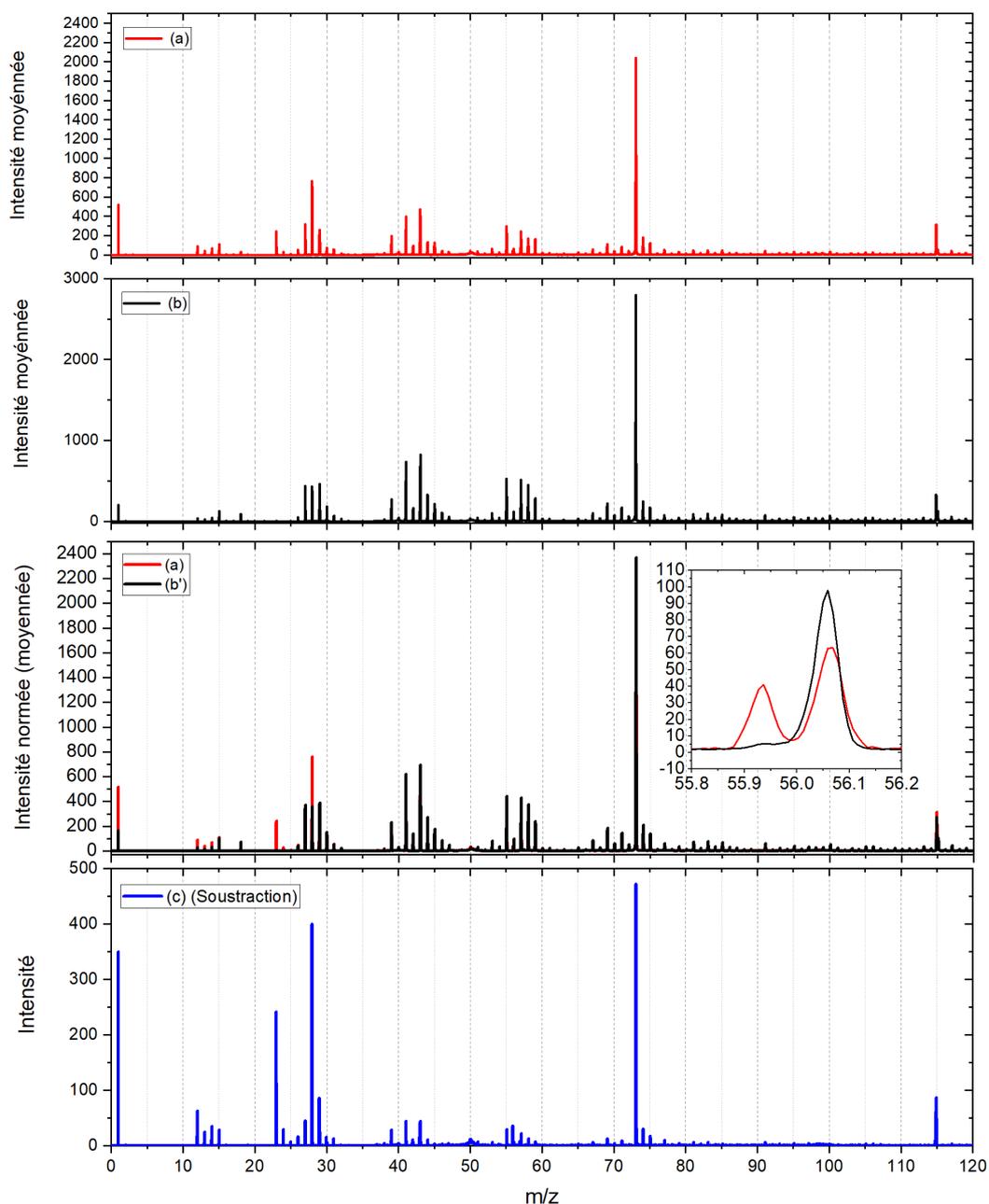


Figure D.39 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Claudia (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## David

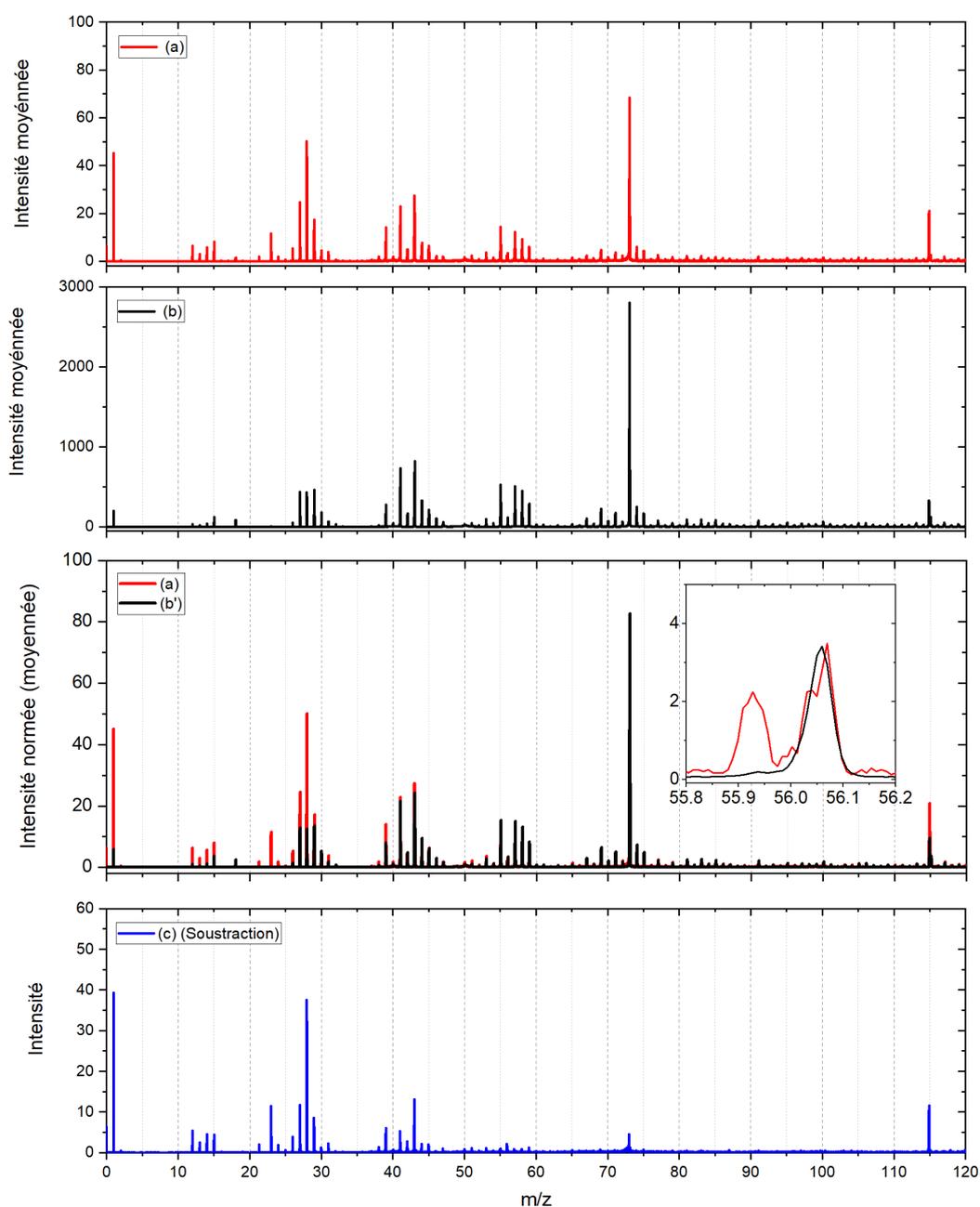


Figure D.40 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse David (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{\text{norm}}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Jakub(2)

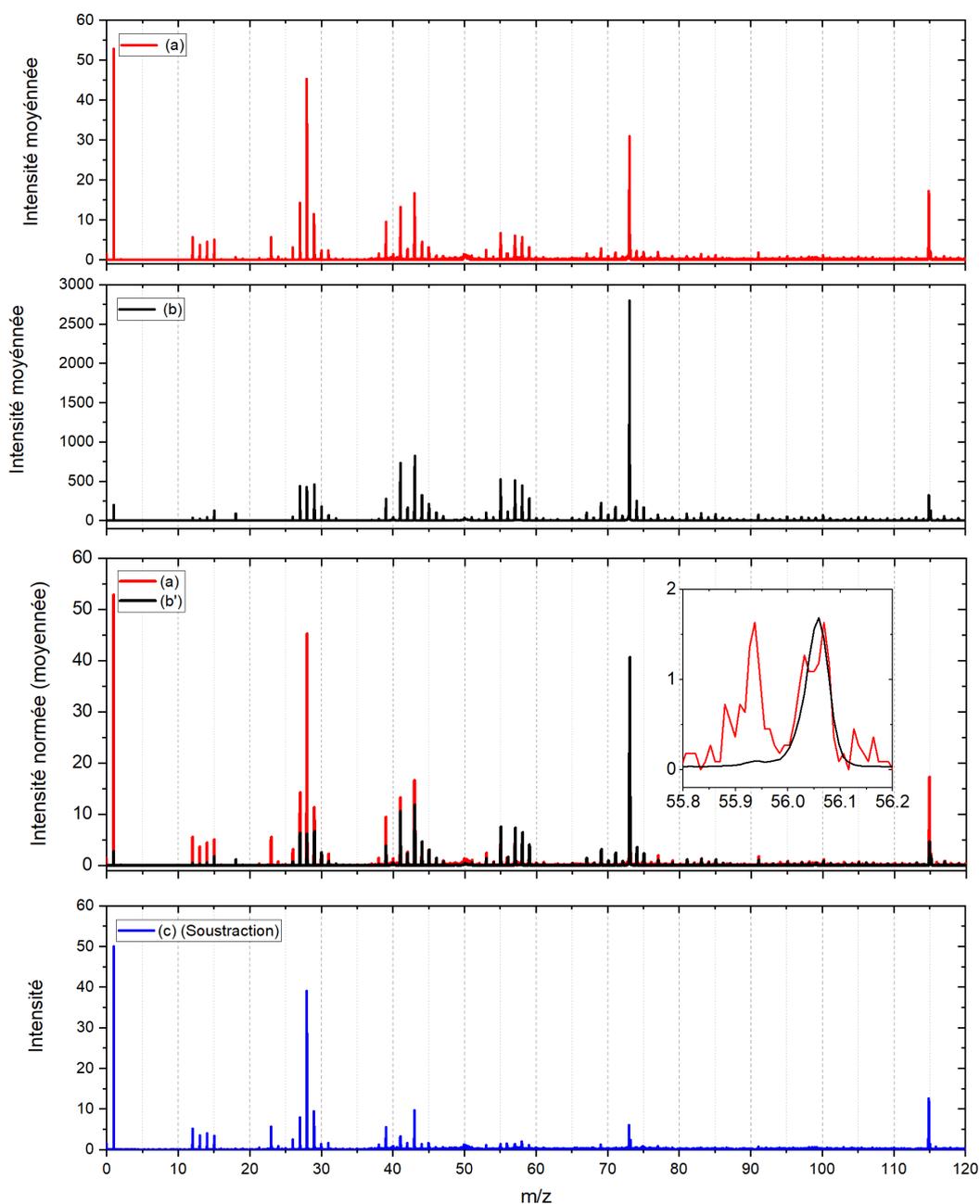


Figure D.41 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Jakub(2) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Kenneth

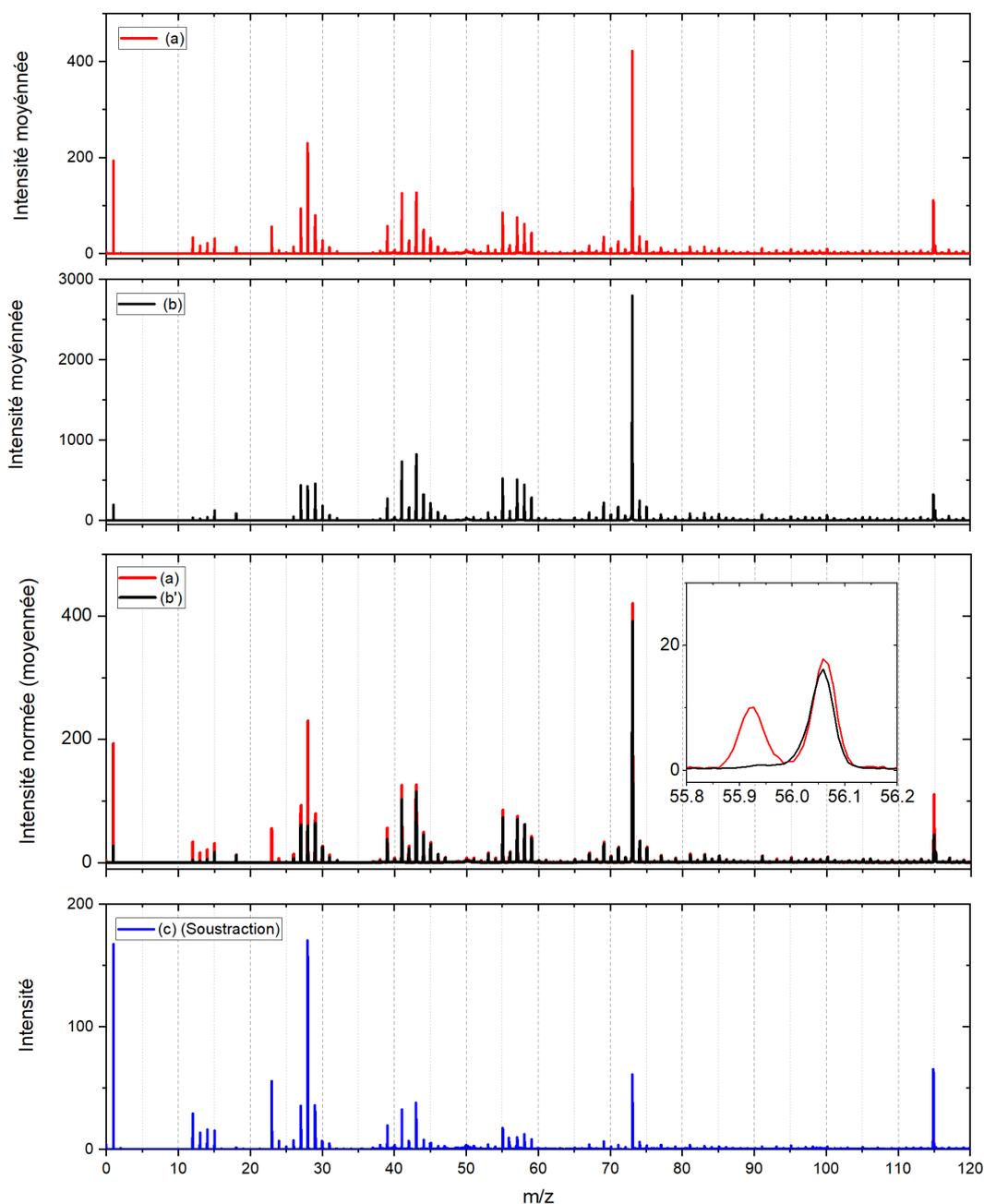


Figure D.42 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Kenneth (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Blat

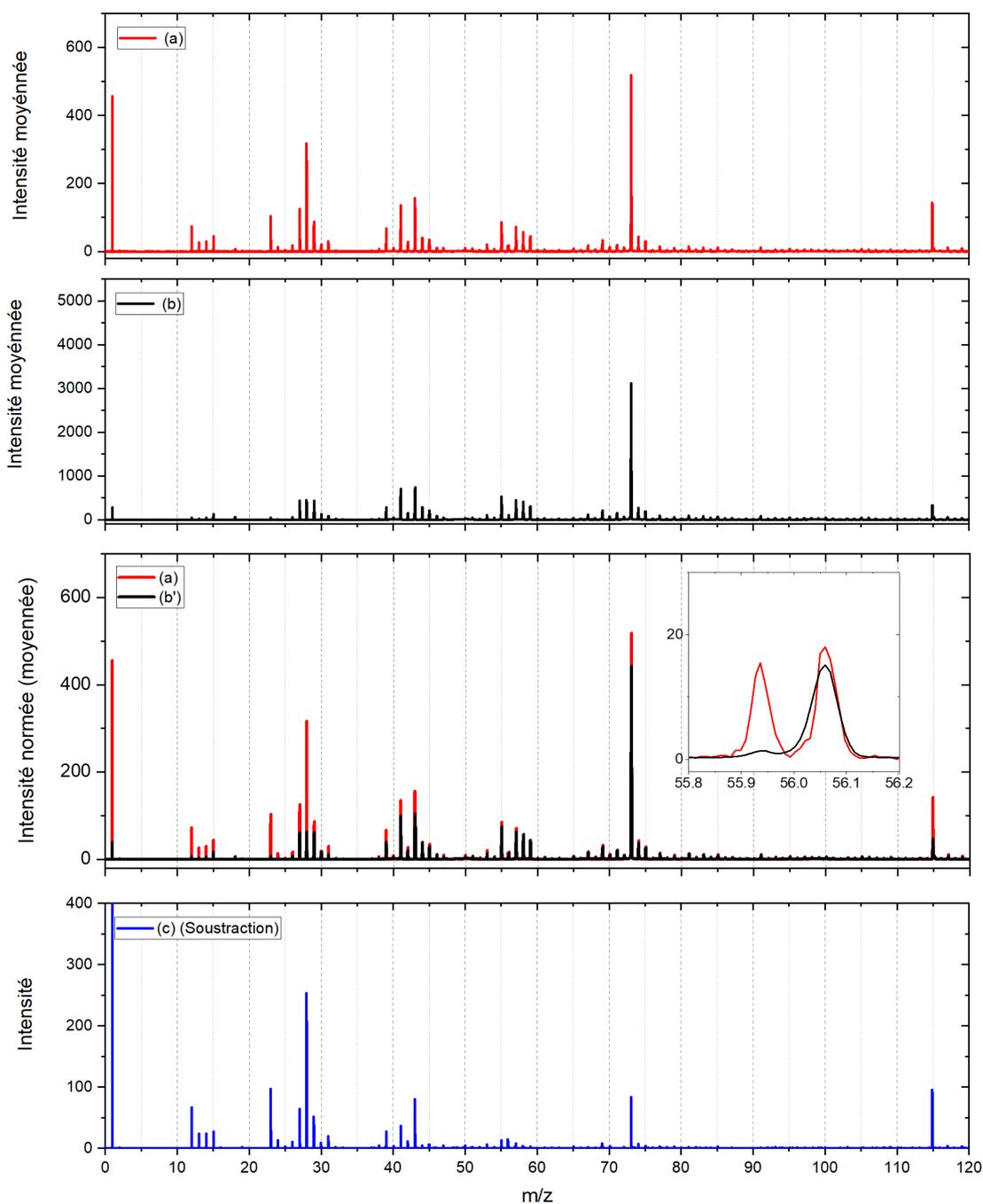


Figure D.43 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Blat (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Bonin

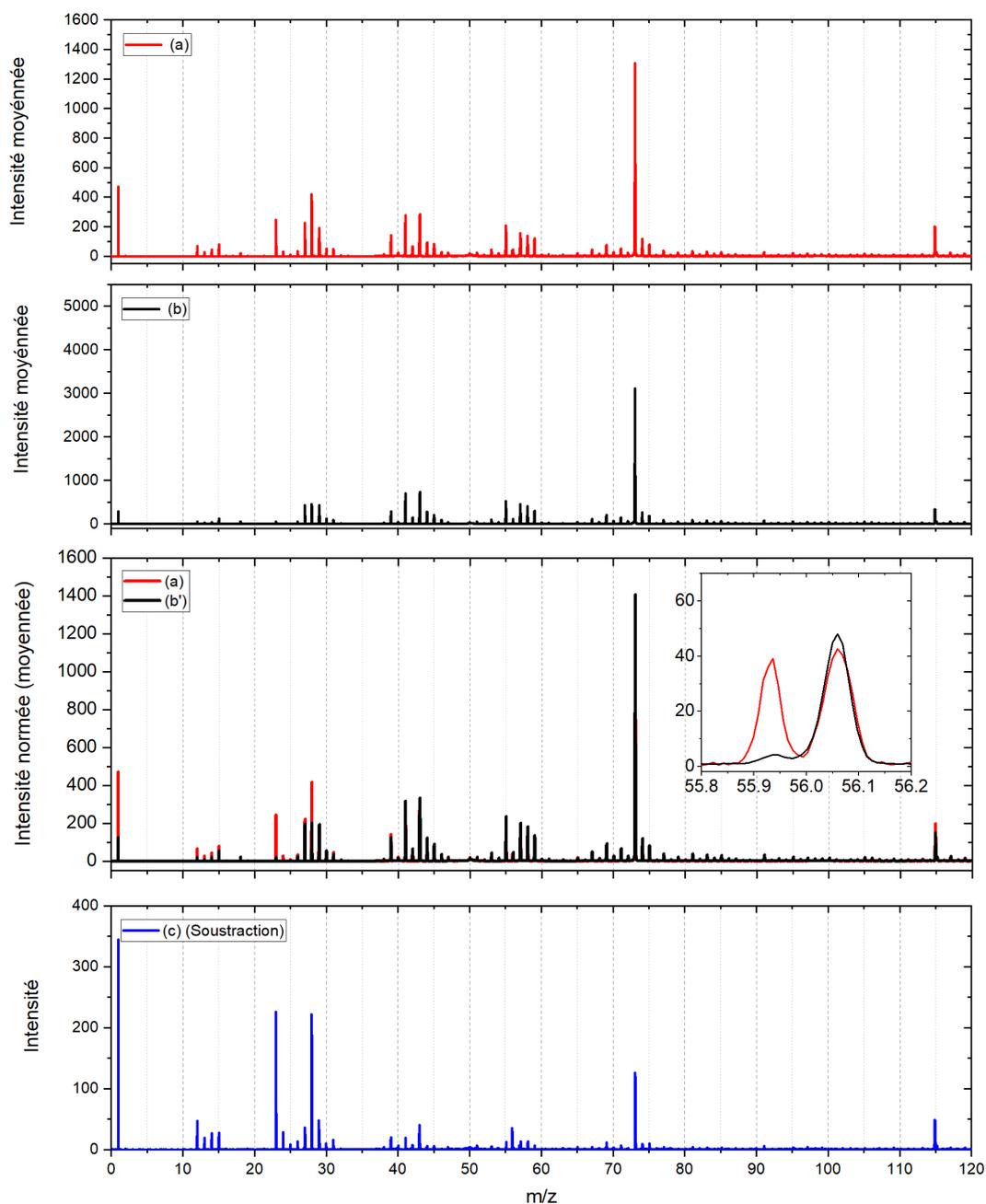


Figure D.44 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Bonin (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Bregan(1)

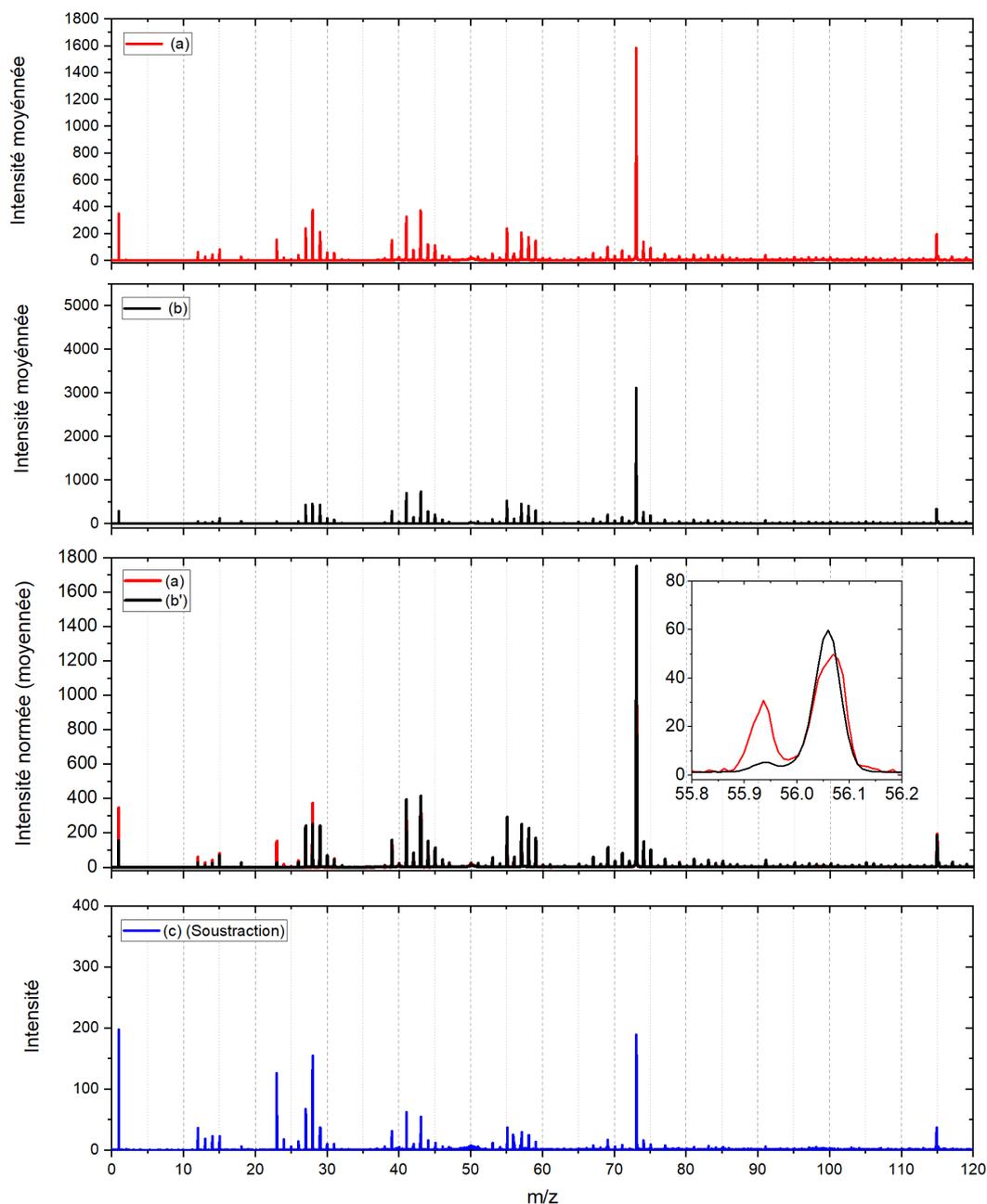


Figure D.45 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Bregan(1) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

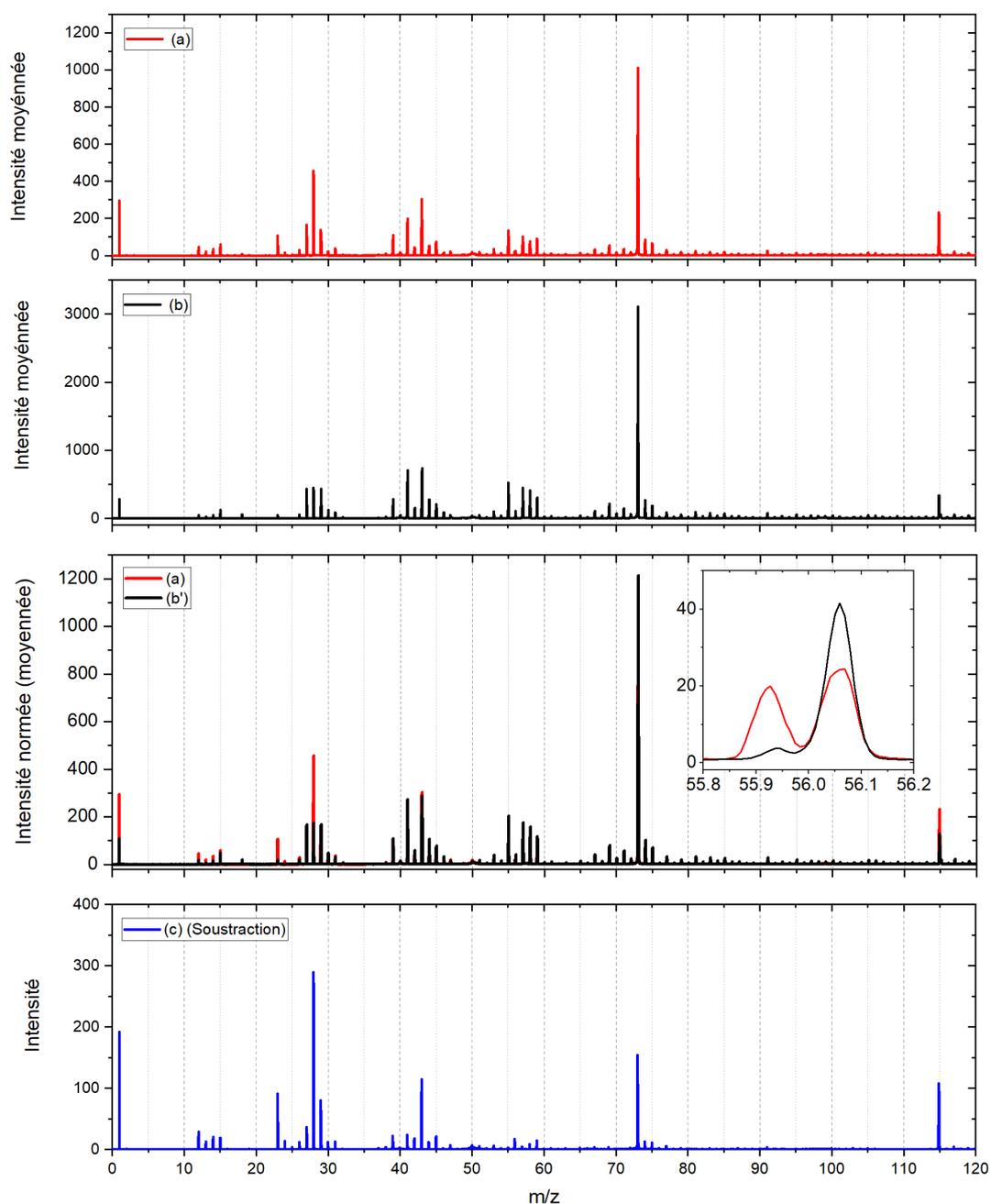
**Bregan(2)**

Figure D.46 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Bregan(2) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

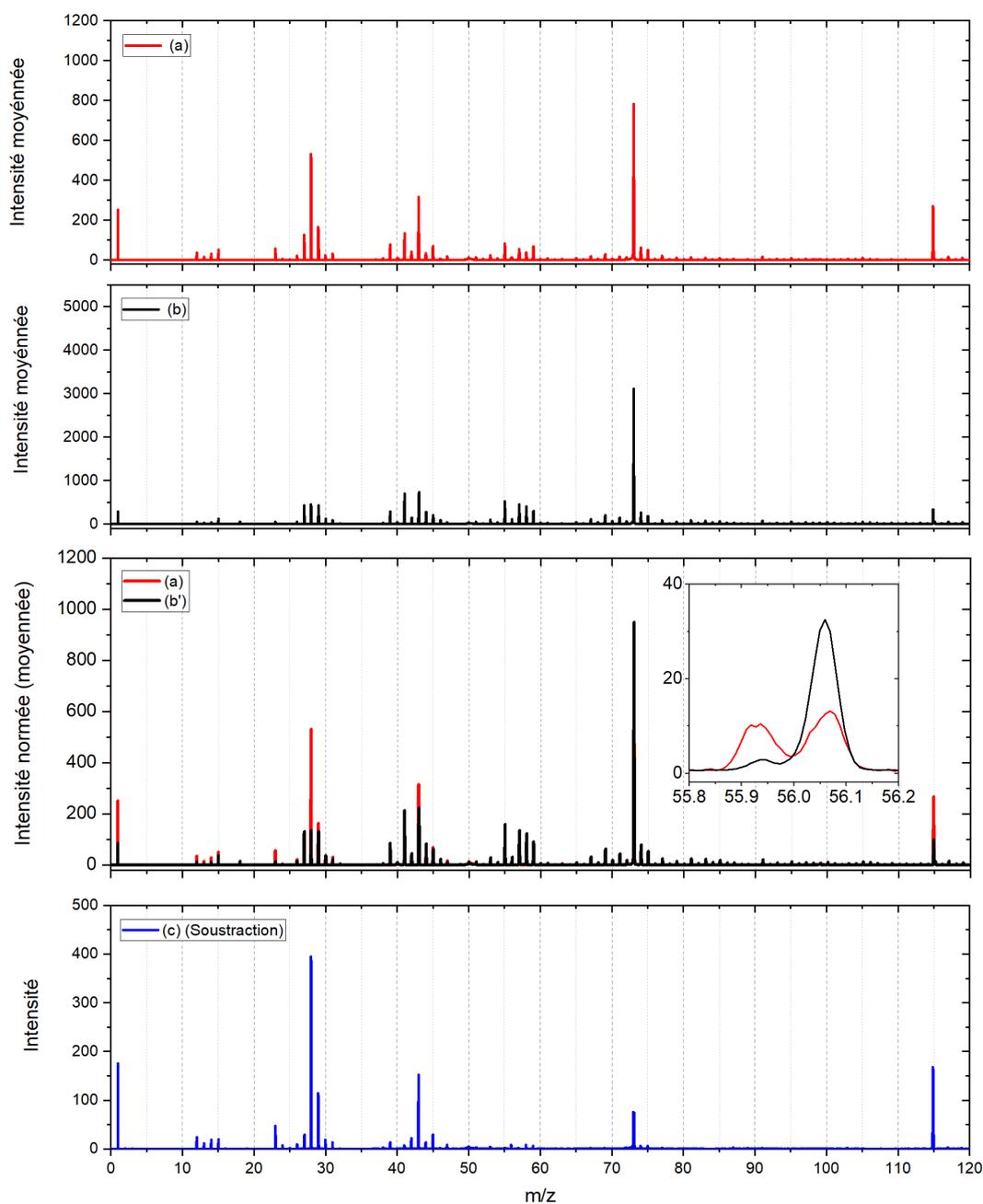
**Bregan(3)**

Figure D.47 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Bregan(3) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présentée la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Dedan

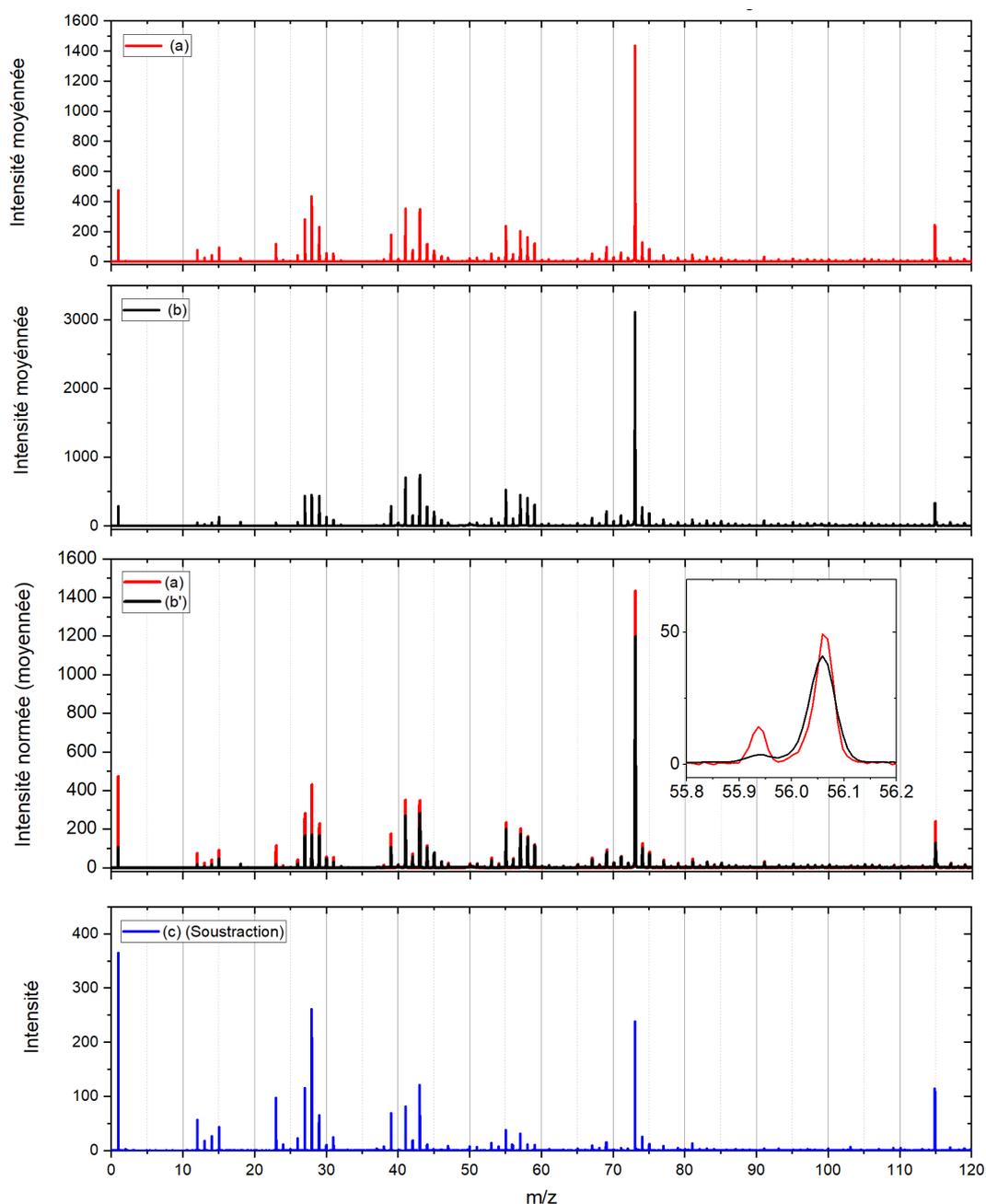


Figure D.48 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Dedan (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Devoll

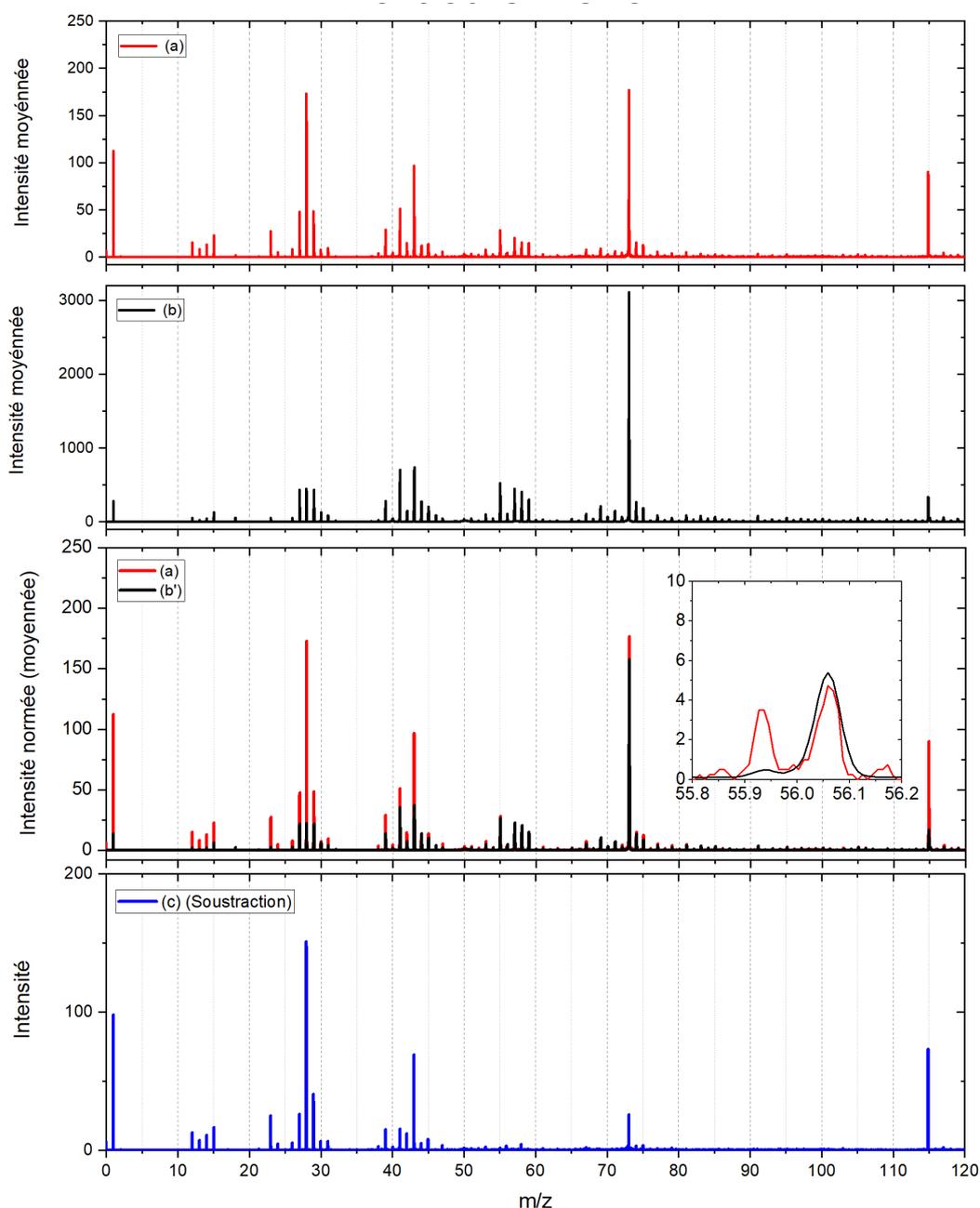


Figure D.49 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Devoll (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Umeka

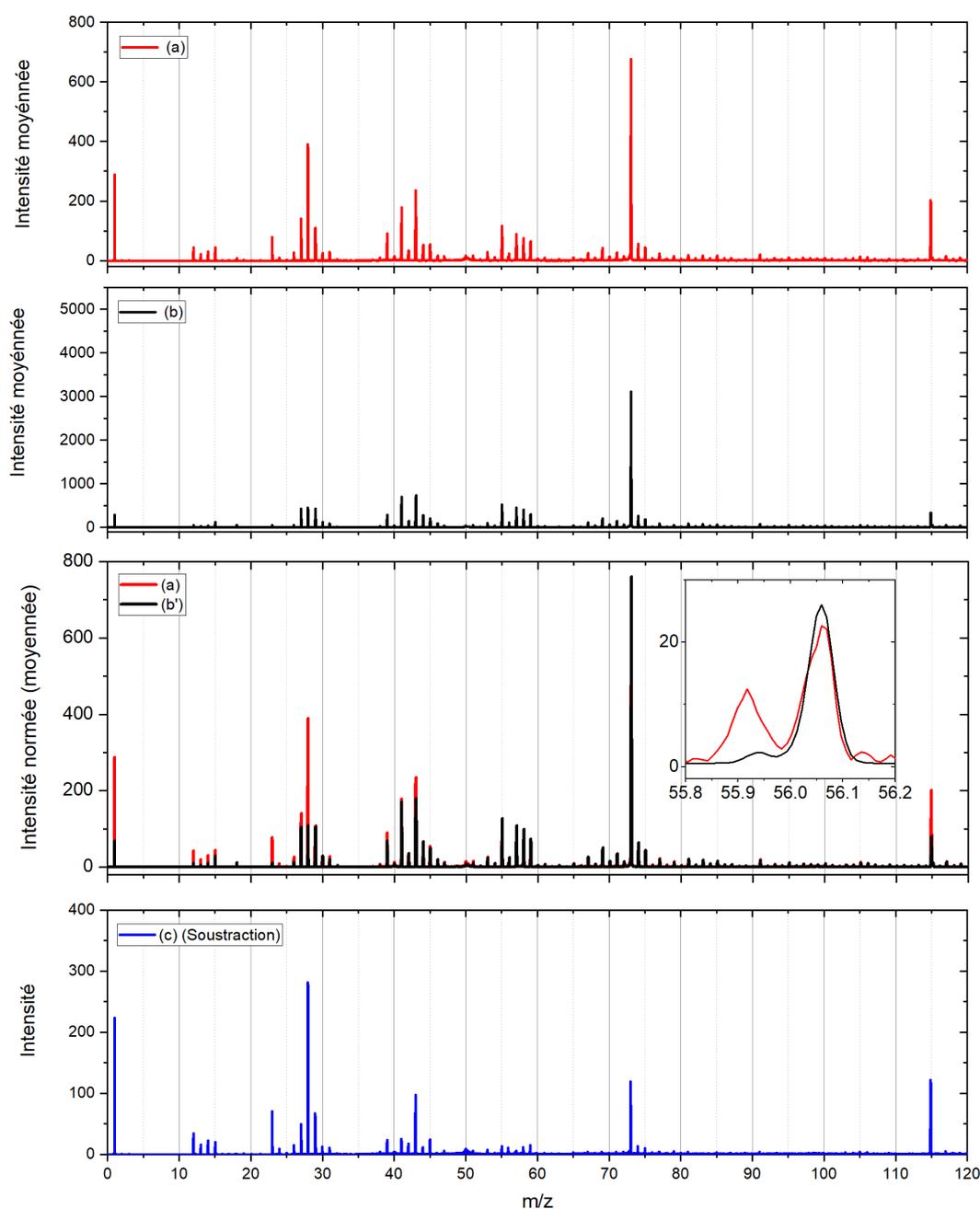


Figure D.50 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Umeka (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Enton

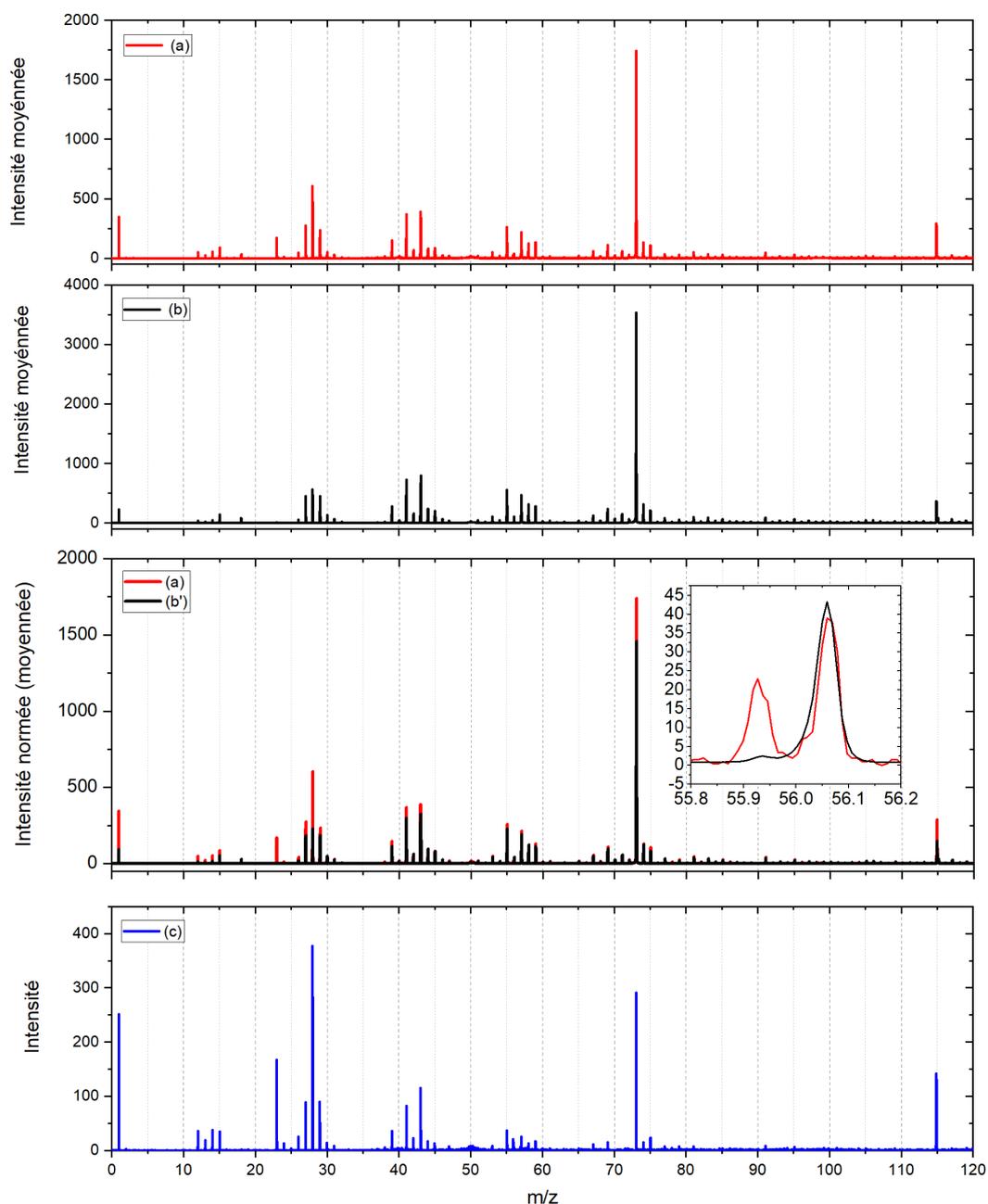


Figure D.51 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Enton (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Erzan

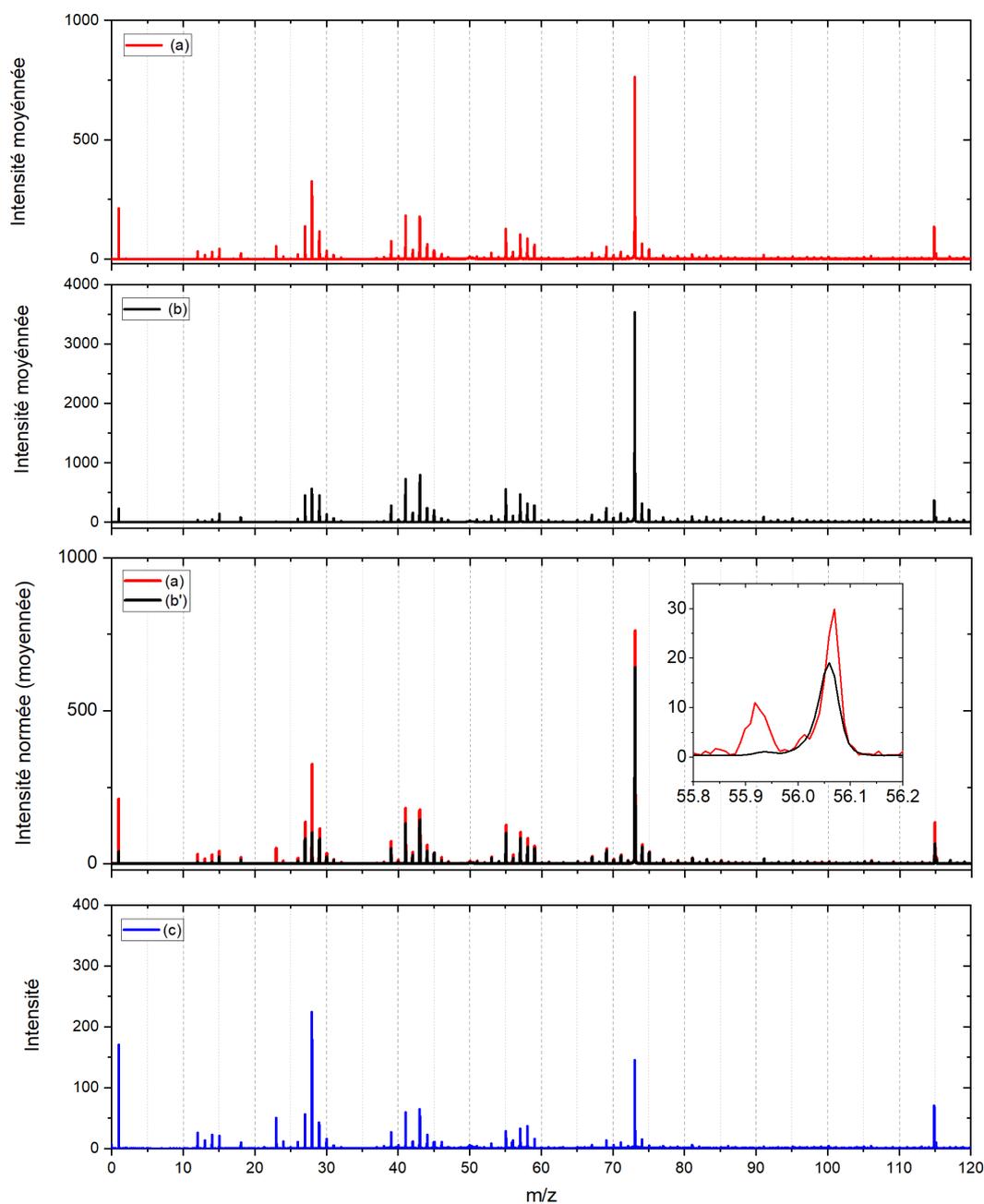


Figure D.52 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Erzan (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Fadil

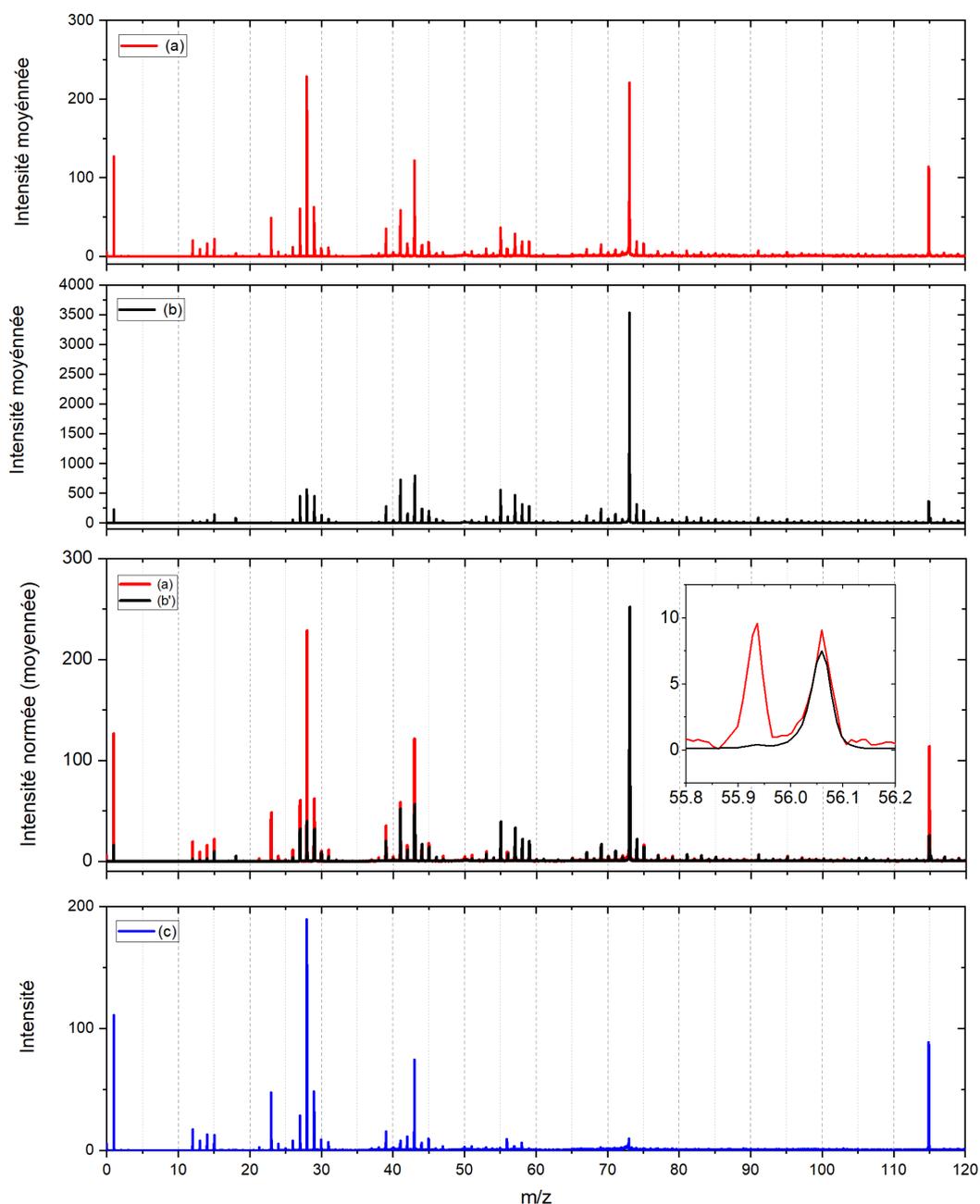


Figure D.53 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Fadil (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Günter(1)

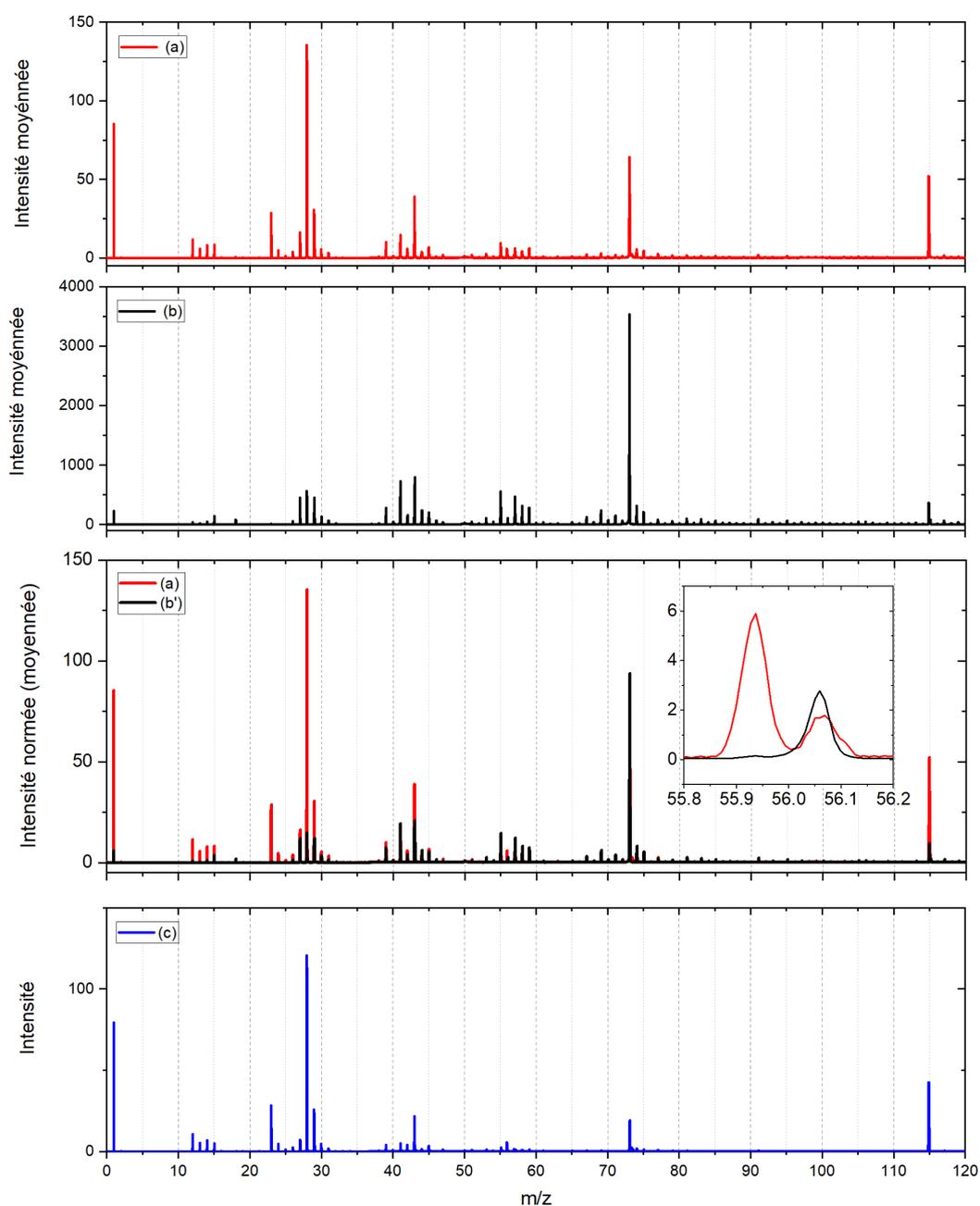


Figure D.54 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Günter(1) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Günter(2)

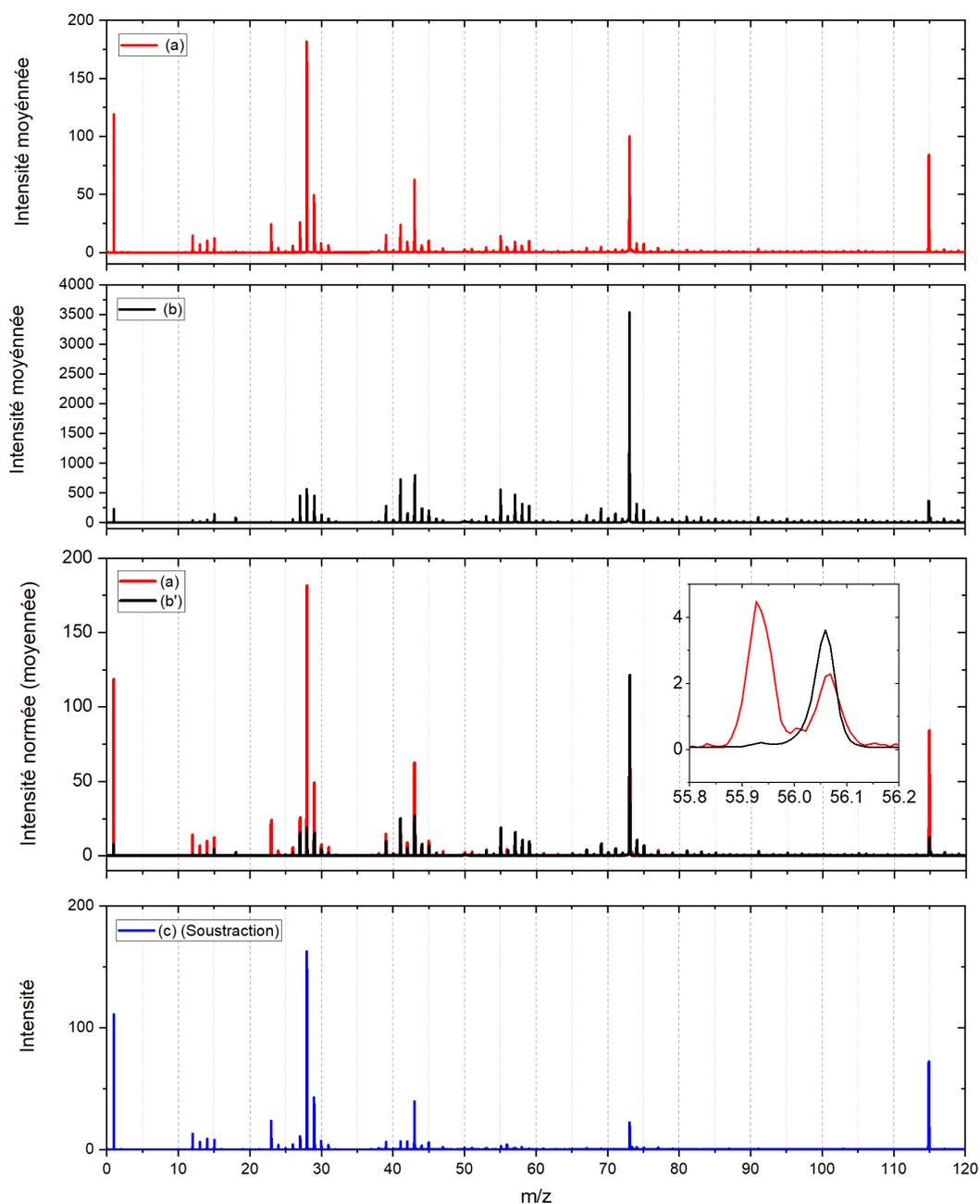


Figure D.55 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Günter(2) (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Juliette

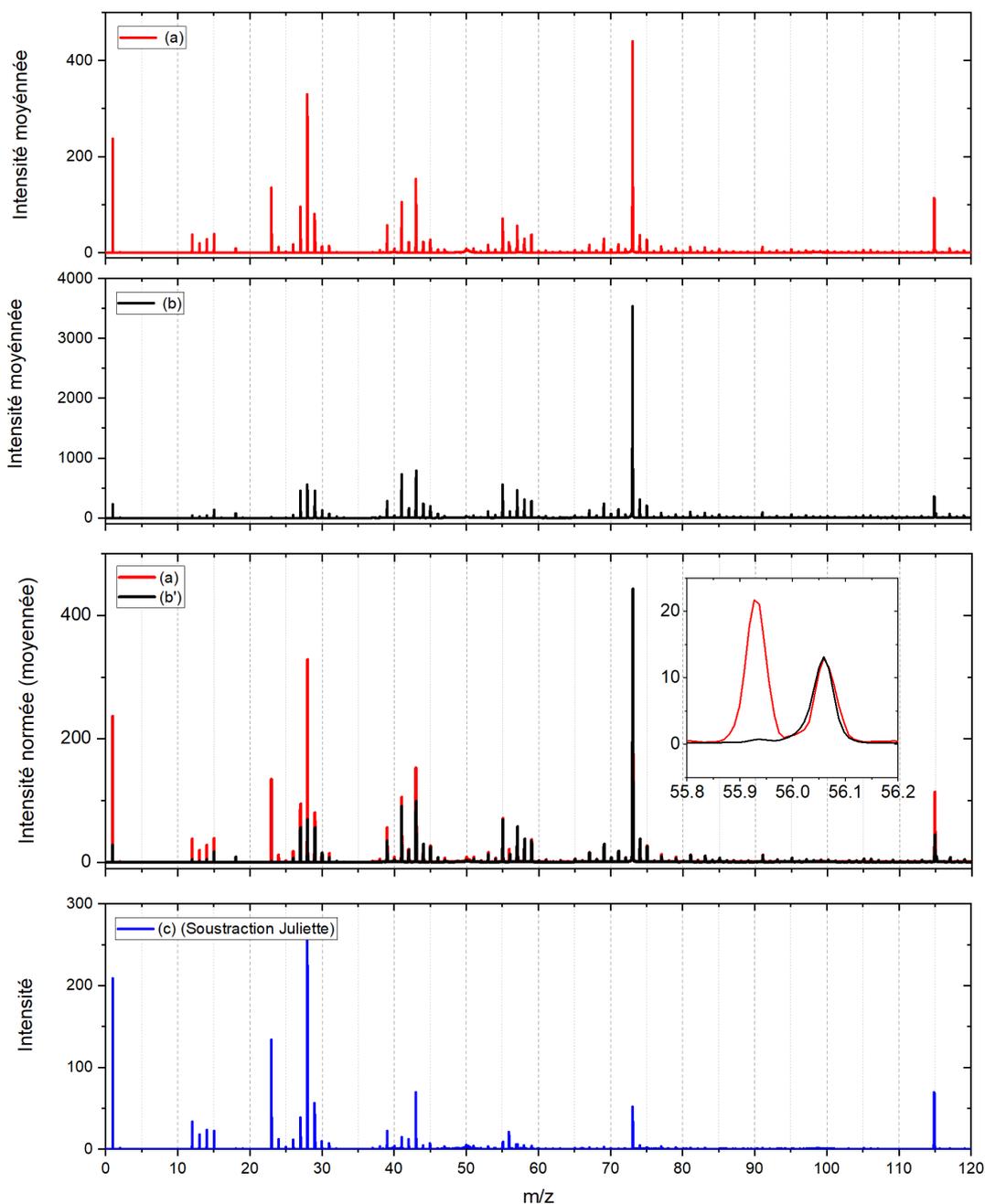


Figure D.56 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Juliette (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Sophie

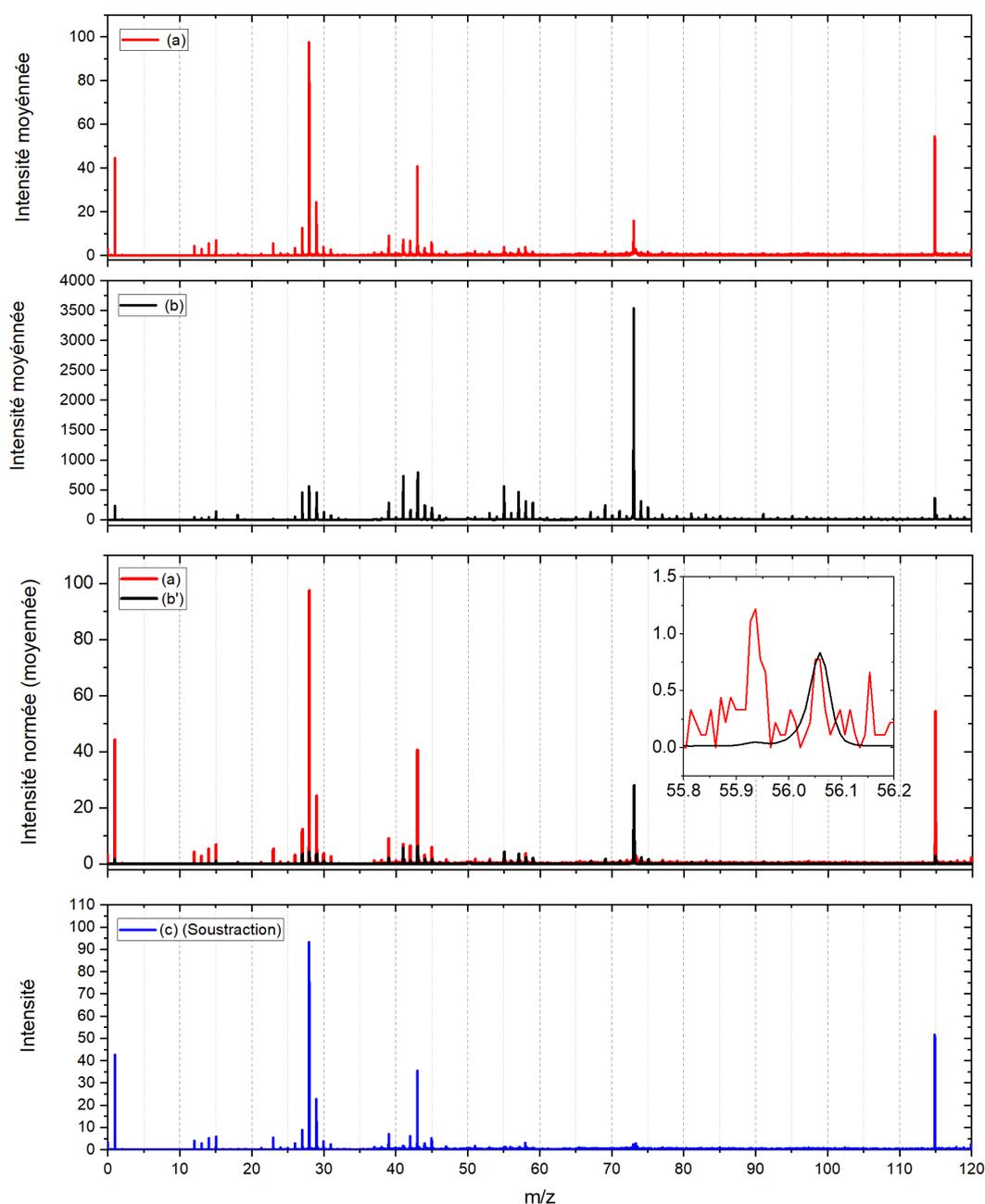


Figure D.57 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Sophie (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Stefan

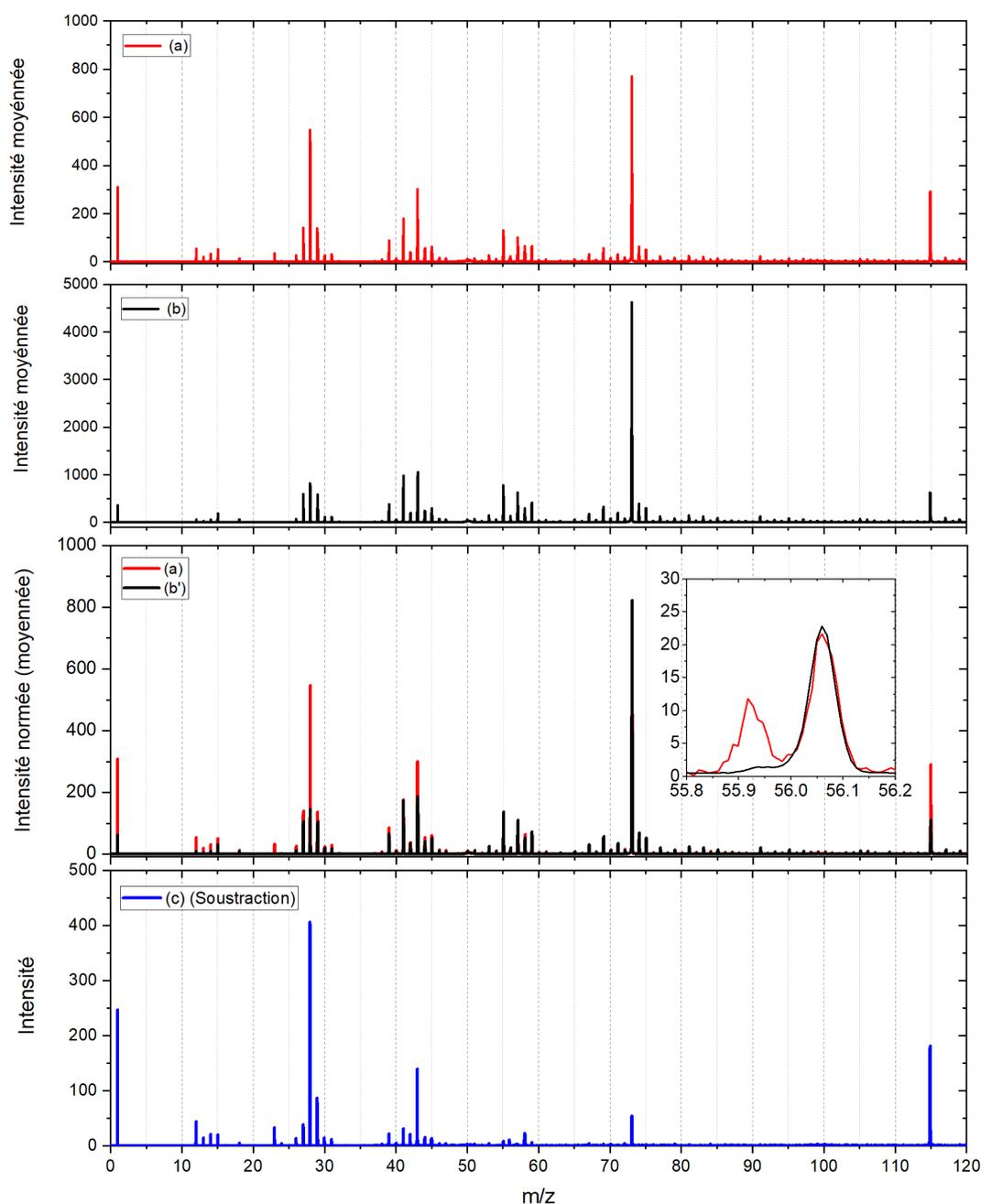


Figure D.58 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Stefan (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.

## Herbert\_Hernest

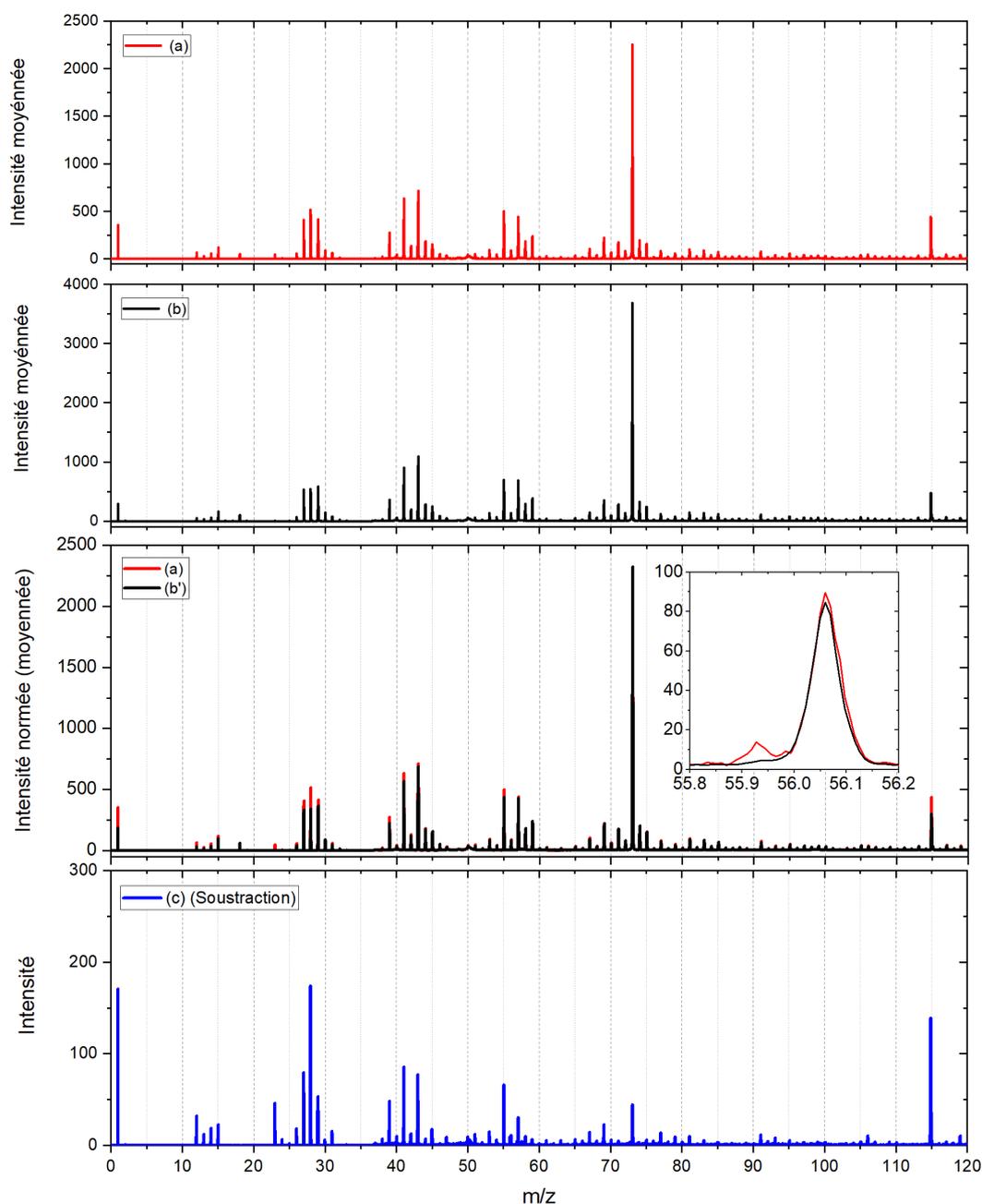


Figure D.59 – Sur le premier panneau est présenté le spectre moyen de l'analyse Herbert\_Hernest (spectre (a) en rouge). Sur le deuxième panneau est présenté le spectre cible moyen de la cible sur laquelle la particule a été collectée (spectre (b) en noir). Sur le troisième panneau sont présentés le spectre (a) et le spectre (b) normalisé à l'intensité du PDMS ( $f_{norm}$ ) présent dans le spectre (a) (spectre (b') en noir). Sur le dernier panneau est présenté la soustraction du spectre (b') au spectre (a) ; une vue approximative de la signature de l'échantillon après soustraction du signal de la contamination (b') au spectre de l'analyse de la particule (a) (spectre (c) en bleu). Tous les spectres sont présentés sur une gamme de masse comprise entre 0 et 120u.



**Annexe E. Liste des 157 analyses de  
particules cométaires  
additionnelles sélectionnées par la  
méthode systématique de sélection  
des spectres**

**Annexe E. Liste des 157 analyses de particules cométaires  
additionnelles sélectionnées par la méthode systématique de  
sélection des spectres**

---

La méthode de sélection des spectres qui a été mise au point (voir chapitre 2) a permis de sélectionner 220 analyses différentes pour lesquelles des spectres sur la particule considérée ont été acquis. Sur ces 220 analyses, 63 peuvent être associées à des spectres acquis sur la cible à proximité de la particule et à la même date. Les 157 analyses qui sont listées ici ne peuvent donc pas être associées à des spectres de « background local et simultanée ». Ces 157 analyses n'ont pas encore été étudiées. Néanmoins ce travail sera effectué d'ici avril 2024.

Les 157 analyses additionnelles sélectionnées par la méthode systématique sont classées en fonction de la cible sur laquelle la particule cométaire a été collectée.

<b>Cible 1D0 (2016)</b>	<b>Cible 2D0 (2016)</b>	<b>Cible 3D0 (2016)</b>
Sigrid(1) Boris Andrzej(1) Andrzej(2) Hanna Emeline(1) Emeline(2) Laci Aarni	Charlotte(1) Charlotte(2) Donia(1) Donia(2) Gabriel(1) Gabriel(2) Konstantin Nyle(1) Nyle(2) Pavel Stephanie Véronique Yuri	Johannes Cody Rosario Arvid Reguka Berenice Ake Hiroshi Walfrid Dagny Alexis Vincenzo Eloi Oleg Kerttu(1) Kerttu(2) Kamil

Annexe E. Liste des 157 analyses de particules cométaires  
 additionnelles sélectionnées par la méthode systématique de  
 sélection des spectres

<b>Cible 1CF</b>	<b>Cible 2CF</b>	<b>Cible 3CF</b>
Alicia X = 4924	Adeline	Gunnel
Amirouche X = 3678	Ali-or-CG0849 Y = 6514	Matt
André X = 1689	Angelina Y = 3520	Matt(2)
Arhippa X = 1235	Appoline Y = 213	Magda(?)
Atika (1) X = 4735	Cécile Y = 9383	Waldo
Atika (2) (cross)	Chaitanya	Raphael
Elly (cross 3)	Delmar Y = 6791	
Hase (cross 2)	Doris	
Isbert (cross 1)	Effi	
Jola X = 475	Elvi	
Julie	Gottfried Y = 3649	
Justus	Holger	
Karen X = 6943	Jami Y = 7811	
Kurt X = 6905	Jarkko	
Laure X = 3038	Jean-Baptiste (1)	
Lenz (1) X = 8658	Jean-Pierre (1)	
New-Julie (3x5+1)	Jean-Pierre (2)	
Next-to-Justus	Jean-Pierre (3)	
Roger X = 9278	Jessica (1)	
Rolf (cross 4)	Jessica (2)	
Uli (1)	Jessica (4)	
Uli (2) (cross ; Z=0)	Lari	
Uli (3)	(Next to Nilda) Y = 3665	
Valerie X = 2021	Nilda (1)	
Victoria X = 3936	Nilda (2)	
Mielikki Y = 8937	Nilda (3)	
Y = 9150	Olivier	
	Olof	
	Pyry	
	Ruediger	
	Sami	
	Susanne	
	Tyko (1)	
	Tyko (2)	
	Vihtori(1)	
	Vihtori(2)	
	Yves	

Annexe E. Liste des 157 analyses de particules cométaires  
 additionnelles sélectionnées par la méthode systématique de  
 sélection des spectres

---

<b>Cible 3C7</b>	<b>Cible 2D1</b>	<b>Cible 3D1</b>
Cipriano Juvenal Spencer	Jakub (1) Alexandros (1) Alexandros (2) David (1) David (3) Enako Francesco Kenneth (2) Stephan Sylvain	Latifa(?) Sachi Sai

<b>Cible 1CD</b>	<b>Cible 2CD</b>	<b>Cible 1D2</b>	<b>Cible 1C3</b>	<b>Cible 2C3</b>
Arianisa Barmal (1) Barmal (2) Ben Bonin (2) Braven CG0009 CG0312 Dazem Delmin dense area Pladiron,Detar,Lorik	Karen(1a) Karen(1b) Karen(2) Karen(3) Karen(4a) X=1830 Karen (4b) X=1860 Karen (4c) X=1800 Andik	Amélie Eris	Lou Charlotte Robin Julia Carsten	Manale(1) Musa Paul Sami Serkan(1)

**Annexe F. « Fiches d'identité » des  
cibles – les critères de sélection des  
analyses impliquant une étape de  
pulvérisation**

## Annexe F. « Fiche d'identité » des cibles – les critères de sélection des analyses impliquant pulvérisation

---

La sélection des spectres acquis sur la cible 2D1 et impliquant une étape de pulvérisation a été présentée dans le texte (voir §2.3.3). Nous présentons ici les résultats de cette même sélection mais appliquée aux spectres acquis sur la cible 1C3

La cartographie de la sélection des spectres est d'abord présentée. Les trois figures sous la carte présentent les rapports  $23^+/73^+$  en fonction de  $24^+/73^+$ ,  $12^+/73^+$  en fonction de  $28^+/73^+$  et le nombre de coups total à la masse nominale 23 par rapport au nombre de coups total à la masse 73.

### Cible 1C3 – Avant pulvérisation

Légende de la cartographie :

- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres cibles intentionnels et répondant aux critères de sélection « cible ».
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

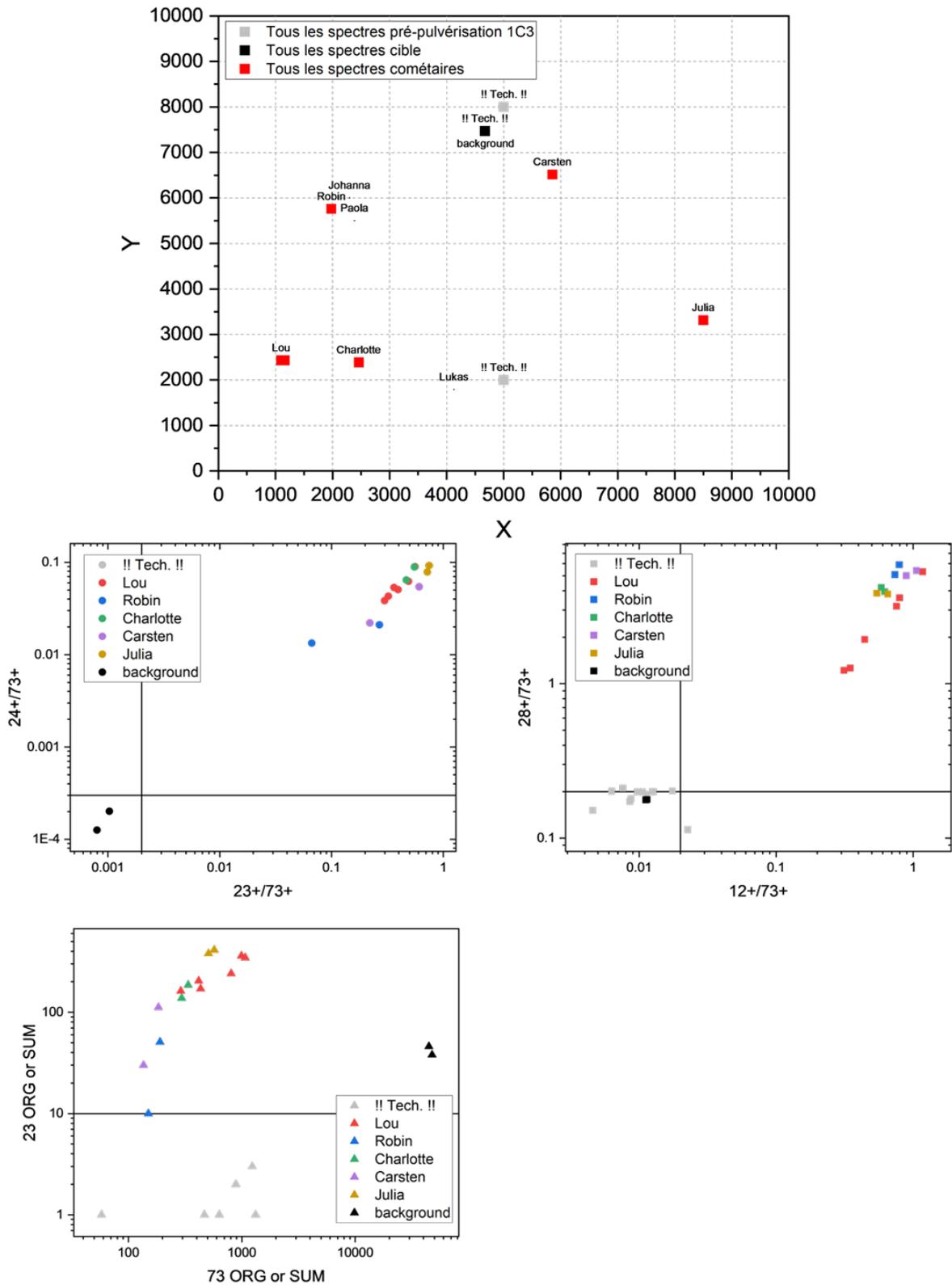
Du fait qu'un petit nombre de spectre aient été acquis dans le mode d'analyse impliquant pulvérisation, tous les spectres caractéristiques d'une même particule sont été colorés de la même couleur. Les spectres notés « !! Tech. !! » font référence aux spectres techniques acquis pour vérifier la paramétrisation de l'instrument. Aucune science n'est extraite de ces spectres.

Sur ces figures, les bornes, caractéristiques des valeurs critères de sélection, définies par la méthode de sélection systématique optimisée pour les analyses impliquant pulvérisation sont représentées par les traits noirs épais. Ils sont également listé dans le tableau ci-dessous :

<b>12+/73+</b>	<b>23+/73+</b>	<b>24+/73+</b>	<b>28+/73+</b>	<b>NdCT23</b>	<b>NdCT73</b>
<i>0.02</i>	0.002	0.0003	0.2	10	100

Sur les trois autres graphiques, les spectres sont colorés en fonction de la particule sur laquelle ils ont été acquis.

# Annexe F. « Fiche d'identité » des cibles – les critères de sélection des analyses impliquant pulvérisation



## Cible 1C3 – Après pulvérisation

Légende de la cartographie :

- **Spectre rouge** : tous les spectres répondant aux critères de sélection « particule ». Ces spectres sont donc considérés comme ayant été acquis sur les particules cométaires.
- **Spectre noir** : tous les spectres cibles intentionnels et répondant aux critères de sélection « cible ».
- **Spectre gris** : tous les spectres intermédiaires, qui ne sont pas sélectionnés en tant que spectre cible ou spectre cométaire.

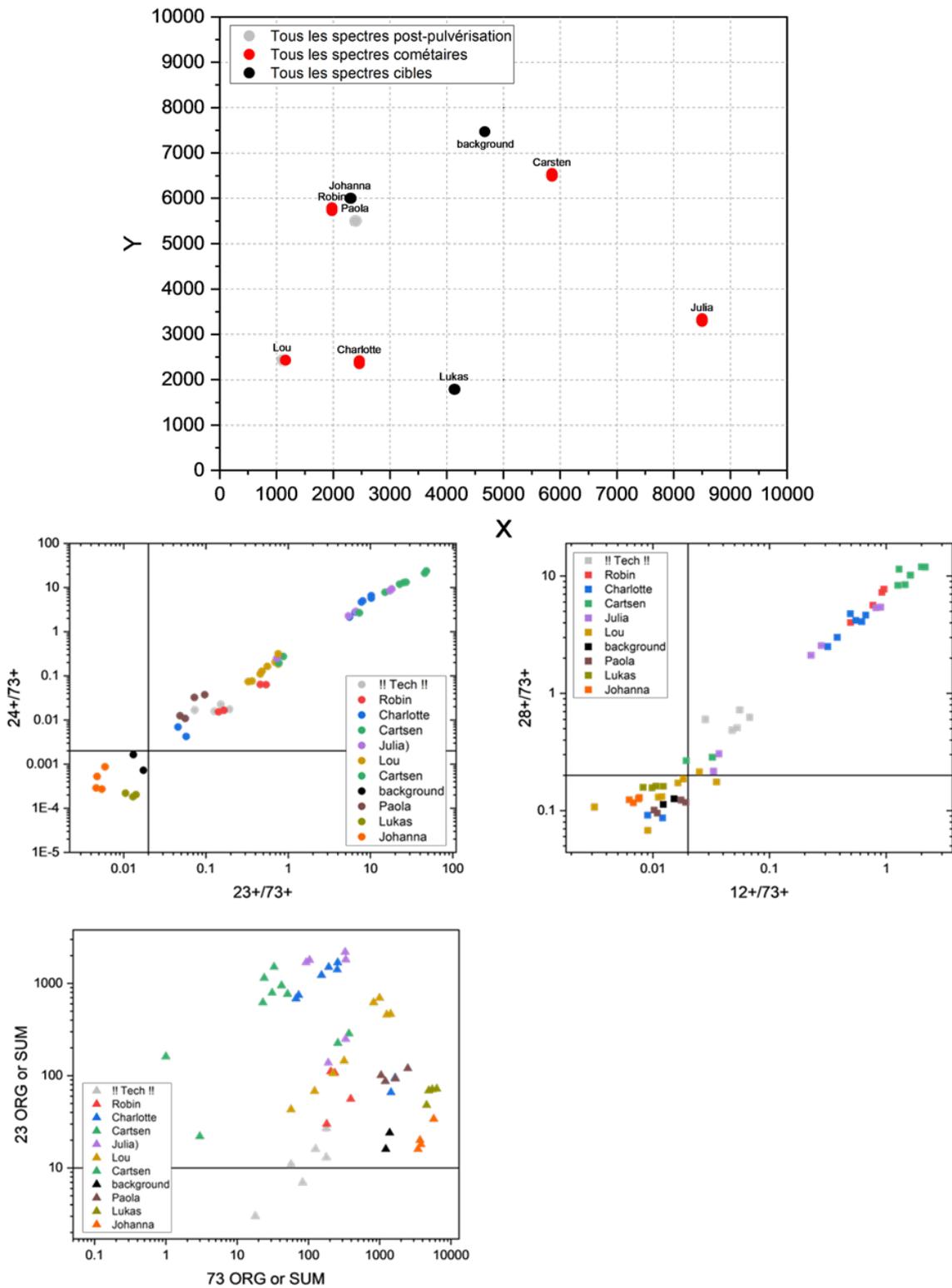
Du fait qu'un petit nombre de spectre aient été acquis dans le mode d'analyse impliquant pulvérisation, tous les spectres caractéristiques d'une même particule sont été colorés de la même couleur. Les spectres notés « !! Tech. !! » font référence aux spectres techniques acquis pour vérifier la paramétrisation de l'instrument. Aucune science ne peut être extraite de ces spectres.

Sur ces figures, les bornes, caractéristiques des valeurs critères de sélection, définies par la méthode de sélection systématique optimisée pour les analyses impliquant pulvérisation sont représentées par les traits noirs épais. Ils sont également listé dans le tableau ci-dessous :

12+/73+	23+/73+	24+/73+	28+/73+	NdCT23	NdCT73
0.02	0.02	0.002	0.2	10	100

Sur les trois autres graphiques, les spectres sont colorés en fonction de la particule sur laquelle ils ont été acquis.

Annexe F. « Fiche d'identité » des cibles – les critères de sélection des analyses impliquant pulvérisation



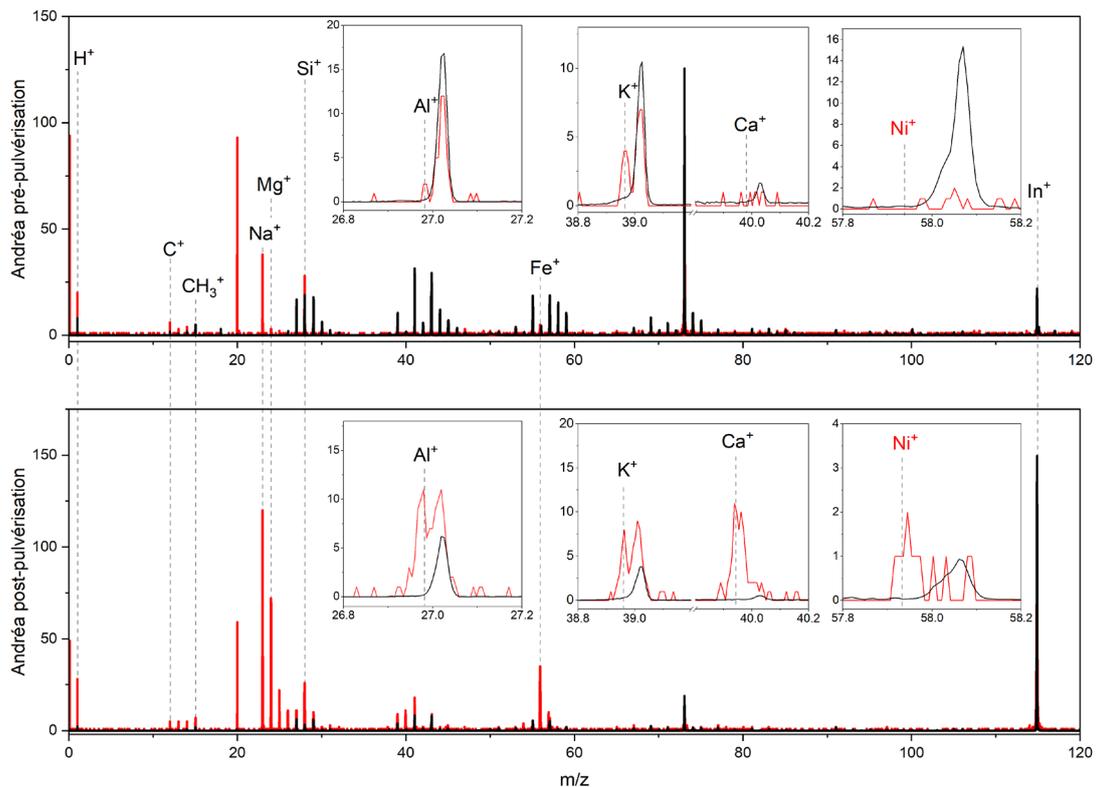


**Annexe G. « Fiches d'identité » des  
particules dont l'analyse implique  
une étape de pulvérisation**

## Annexe G. Fiche d'identité des particules impliquant pulvérisation

Les spectres des 8 particules ayant été analysées avant et après pulvérisation sont présentées ici. Pour une même particule, les spectres avant et après pulvérisation sont comparés sur la même figure. Le panneau supérieur présente le spectre pré-pulvérisation, et le(s) panneau(x) inférieur(s) le(s) spectre(s) post-pulvérisation. Ces figures permettent de comparer rapidement les spectres pré et post-pulvérisation des différentes particules.

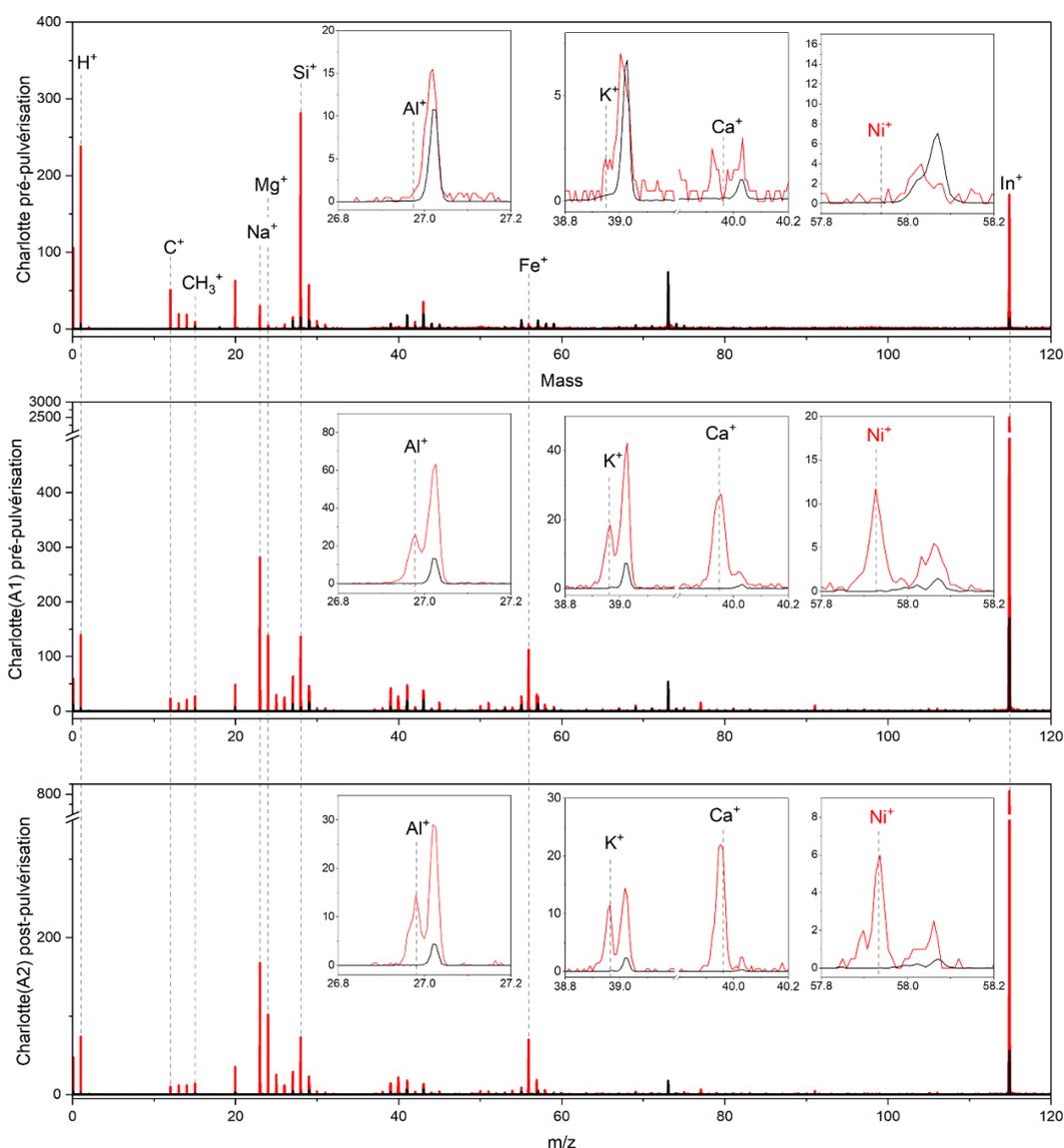
### Andrea



Légende :

- **Panneau supérieur** : Spectre moyen du signal de l'analyse Andréa pré-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible pré-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Andréa pré-pulvérisation (en noir).
- **Panneau inférieur** : Spectre moyen du signal de l'analyse Andréa(A) post-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible post-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Andréa post-pulvérisation (en noir).

## Charlotte



Légende :

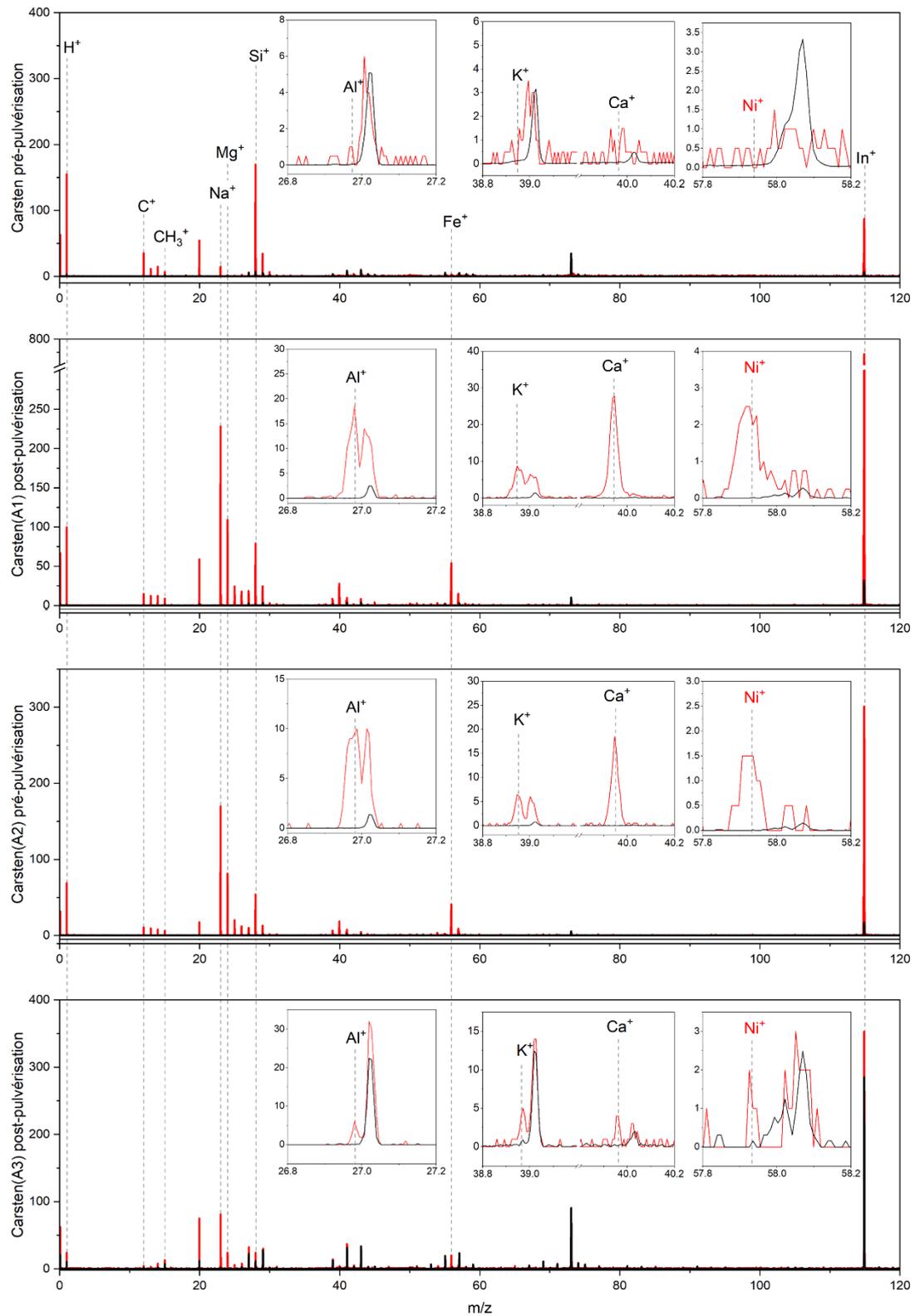
- **Panneau supérieur :** Spectre moyen du signal de l'analyse Charlotte pré-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible pré-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Charlotte pré-pulvérisation (en noir).
- **Panneaux inférieurs :** Spectre moyen du signal de l'analyse Charlotte(A1) et Charlotte(A2) post-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible post-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Charlotte post-pulvérisation respectif (en noir).

## Carlsen

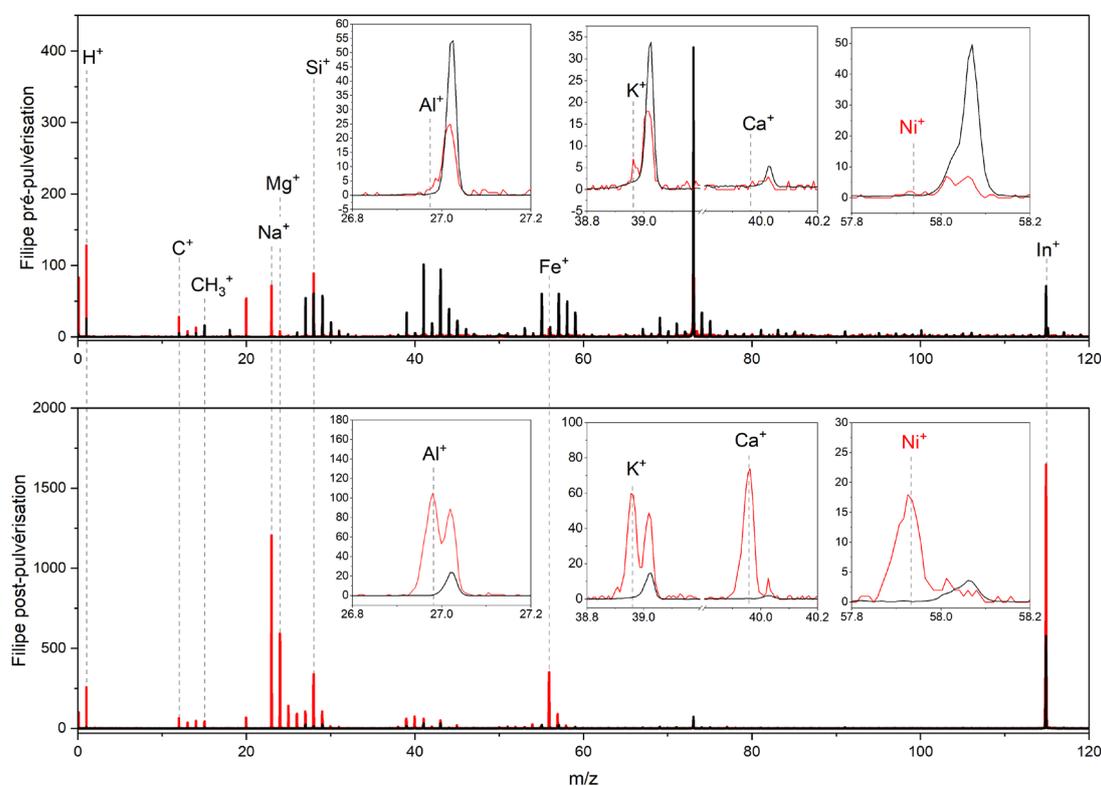
Légende :

- **Panneau supérieur** : Spectre moyen du signal de l'analyse Carlsen pré-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible pré-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Carlsen pré-pulvérisation (en noir).
- **Panneaux inférieurs** : Spectre moyen du signal de l'analyse Carlsen (A1), Carlsen (A2) et Carlsen(A3) post-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible post-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Carlsen post-pulvérisation respectif (en noir).

# Annexe G. Fiche d'identité des particules impliquant pulvérisation



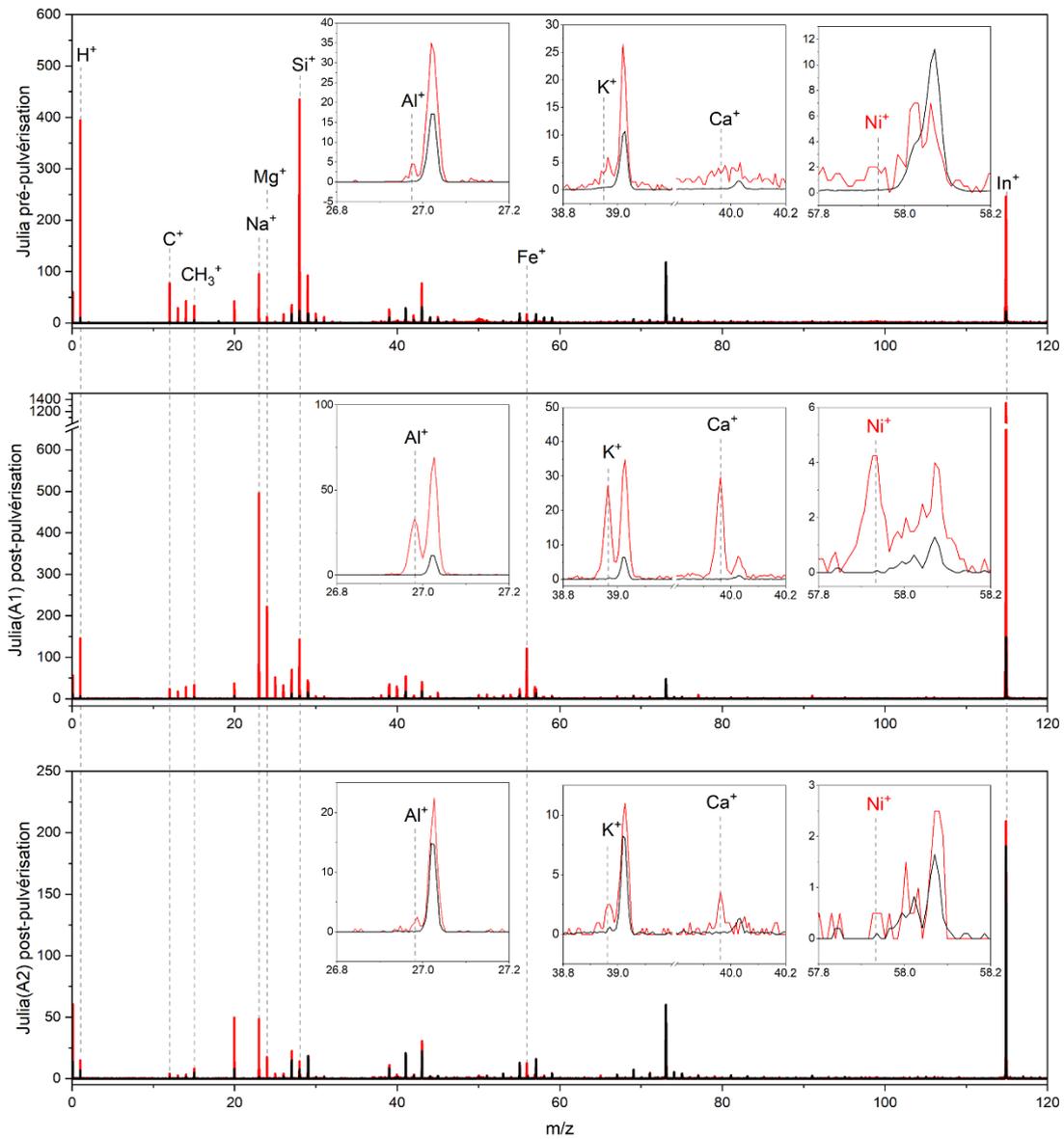
## Filipe



## Légende :

- **Panneau supérieur :** Spectre moyen du signal de l'analyse Filipe pré-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible pré-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Filipe pré-pulvérisation (en noir).
- **Panneau inférieur :** Spectre moyen du signal de l'analyse Filipe(A) post-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible post-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Filipe post-pulvérisation (en noir).

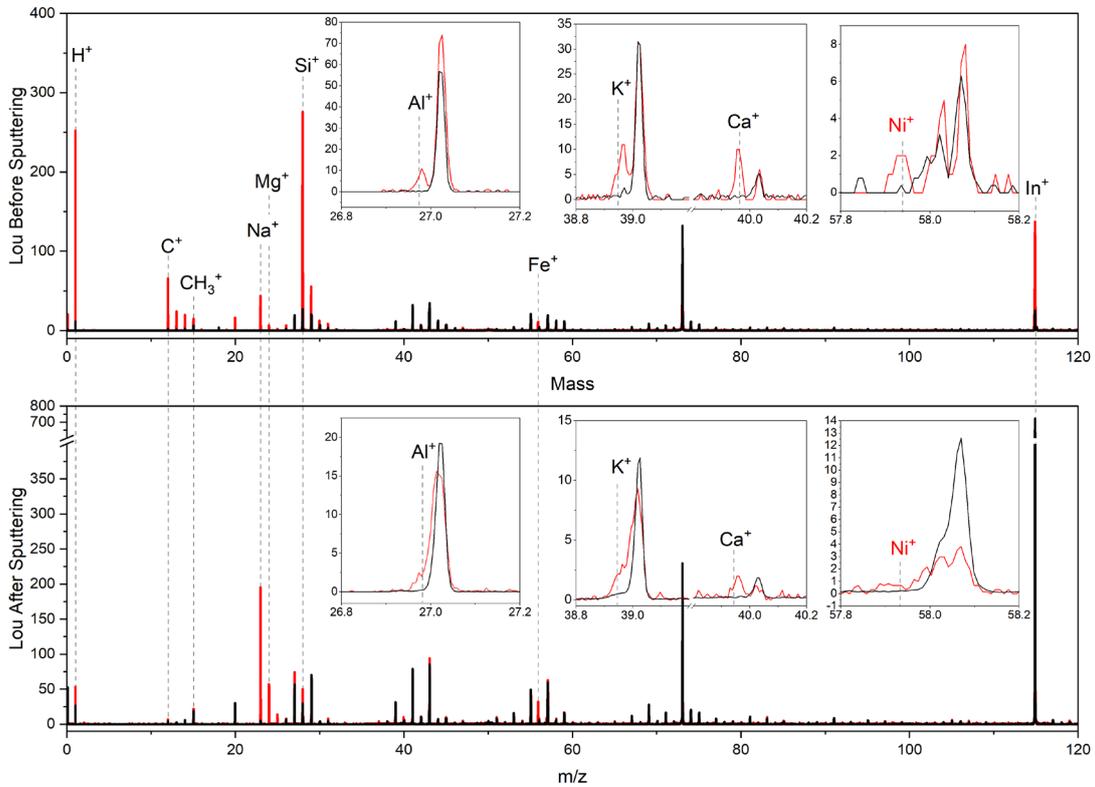
## Julia



### Légende :

- **Panneau supérieur :** Spectre moyen du signal de l'analyse Julia pré-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible pré-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Julia pré-pulvérisation (en noir).
- **Panneaux inférieurs :** Spectre moyen du signal de l'analyse Julia (A1) et Julia (A2) post-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible post-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Julia post-pulvérisation respectif (en noir).

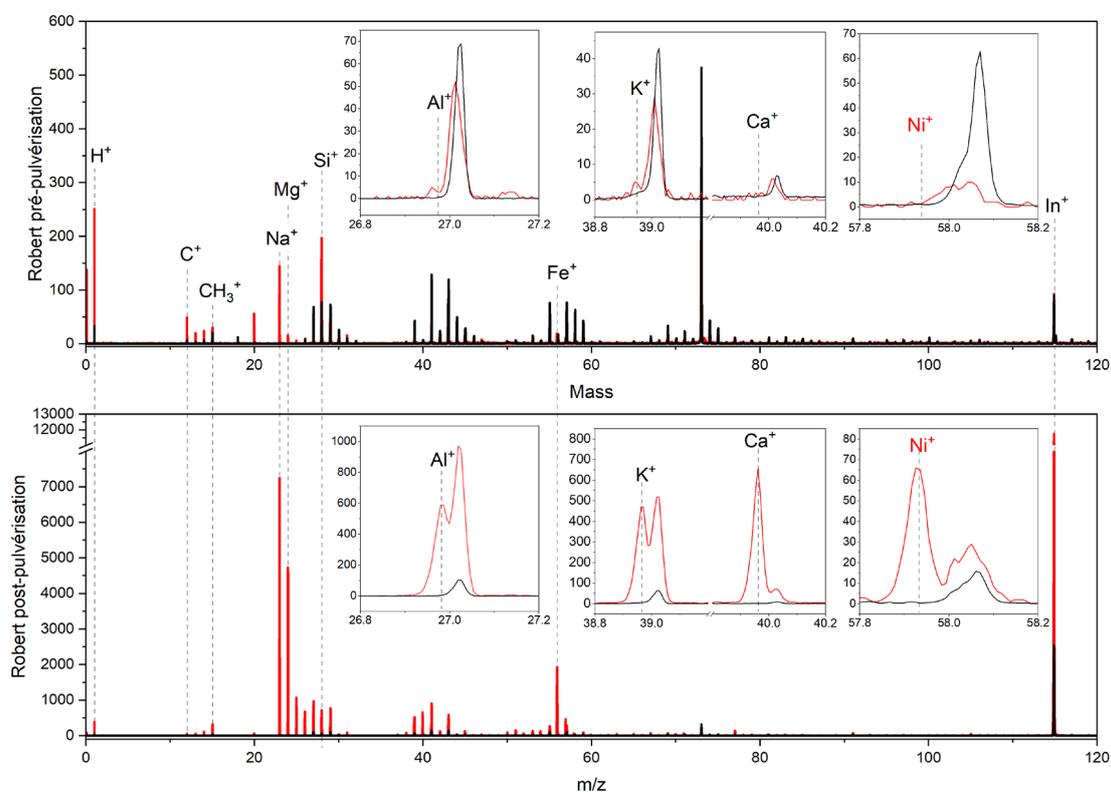
**Lou**



**Légende :**

- **Panneau supérieur :** Spectre moyen du signal de l'analyse Lou pré-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible pré-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Lou pré-pulvérisation (en noir).
- **Panneau inférieur :** Spectre moyen du signal de l'analyse Lou(A) post-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible post-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Lou post-pulvérisation (en noir).

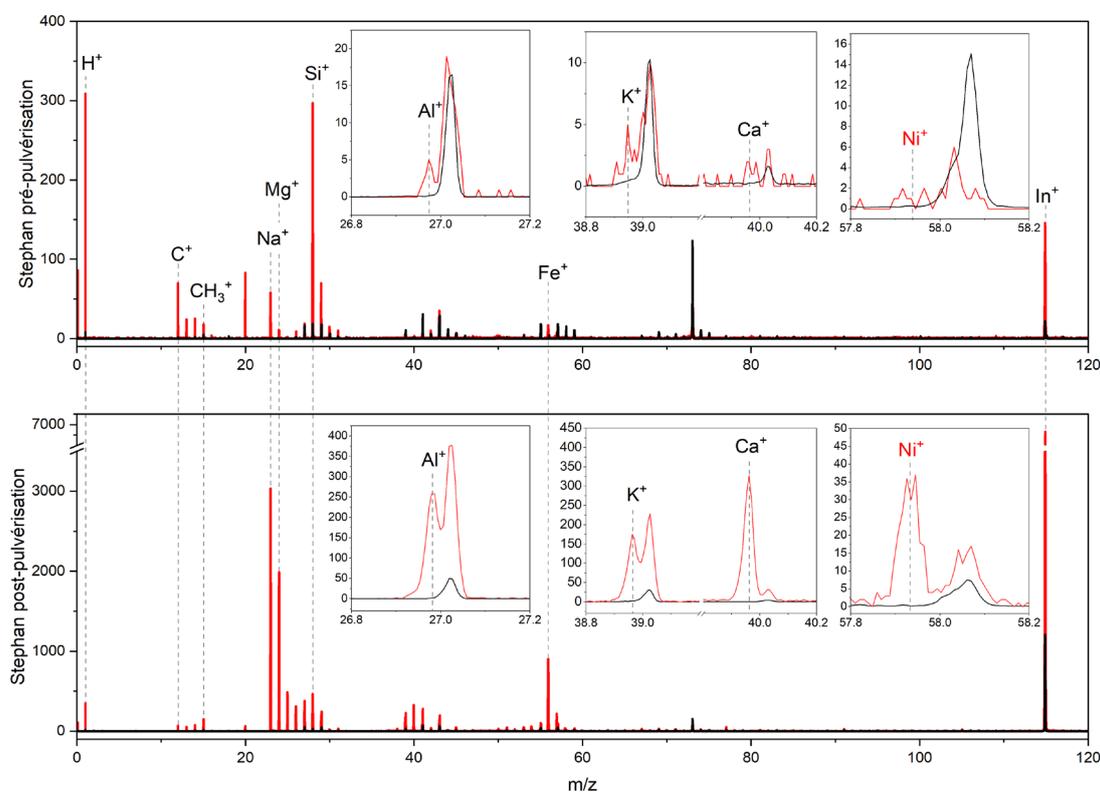
## Robert



### Légende :

- **Panneau supérieur** : Spectre moyen du signal de l'analyse Robert pré-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible pré-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Robert pré-pulvérisation (en noir).
- **Panneau inférieur** : Spectre moyen du signal de l'analyse Robert(A) post-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible post-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Robert post-pulvérisation (en noir).

## Stephan



## Légende :

- **Panneau supérieur** : Spectre moyen du signal de l'analyse Stephan pré-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible pré-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Stephan pré-pulvérisation (en noir).
- **Panneau inférieur** : Spectre moyen du signal de l'analyse Stephan (A) post-pulvérisation (en rouge) et spectre moyen de la cible post-pulvérisation normalisé à l'intensité du PDMS dans le spectre moyen de l'analyse Stephan post-pulvérisation (en noir).

# **Annexe H. Mesure du facteur de calibration RSF(S/Si)**

## Annexe H. Mesure du facteur de calibration RSF(S/Si)

La mesure du RSF (S,Si) est basée sur l'étude d'un échantillon de  $\text{SiS}_2$ . Un échantillon de poudre de  $\text{SiS}_2$  a été déposée sur la cible 582. Ce dépôt a été effectué sans eau, avec de la poudre sèche pour éviter la réaction chimique :  $\text{SiS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{formation de } \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{S (g)}$

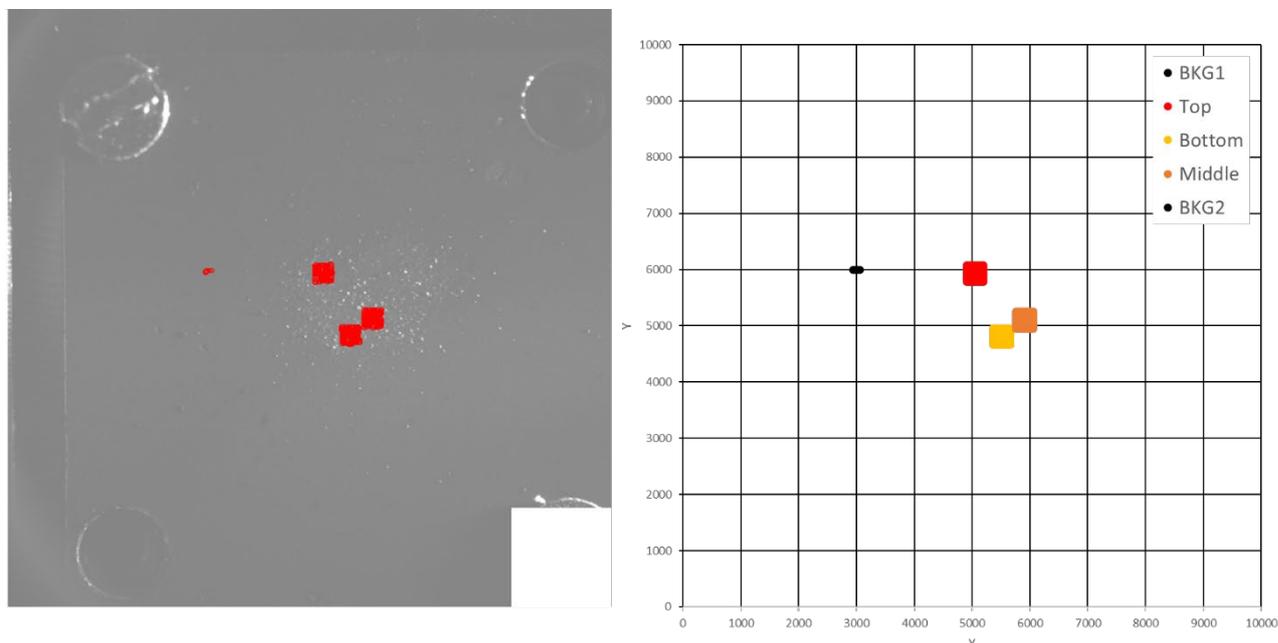


Figure H.1- À gauche : image COSISCOPE de la cible 582 sur laquelle l'échantillon de  $\text{SiS}_2$  a été déposé. Les points rouges indiquent la position des spectres qui ont été mesurés. À droite : cartographie des spectres : en noir les spectres effectués pour analyser le signal de la cible, et pour les mesures sur le  $\text{SiS}_2$  : en rouge la matrice de spectres nommée « TOP », en orange la matrice de spectres nommée « MIDDLE » et en jaune la matrice de spectres nommée « BOTTOM ».

La Figure H.1 montre la position des spectres acquis sur la cible 582. Ces différentes analyses se décomposent de la manière suivante :

- 10 spectres mesurés intentionnellement sur la cible pour déterminer la signature spectrale de la contamination de cette cible. Ces dix spectres se décomposent en deux séries 5 spectres : « BKG 1 » et « BKG2 » acquis respectivement le 23/09/2018 entre 18:35:34 et 18:32:40 et le 24/09/2018 entre 12:27:34 et 12:39:12
- 363 spectres acquis sur l'échantillon qui se décomposent en 3 séries de 121 spectres chacune : Matrice « TOP » acquis le 23/09/2018 entre 18:48:28 et 00:38:44, Matrice « BOTTOM » acquis le 24/09/2018 entre 00:42:58 et 06:30:48 et Matrice « MIDDLE » acquis le 24/09/2018 entre 06:34:56 et 12:23:28

Les matrices TOP et MIDDLE présentent les spectres ayant les facteurs de normalisation les plus faibles. La contribution de la contamination de surface à ces spectres est donc faible, néanmoins, le signal du soufre est également très faible dans ces spectres.

Pour établir des critères de sélections, nous avons tout d'abord pensé à utiliser des rapports entre le signal des deux éléments de l'échantillon (S et Si) par rapport à l'intensité du fragment majoritaire du PDMS à  $m/z=73$ . Nous pensons donc utiliser les rapports d'intensité :  $32^+/73^+$  et  $28^+/73^+$ . Cependant, le signal du soufre à  $m/z=32$  est faible et moins intense que celui d'un pic organique présent à la même masse et vraisemblablement dû à  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . Le rapport  $32^+/73^+$  ne peut donc pas être utilisé comme un critère de sélection. La même problématique s'est présentée

à la masse 64, caractéristique de l'ion  $S_2^+$ . La distinction et la sélection des spectres caractéristiques du signal de la cible de ceux caractéristiques du signal de l'échantillon ne sont donc basées que sur le rapport  $28^+/73^+$ .

La valeur la plus élevée du rapport  $28^+/73^+$  observée dans les spectres acquis intentionnellement sur la cible est 0.468. La valeur seuil du critère basé le rapport  $28^+/73^+$  a donc été fixée à 0.5. En complément, nous avons tracé la valeur du rapport  $28^+/73^+$  en fonction du facteur de normalisation ( $f_{norm}$ ) qui détermine la contribution de la contamination de surface à chaque spectre (voir Figure H.2).

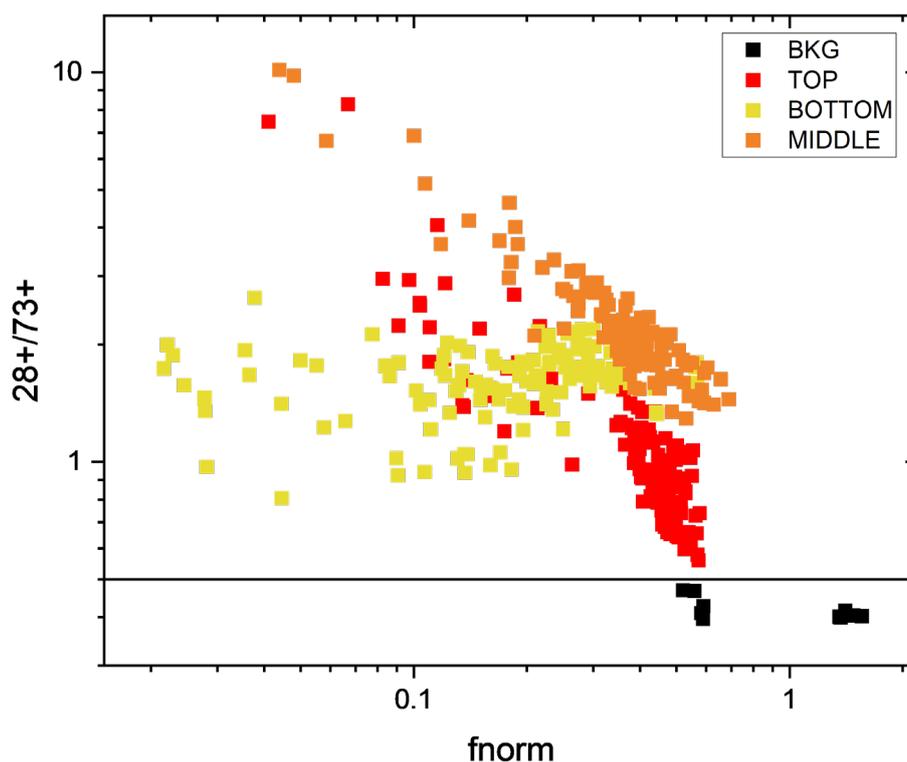


Figure H.2 – Rapports ioniques  $28^+/73^+$  de tous les spectres de la cible 582 tracés en fonction de leur facteur de normalisation ( $f_{norm}$ ). Le code couleur correspond aux types d'analyse auquel le spectre appartient. La valeur  $28^+/73^+ = 0.5$  correspond à la valeur seuil des spectres cibles intentionnels.

Sur la Figure H.2, on observe que les rapports  $28^+/73^+$  les plus élevés correspondent aux facteurs de normalisation les plus faibles, ce qui est bien le comportement attendu. De plus, on constate aussi des différences marquées entre les spectres provenant des trois matrices. Les spectres de la matrice TOP présentent en moyenne des rapports  $28^+/73^+$  plus faibles et de facteurs de normalisation plus élevés que ceux des deux autres matrices. Cependant, ces spectres de la matrice « TOP » se distinguent des spectres acquis intentionnellement sur la cible. Les spectres des trois matrices, que l'on associe au signal de l'échantillon de  $SiS_2$ , présentent donc un signal significativement différent de celui des spectres acquis sur la cible.

La Figure H.3 semble indiquer que la densité surfacique des grains de  $SiS_2$  pourrait être différentes à la localisation des 3 matrices d'analyses. La densité surfacique de grains semble être plus élevée à la position de la matrice « MIDDLE » dont les spectres présentent les valeurs les plus élevées sur rapport  $28^+/73^+$ . La différence entre la densité surfacique de grains de  $SiS_2$  à l'emplacement des 3 matrices pourrait expliquer les différences observées entre les spectres provenant de ces 3 matrices. Néanmoins, il nous a semblé intéressant d'étudier les matrices une à une afin d'estimer la variabilité du signal relatif à l'échantillon de  $SiS_2$ .

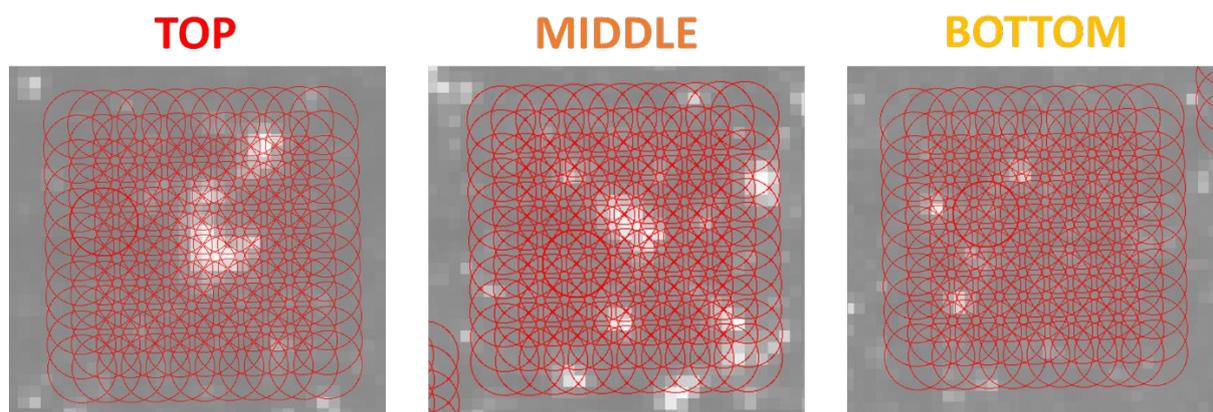


Figure H.3– Détails des fragments de l'échantillon de SiS<sub>2</sub> (pixels clairs) analysés par chacune des trois matrices analytiques.

La première sélection de spectres repose uniquement sur le critère 28<sup>+</sup>/73<sup>+</sup> (voir zone encadrée en vert sur le panneau de gauche de la Figure H.4). Cet unique critère conduit à considérer la totalité des 363 (3x121) spectres acquis sur l'échantillon. Néanmoins, afin de limiter la contribution de la contamination de surface au signal des spectres acquis sur l'échantillon, une seconde sélection est effectuée en conservant le critère basé sur le rapport 28<sup>+</sup>/73<sup>+</sup> mais en y ajoutant un critère sur le facteur de normalisation tel que  $f_{norm} < 0.2$  (voir zone encadrée en vert sur le panneau de droite de la Figure H.4). Cette seconde sélection ne sera effectuée que sur la matrice « MIDDLE » qui présente les rapports 28<sup>+</sup>/73<sup>+</sup> les plus élevés. L'objectif de cette dernière sélection est de ne considérer que les spectres pour lesquels l'échantillon de SiS<sub>2</sub> contribue le plus fortement au signal total. La comparaison entre cette sélection et les précédentes permettra de tester l'influence du taux de contamination sur la variabilité des résultats obtenus.

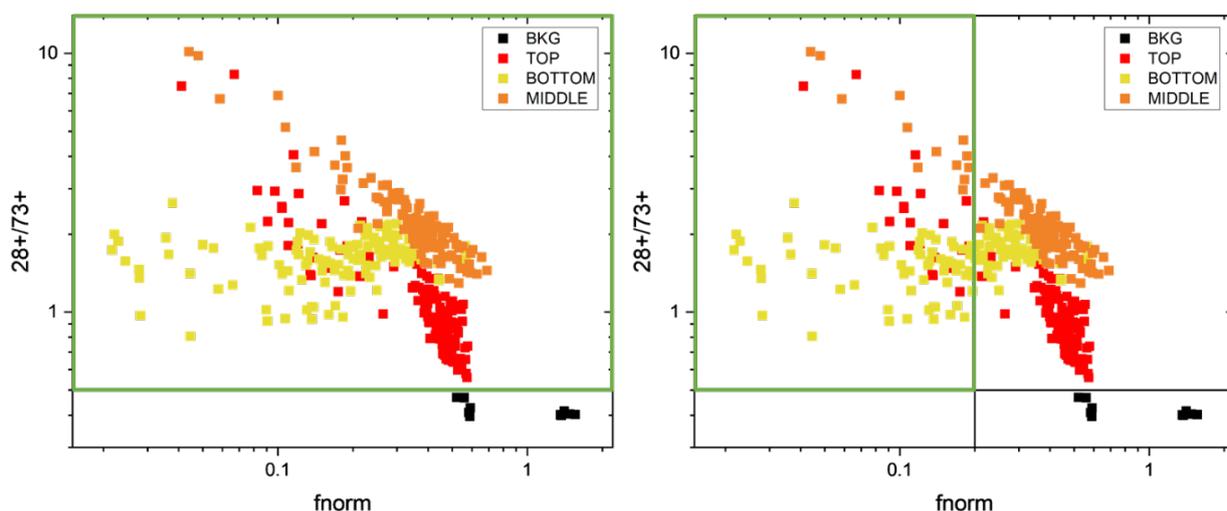


Figure H.4 - Rapport ionique 28<sup>+</sup>/73<sup>+</sup> des spectres acquis sur la cible 582 tracé en fonction du facteur de normalisation ( $f_{norm}$ ). Le code couleur correspond aux différentes analyses auquel le spectre appartient. Sur les deux figures, la valeur 28<sup>+</sup>/73<sup>+</sup> = 0.5 correspond à la valeur seuil des spectres cibles intentionnels. Sur le graphique de droite, la valeur arbitraire  $f_{norm} = 0.2$ , utilisée pour sélectionner les spectres. Les encadrés verts correspondent aux spectres sélectionnés par les critères.

Le détail des 6 sélections est présenté ci-dessous :

→ 4 Sélections avec le critère  $28^+/73^+ > 0.5$  :

- Tous les spectres la matrice « TOP » -  $121\text{sp} - \overline{f_{norm}} = 0.39$
- Tous les spectres de la matrice « BOTTOM » -  $121\text{sp} - \overline{f_{norm}} = 0.2$
- Tous les spectres de la matrice « MIDDLE » -  $121\text{sp} - \overline{f_{norm}} = 0.39$
- Tous les spectres des 3 matrices -  $363\text{sp} - \overline{f_{norm}} = 0.32$

→ 2 Sélections avec les critères  $28^+/73^+ > 0.5+$  &  $f_{norm} < 0.2$  :

- Les spectres de la matrice « MIDDLE » ayant  $f_{norm} < 0.2$  -  $13\text{sp} - \overline{f_{norm}} = 0.13$
- Les spectres des 3 matrices ayant  $f_{norm} < 0.2$  -  $96\text{sp} - \overline{f_{norm}} = 0.12$

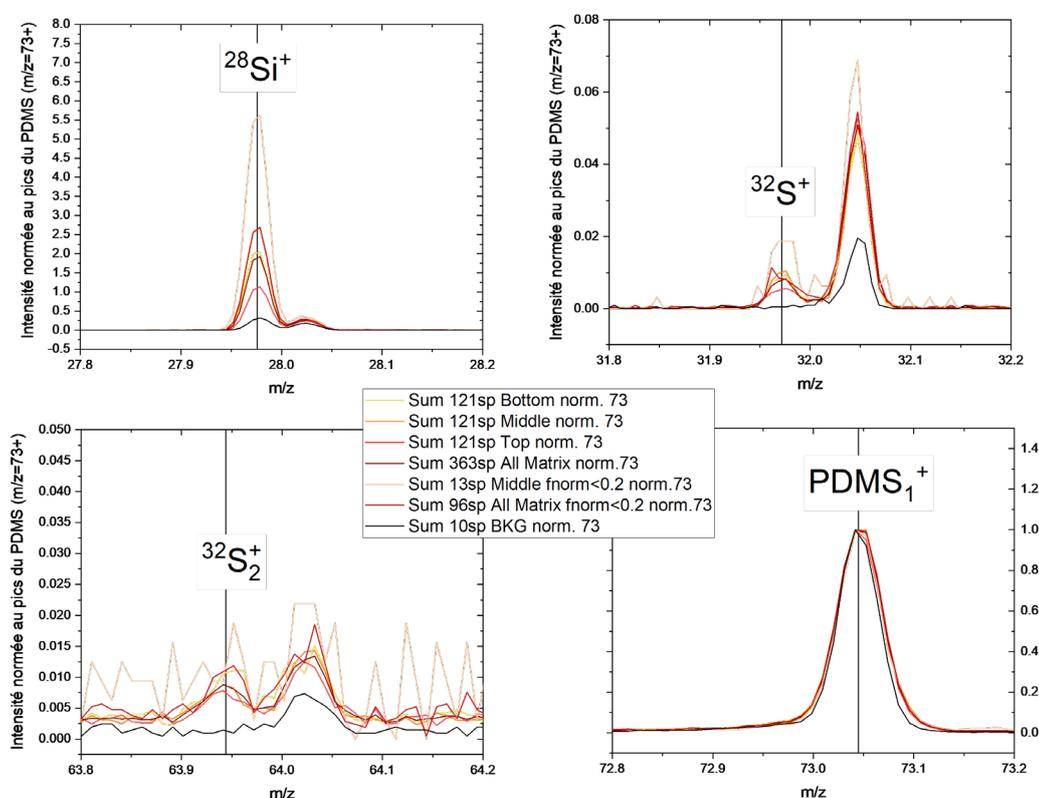


Figure H.5 – Zooms sur sur les masses nominales 28, 32, 64, 73 des spectres moyens des 6 sélections échantillon (couleurs ocres) et du spectre cible moyen (en noir). Tous les spectres moyens ont été normalisés à l'intensité du pic du PDMS à  $m/z=73$ .

Sur la Figure H.5, sont présentés les spectres moyens des 6 sélections échantillons et le spectre moyen cible aux masses nominales 28, 32, 64 et et 73. Tous ces spectres ont été normalisés à l'intensité du pic du PDMS à  $m/z=73$ , ce qui permet de mettre en évidence la variabilité du signal de l'échantillon dans les différents spectres moyens. On constate en particulier que les rapports ioniques  $^{28}\text{Si}^+/\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  et  $^{32}\text{S}^+/\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  sont nettement plus élevées dans le spectre moyen de la sélection des 13 spectres (MIDDLE +  $f_{norm} < 0.2$ ) que dans les autres.

## Annexe H. Mesure du facteur de calibration RSF(S/Si)

L'ajustement des pics a permis de quantifier le nombre de coups relatifs aux ions  $^{32}\text{S}^+$  et  $^{28}\text{Si}^+$  présents dans les différents spectres. Après soustraction de la contribution de la contamination de surface, le rapport ionique  $^{32}\text{S}/^{28}\text{Si}$  a été calculé. Sachant que le rapport élémentaire S/Si est égale à 2 dans l'échantillon de  $\text{SiS}_2$ , le RSF S/Si correspondant à chaque sélection de spectres a été calculé. Afin de calculer le rapport élémentaire des particules cométaires, nous avons considéré la moyenne de ces 6 RSFs (voir Tableau H.1). L'incertitude sur les RSF est calculée à partir de l'incertitude sur le nombre d'ions caractéristiques des deux éléments considérés (à  $1\sigma$ ).

Tableau H.1 – Calcul du RSF(S/Si) de chaque sélection et du RSF(S/Si) final (en vert).

Critères appliqués	Ech. sélectionné	S <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	S/Si	RSF (S/Si)	Erreur relative RSF (S/Si)	Erreur absolue RSF (S/Si)
$^{28}\text{S}^+ / ^{73}\text{S}^+ > 0.5$	<b>BOTTOM</b>	0.00529	2	0.0026	0.0988	3E-04
	<b>MIDDLE</b>	0.00436	2	0.0022	0.0696	2E-04
	<b>TOP</b>	0.00753	2	0.0038	0.1015	4E-04
	<b>3 MATRICES</b>	0.00522	2	0.0026	0.0554	1E-04
$^{28}\text{S}^+ / ^{73}\text{S}^+ > 0.5$ & $f_{\text{norm}} < 0.2$	<b>MIDDLE</b>	0.00393	2	0.0020	0.2121	4E-04
	<b>3 MATRICES</b>	0.00428	2	0.0021	0.1294	3E-04
<b>MOYENNE</b>		0.00510	2	<b>0.0026</b>	<b>0.1111</b>	<b>3E-04</b>

**Annexe I. Valeurs des rapports  
ioniques  $X^+/Si^+$  des 59 analyses de  
particules analysées sans  
pulvérisation impliquée**

## Annexe I. Liste des rapports ioniques X<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> des 59 particules analysées sans pulvérisation impliquée

Tableau I.1– Valeur de H<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> et leurs incertitudes absolues pour les 59 analyses de particules sans pulvérisation impliquée.

#	Cible	Nom des particules	H <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ	C <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ	Na <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ	Mg <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ	Fe <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ
1	1D0	<i>Sigrid(1)</i>	0.58241	0.01144	0.08627	0.00252	0.50285	0.00823	0.08183	0.00199	0.08124	0.0022
2	2D0	<i>Estelle-Alizée(1)</i>	0.55197	0.02608	0.07106	0.00436	0.24586	0.00967	0.03932	0.00204	0.04435	0.00278
3	2D0	<i>Estelle-Alizée(2)</i>	1.35213	0.15218	0.12774	0.02919	0.51382	0.07364	0.15229	0.0323	0.11392	0.02714
4	3D0	<i>Marius-Elias</i>	0.79372	0.06332	0.1668	0.01704	0.35917	0.02712	0.02872	0.00426	0.07477	0.00919
5	1CF	<i>Daniel</i>	0.59172	0.0633	0.10513	0.01784	0.1709	0.02178	0.03112	0.00674	0.03888	0.00996
6	1CF	<i>Erkka</i>	0.66378	0.05265	0.10113	0.01089	0.26086	0.01873	0.03401	0.00381	0.03823	0.00522
7	1CF	<i>Fanny</i>	0.42655	0.04892	0.07528	0.01272	0.10488	0.01356	0.01426	0.00354	0.02358	0.0063
8	1CF	<i>Françoise</i>	0.60853	0.09613	0.12618	0.02451	0.59478	0.07115	0.03108	0.00699	0.05146	0.01232
9	1CF	<i>Gervas</i>	0.48355	0.04411	0.07984	0.01019	0.20123	0.01611	0.01872	0.00284	0.02279	0.00459
10	1CF	<i>Glenn</i>	0.51023	0.04141	0.06894	0.01078	0.11795	0.01257	0.01767	0.00372	0.01862	0.0054
11	1CF	<i>Jan</i>	0.56052	0.05514	0.10909	0.01401	0.13048	0.01426	0.00813	0.00224	0.02159	0.0051
12	1CF	<i>Joar</i>	0.69015	0.06944	0.12032	0.01628	0.20062	0.02073	0.02314	0.00431	0.03848	0.00741
13	1CF	<i>Katharina</i>	0.52702	0.05048	0.08539	0.01114	0.10293	0.01098	0.0142	0.0027	0.01914	0.00418
14	1CF	<i>Kenzi</i>	0.54473	0.04309	0.09637	0.01304	0.18396	0.01725	0.02203	0.00454	0.02952	0.00703
15	1CF	<i>Khady</i>	0.93233	0.07579	0.1479	0.01656	0.30391	0.0261	0.05499	0.00719	0.06591	0.0091
16	1CF	<i>Lenz</i>	0.64604	0.03626	0.09536	0.00795	0.17302	0.01053	0.01784	0.00215	0.03304	0.00381
17	1CF	<i>Modou</i>	0.65307	0.05162	0.11658	0.01316	0.18252	0.01629	0.01746	0.00335	0.03723	0.00611
18	1CF	<i>Silivia</i>	0.41598	0.04035	0.06537	0.00919	0.06473	0.00752	0.00919	0.00194	0.01865	0.00414
19	1CF	<i>Stavro</i>	0.40906	0.05444	0.0741	0.01418	0.10908	0.01541	0.01049	0.00335	0.01708	0.00621
20	2CF	<i>Alcide</i>	0.48051	0.04263	0.07602	0.01009	0.21572	0.01788	0.02717	0.00403	0.0334	0.00561
21	2CF	<i>Arlette</i>	0.53578	0.05478	0.09197	0.01398	0.0823	0.01163	0.00842	0.00273	0.01332	0.00484
22	2CF	<i>Birgit</i>	0.56205	0.1061	0.09213	0.02583	0.29686	0.05227	0.02552	0.00906	0.05689	0.0175
23	2CF	<i>Falco</i>	0.71542	0.05513	0.11051	0.01331	0.26826	0.02177	0.03739	0.0053	0.02444	0.0055
24	2CF	<i>Fred</i>	0.61269	0.00633	0.08576	0.00167	0.44254	0.00459	0.06824	0.0013	0.06302	0.00132
25	2CF	<i>Hartmut</i>	0.5889	0.05771	0.07984	0.01309	0.24474	0.02429	0.03133	0.00573	0.05354	0.00921
26	2CF	<i>Hector</i>	0.75642	0.12206	0.11895	0.02792	0.27305	0.04593	0.03853	0.01098	0.08491	0.02062

Annexe I. Liste des rapports ioniques X<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> des 59 particules analysées sans pulvérisation impliquée

27	2CF	<i>Irene</i>	0.43038	0.03572	0.07052	0.00956	0.12644	0.01182	0.01653	0.00309	0.0215	0.00481
28	2CF	<i>Isko</i>	0.66831	0.04542	0.11274	0.01222	0.17545	0.01466	0.01975	0.00354	0.05306	0.00729
29	2CF	<i>Jean-Baptiste</i>	0.58287	0.00584	0.09029	0.00139	0.2441	0.00244	0.03197	5.85E-04	0.04318	8.06E-04
30	2CF	<i>Jessica</i>	0.91928	0.02832	0.15162	0.00621	0.59125	0.01689	0.07211	0.00318	0.09431	0.00413
31	2CF	<i>Kirsi</i>	0.64826	0.0433	0.1079	0.00992	0.18078	0.01256	0.01817	0.00242	0.04301	0.00499
32	2CF	<i>Laurent</i>	0.6725	0.03794	0.11012	0.00902	0.22075	0.01353	0.02929	0.00327	0.04466	0.00472
33	2CF	<i>Lumi</i>	0.60855	0.03583	0.10604	0.00829	0.12879	0.00809	0.01372	0.00163	0.03299	0.00361
34	2CF	<i>Regine</i>	0.72264	0.04765	0.13305	0.01265	0.48567	0.02967	0.06338	0.00656	0.0716	0.00786
35	2CF	<i>Roy</i>	0.70685	0.05827	0.13661	0.01383	0.14568	0.01276	0.01538	0.00243	0.02878	0.00469
36	2CF	<i>Seffi</i>	0.64153	0.04422	0.11391	0.01156	0.1688	0.0134	0.01411	0.00254	0.01838	0.00419
37	2CF	<i>Wibke</i>	0.64517	0.03735	0.11132	0.00914	0.19266	0.01167	0.02688	0.00281	0.04853	0.0049
38	2CF	<i>Zhong Yi</i>	0.56229	0.03733	0.08647	0.00862	0.23645	0.01567	0.02552	0.00327	0.06905	0.00675
39	2D1	<i>Claudia</i>	0.72929	0.02611	0.13449	0.00669	0.50125	0.01483	0.06008	0.00294	0.07873	0.00384
40	2D1	<i>David</i>	0.88867	0.0727	0.13335	0.01519	0.36611	0.02764	0.05691	0.0066	0.06381	0.00772
41	2D1	<i>Jakub(2)</i>	0.92751	0.06466	0.13082	0.01529	0.16229	0.0164	0.02386	0.0049	0.04579	0.0078
42	2D1	<i>Kenneth</i>	0.9811	0.03299	0.17594	0.00856	0.32898	0.01216	0.04049	0.00284	0.0594	0.00384
43	1CD	<i>Blat</i>	1.54559	0.09126	0.2544	0.01904	0.4045	0.02628	0.0558	0.00519	0.06345	0.00618
44	1CD	<i>Bonin</i>	1.39961	0.0989	0.19611	0.0195	0.96752	0.06111	0.11696	0.01045	0.14885	0.01313
45	1CD	<i>Bregan(1)</i>	1.41234	0.09982	0.26229	0.02513	0.83651	0.05674	0.10826	0.01091	0.14592	0.01426
46	1CD	<i>Bregan(2)</i>	0.63122	0.00991	0.09734	0.00258	0.28775	0.00473	0.04039	0.00117	0.05068	0.00145
47	1CD	<i>Bregan(3)</i>	0.4524	0.00664	0.06294	0.00169	0.10835	0.00221	0.0146	5.72E-04	0.01973	7.47E-04
48	1CD	<i>Dedan</i>	1.45631	0.27366	0.23649	0.05409	0.46053	0.08567	0.05586	0.01353	0.05195	0.01511
49	1CD	<i>Devoll</i>	0.54828	0.0501	0.07673	0.01188	0.15793	0.01746	0.03184	0.00542	0.02004	0.00474
50	1CD	<i>Umeka</i>	0.7816	0.02768	0.12818	0.00692	0.20615	0.00914	0.02535	0.00209	0.03287	0.00268
51	1D2	<i>Juliette</i>	0.7346	0.0142	0.1226	0.00338	0.52988	0.00913	0.04897	0.00153	0.09145	0.00242
52	1D2	<i>Fadil</i>	0.51194	0.02908	0.08107	0.00678	0.23009	0.01242	0.02727	0.00267	0.04609	0.00395
53	1D2	<i>Günter(1)</i>	0.61512	0.00787	0.08509	0.00183	0.22586	0.0033	0.03672	9.60E-04	0.05021	0.00119
54	1D2	<i>Günter(2)</i>	0.59208	0.00605	0.07469	0.00142	0.13539	0.00196	0.02037	5.93E-04	0.02847	7.47E-04
55	1D2	<i>Enton</i>	0.61839	0.03956	0.08496	0.00998	0.45502	0.02736	0.03633	0.0048	0.06192	0.00701
56	1D2	<i>Erzan</i>	0.71902	0.03928	0.11316	0.01012	0.2354	0.01536	0.05201	0.00533	0.04796	0.00551

Annexe I. Liste des rapports ioniques X<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> des 59 particules analysées sans pulvérisation impliquée

57	1D2	<i>Sophie</i>	0.38518	0.03109	0.04518	0.00659	0.05031	0.00629	0.00944	0.00213	0.01114	0.00289
58	2D2	<i>Stefan</i>	0.63716	0.04851	0.10933	0.01037	0.08071	0.00636	0.01031	0.0014	0.02596	0.00286
59	3C3	<i>Herbert_Hernest</i>	0.88568	0.08767	0.18316	0.02169	0.22372	0.01882	0.03387	0.00424	0.04331	0.00579

## Annexe I. Liste des rapports ioniques X<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> des 59 particules analysées sans pulvérisation impliquée

Tableau I.2 – Valeurs des rapports ioniques O<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> et Ca<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> pour les 14 analyses de particules sans pulvérisation et pour lesquelles l'incertitude relative sur ces rapports ioniques est inférieure à 33%.

#	Cible	Nom des particules	O <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ	Al <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ	S <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ	K <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ	Ca <sup>+</sup> /Si <sup>+</sup>	±σ
1	1D0	<i>Sigrid(1)</i>	9.70E-04	1.71E-04	0.01615	6.67E-04	0.00322	3.68E-04	0.03965	0.00118	0.01488	6.23E-04
2	1CF	<i>Erkka</i>	0.00227	8.12E-04	0.02432	0.0031	0.00432	0.0013	0.06005	0.00571	0.01174	0.00189
3	2CF	<i>Fred</i>	0.00123	1.58E-04	0.01531	5.76E-04	0.00143	2.15E-04	0.0317	8.11E-04	0.00942	4.02E-04
4	2CF	<i>Jean-Baptiste</i>	9.15E-04	1.01E-04	0.01133	5.01E-04	0.0022	1.66E-04	0.02388	4.72E-04	0.00769	2.36E-04
5	2CF	<i>Jessica</i>	0.0015	3.09E-04	0.01888	0.00138	0.00229	5.17E-04	0.0359	0.00196	0.01236	9.62E-04
6	2D1	<i>Kenneth</i>	0.00252	6.29E-04	0.01392	0.00172	0.00426	9.68E-04	0.03334	0.00251	0.01161	0.00133
7	1CD	<i>Blat</i>	0.00231	7.74E-04	0.01019	0.00171	0.00534	0.00132	0.03096	0.00334	0.00836	0.00143
8	1CD	<i>Bonin</i>	0.0044	0.00136	0.04743	0.00615	0.00572	0.0018	0.09073	0.00839	0.02327	0.00322
9	1CD	<i>Bregan(2)</i>	0.00118	2.04E-04	0.01847	0.00101	0.00375	3.65E-04	0.04223	0.00113	0.00898	4.44E-04
10	1CD	<i>Bregan(3)</i>	7.30E-04	1.36E-04	0.00587	6.22E-04	8.08E-04	1.90E-04	0.02012	6.21E-04	0.00436	2.63E-04
11	1D2	<i>Juliette</i>	0.00129	2.04E-04	0.01103	6.38E-04	0.00199	3.25E-04	0.02803	0.00104	0.00962	5.38E-04
12	1D2	<i>Günter(1)</i>	9.20E-04	1.32E-04	0.01094	4.77E-04	0.00187	2.09E-04	0.01493	5.60E-04	0.0058	3.25E-04
13	1D2	<i>Günter(2)</i>	6.66E-04	1.02E-04	0.0057	3.29E-04	0.0014	1.62E-04	0.01169	4.32E-04	0.0038	2.38E-04
14	2D2	<i>Stefan</i>	0.00139	4.92E-04	0.00929	0.00136	0.00228	6.69E-04	0.02377	0.00241	0.00355	7.10E-04



# **Annexe J. Analyses en Composantes Principales (ACP)**

## Annexe J. Analyses en composantes principales (ACP)

---

L'analyse en composante est un outil statistique puissant pour présenter un ensemble de données décrit par plus de deux variables. L'interprétation des graphiques fournis par l'ACP repose essentiellement sur la valeur propre (ou Eigenvalue), qui correspond à la variance décrite par chaque composante principale (PC). En général, les PC présentant une valeur propre supérieure à 1 sont suffisantes pour expliquer l'ensemble des données initiales.

Pour rappel, dans ce manuscrit, deux ACP ont été effectuées :

- L'ACP1 sur 59 analyses de particules cométaires décrites par 6 ions : H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup>.
- L'ACP2 sur 14 analyses de particules cométaires décrites par 11 ions : H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup> et Fe<sup>+</sup>, mais aussi O<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>.

Les tableaux suivants présentent les paramètres associés aux deux ACP effectuées. De plus, les PC3 de chacune de ces deux ACP sont présentées, en fonction de PC1, en fonction de PC2 mais aussi dans des plans de projection en 3D, permettant de visualiser la dispersion des données à partir de ces trois composantes principales simultanément. Pour l'ACP1, le code couleur, relatif à l'intensité des rapports Fe<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> et C<sup>+</sup>/Si<sup>+</sup> associé à chaque analyse, a été conservé dans les nouvelles projections.

Bien que nous ayons encore du mal à interpréter la dispersion des données selon l'axe PC3, il est intéressant de noter que, dans le cas de la PC1, les pôles opposés à Si<sup>+</sup> semblent être « sous-séparés » par l'axe PC3. En effet, d'une part Fe<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> s'opposent à Mg<sup>+</sup> pour le pôle « minéral » tandis que C<sup>+</sup> se détache de H<sup>+</sup> dans le pôle « organique ». Cela pourrait renseigner sur l'élément majoritairement constitutif d'une phase donnée. Sur la Figure J.2 par exemple, les deux quadrants supérieurs, pourraient renseigner d'une phase minérale appauvrie en Mg et une phase organique appauvrie en H. À l'opposé, les deux quadrants inférieurs feraient référence à des phases minérales et organique respectivement plus riches en Mg et H. Il serait intéressant de voir comment se comportent ces éléments face à l'irradiation, afin de voir si cet axe PC3 ne pourrait pas renseigner sur ce type de processus.

**ACP1 : 6 ions**

Tableau J.1 - Vecteurs propres de l'ACP1 effectuées sur le jeu de données 1. PC = composante principale.

Variable	PC1 (57.0%)	PC2 (29.9%)	PC3 (7.4%)	PC4 (4.0%)	PC5 (1.8%)	PC6 (0.0%)
H+	0.51362	0.78011	-0.32644	0.06521	-0.12963	3.40E-16
C+	0.34651	0.8619	0.32193	-0.02931	0.18045	7.50E-17
Na+	0.84112	-0.39053	0.26862	-0.24168	-0.09715	3.83E-16
Mg+	0.82778	-0.35974	-0.36937	-0.09173	0.20129	5.86E-17
Si+	-0.96913	-0.21523	-0.00628	0.08316	0.08669	6.42E-16
Fe+	0.83754	-0.33628	0.15503	0.40173	0.00378	6.12E-17

Tableau J.2 - Valeurs propres (Eigenvalue), pourcentage de la variance et pourcentage cumulé de la variance associés à chaque composante principale de l'ACP1.

PC	Valeur propre	Percentage Variance (%)	of Cumulative (%)
1	3.41725	56.9542	56.9542
2	1.79279	29.8799	86.8341
3	0.44287	7.38114	94.21524
4	0.24024	4.00393	98.21916
5	0.10685	1.78084	100
6	6.87E-31	1.15E-29	100

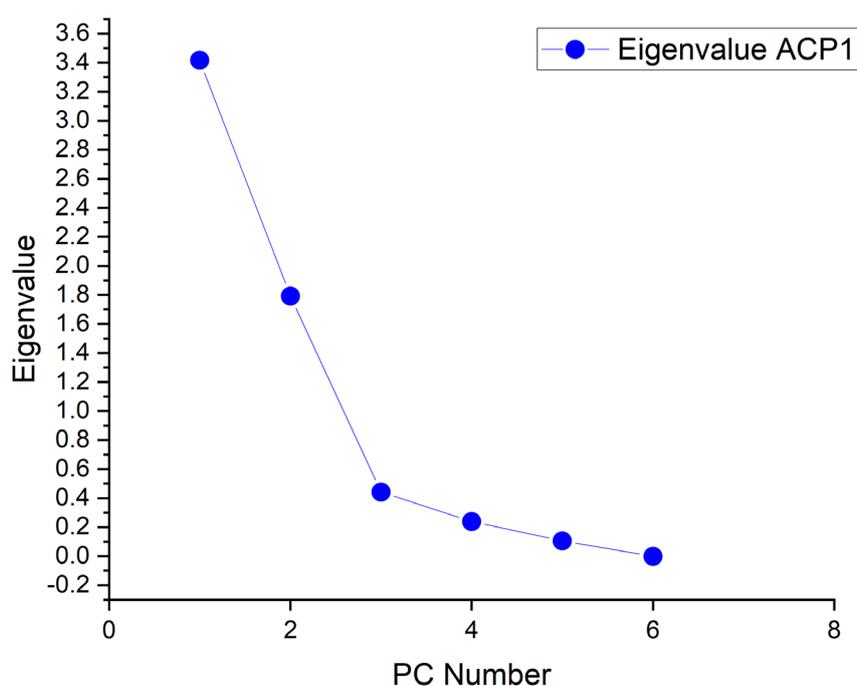


Figure J.1 – Tracé de la valeur propre (Eigenvalue) associée à chaque PC de l'ACP1

Annexe J. Analyses en composantes principales (ACP)

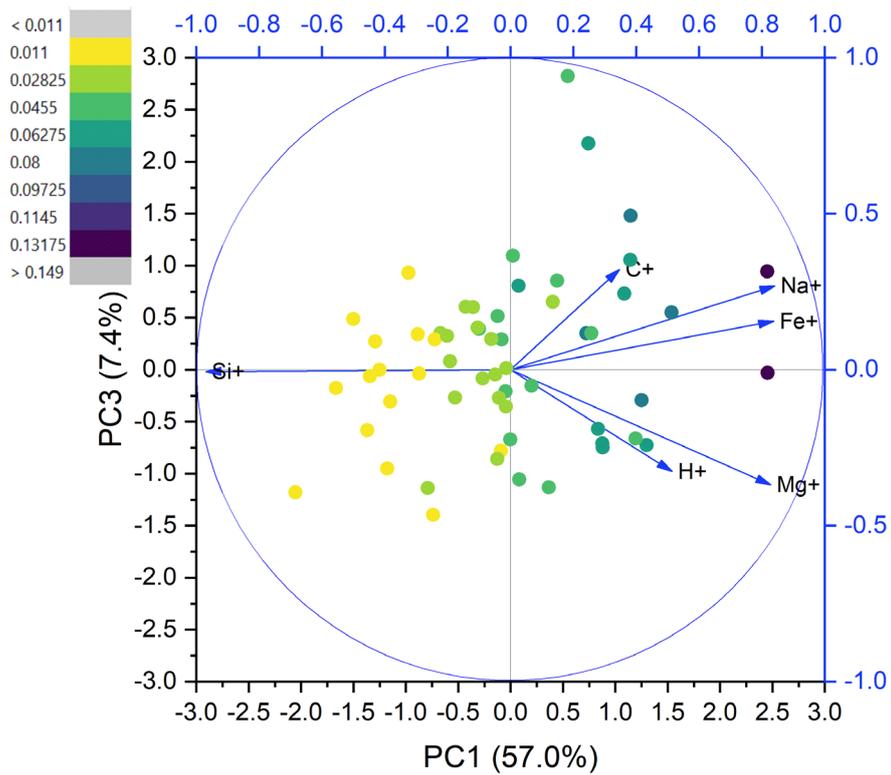


Figure J.2 – PC3 en fonction de PC1 de l'ACP1. Le code couleur correspond à l'intensité du rapport  $Fe^+/Si^+$  de l'analyse cométaire.

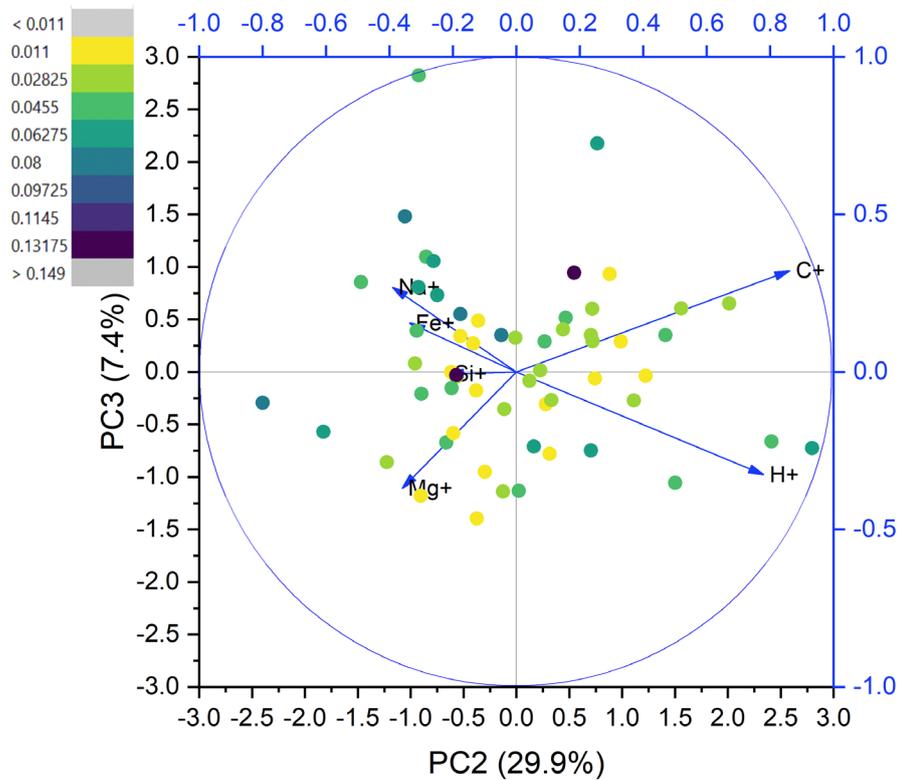


Figure J.3 – PC3 en fonction de PC2 de l'ACP1. Le code couleur correspond à l'intensité du rapport  $Fe^+/Si^+$  de l'analyse cométaire.

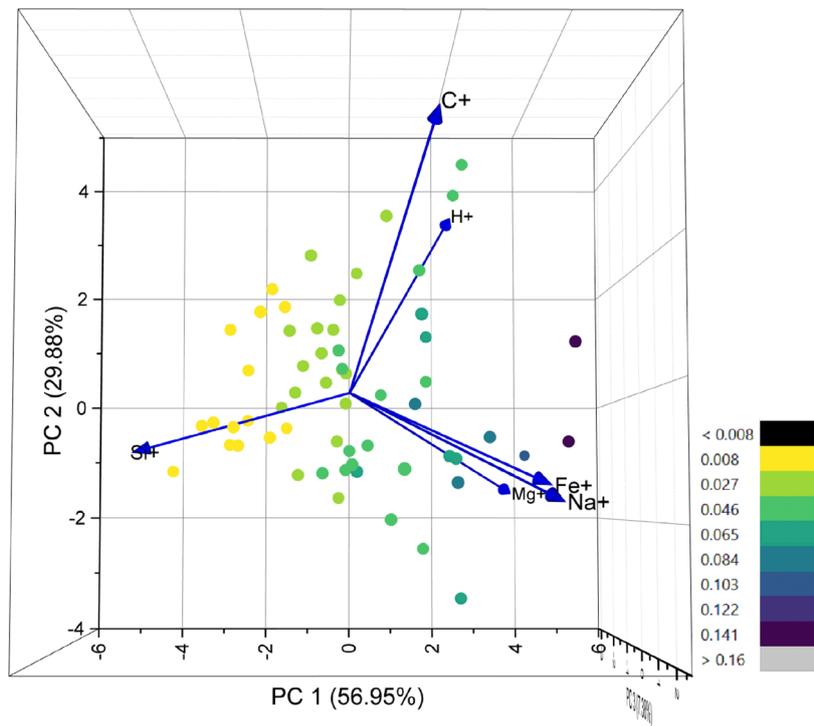


Figure J.4 – Projection 3D de l'ACP1 (PC1, PC2 et PC3). Le code couleur correspond à l'intensité du rapport  $Fe^+/Si^+$  de l'analyse cométaire. Vue n°1

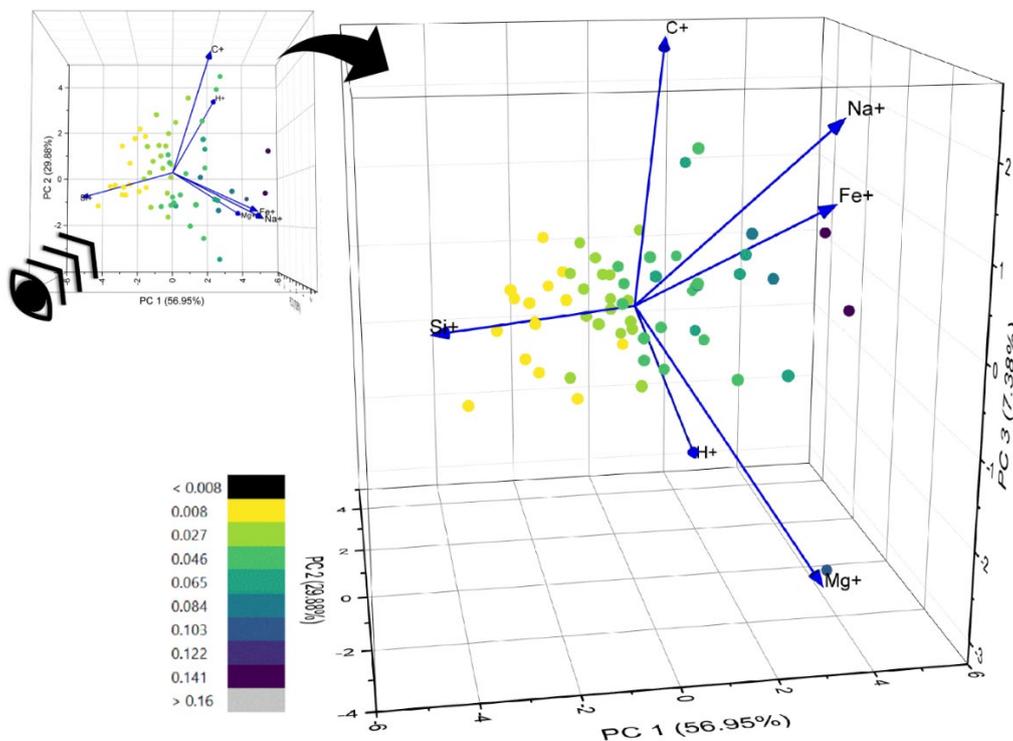


Figure J.5- Projection 3D de l'ACP1 (PC1, PC2 et PC3). Le code couleur correspond à l'intensité du rapport  $Fe^+/Si^+$  de l'analyse cométaire. Vue n°2 orientée différemment de la vue n°1. Le sens de rotation est illustré par le schéma de l'œil dans la petite figure en haut à gauche, qui fait référence à la vue n°1 de la Figure J.4.

Annexe J. Analyses en composantes principales (ACP)

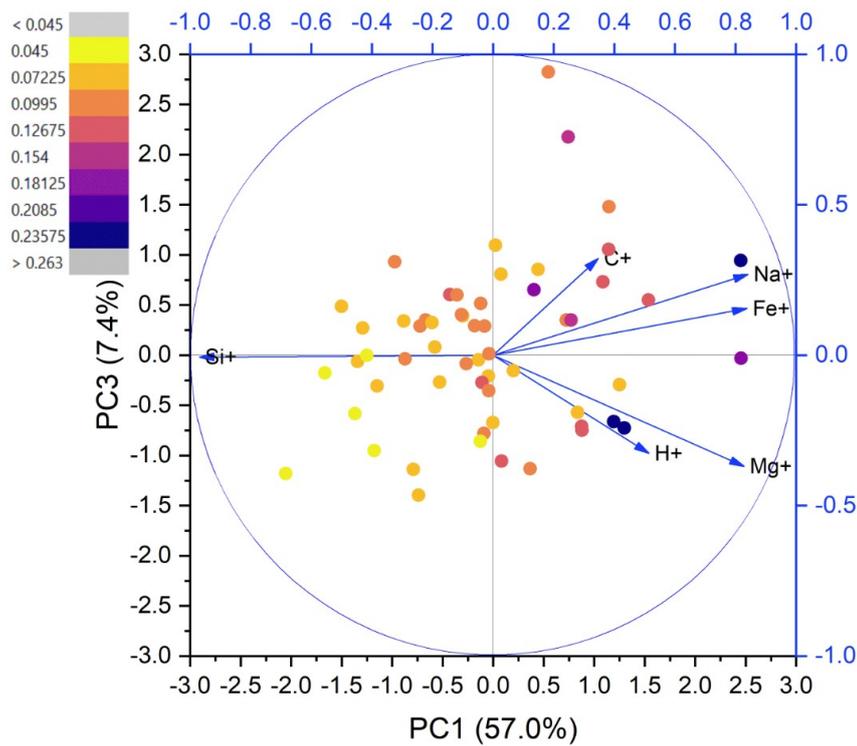


Figure J.6– PC3 en fonction de PC1 de l'ACP1. Le code couleur correspond à l'intensité du rapport C+/Si+ de l'analyse cométaire.

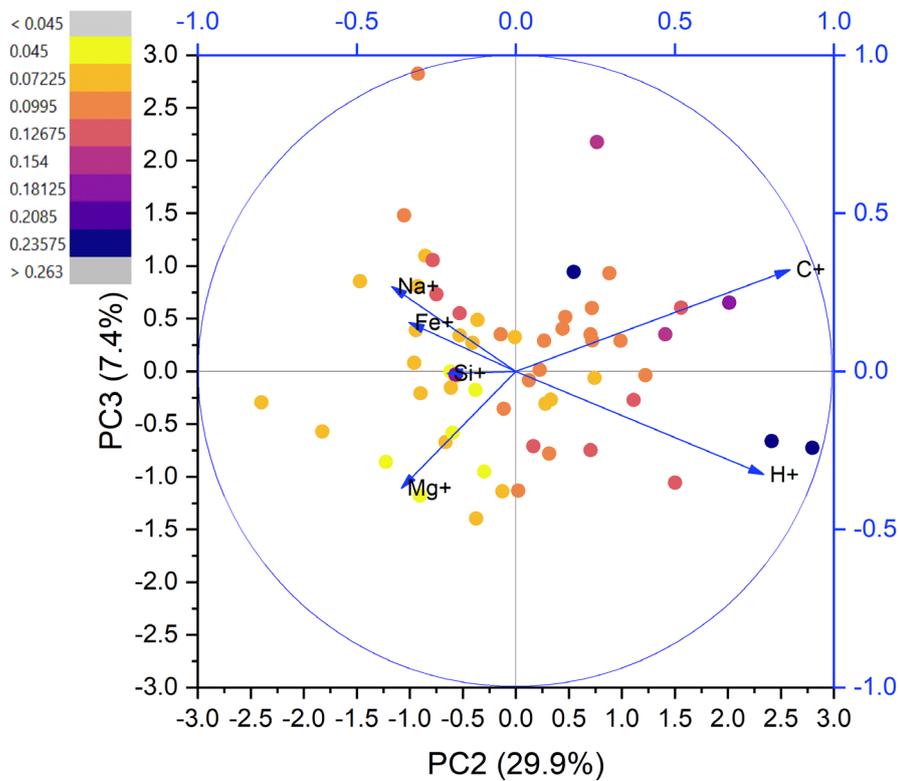


Figure J.7 – PC3 en fonction de PC2 de l'ACP1. Le code couleur correspond à l'intensité du rapport C+/Si+ de l'analyse cométaire.

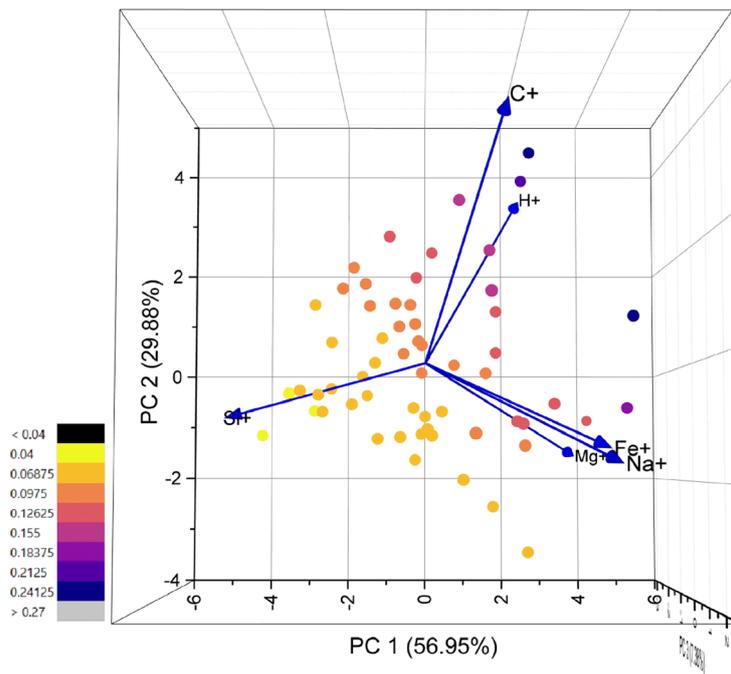


Figure J.8 – Projection 3D de l'ACP1 (PC1, PC2 et PC3). Le code couleur correspond à l'intensité du rapport C+/Si+ de l'analyse cométaire. Vue n°1.

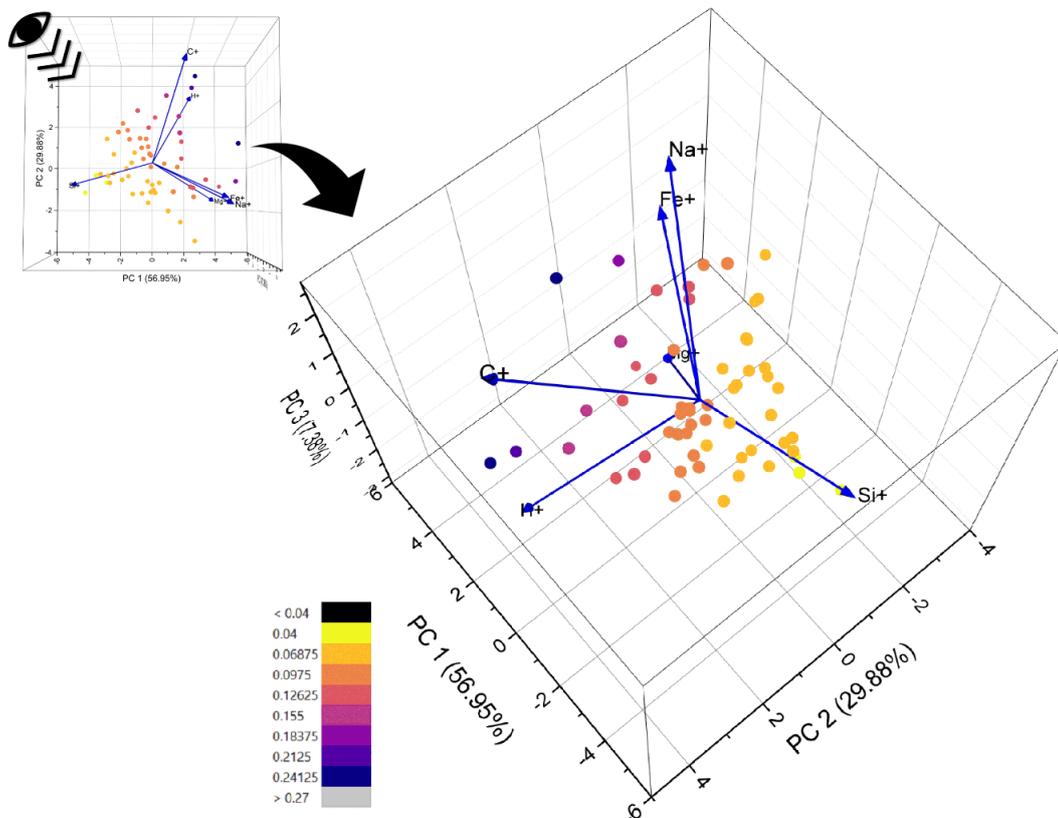


Figure J.9 - Projection 3D de l'ACP1 (PC1, PC2 et PC3). Le code couleur correspond à l'intensité du rapport C+/Si+ de l'analyse cométaire. Vue n°2 orientée différemment de la vue n°1. Le sens de rotation est illustré par le schéma de l'œil dans la petite figure en haut à gauche, qui fait référence à la vue n°1 de la Figure J.8.

## Annexe J. Analyses en composantes principales (ACP)

### ACP2 : 11 ions

Tableau J.3– Vecteurs propres de l'ACP2 effectuées sur le jeu de données 2

Variable	PC1 (46.7%)	PC2 (28.1%)	PC3 (17.7%)	PC4 (3.5%)	PC5 (1.5%)	PC6 (1.2%)	PC7 (0.8%)	PC8 (0.4%)	PC9 (0.2%)	PC10 (0.1%)	PC11 (0.0%)
H+	-0.01779	0.88928	-0.41149	-0.02961	-0.17534	0.00321	0.01819	-0.08179	0.01763	0.02413	1.78E-16
C+	0.01344	0.88919	-0.4047	0.05936	0.1374	0.02013	-0.08054	0.11614	0.0509	-2.80E-04	3.79E-17
O+	0.56217	0.68332	0.2641	-0.33028	0.0868	0.1121	0.11953	0.01617	-0.05919	-0.00685	8.06E-19
Na+	0.84475	-0.33463	-0.39821	-0.06233	0.03789	-0.0139	-0.08161	-0.03076	-0.0217	-0.04747	2.01E-16
Mg+	0.7913	-0.43538	-0.30642	0.1477	-0.19572	0.13257	0.0445	0.09668	-0.03483	0.01242	2.70E-17
Al+	0.82805	0.03337	0.48396	-0.15724	-0.14187	-0.1503	0.04632	0.04462	0.08523	-0.01273	8.96E-18
Si+	-0.7561	-0.34064	0.54879	0.04517	0.06494	0.01088	0.05203	0.04362	0.0015	0.01074	3.13E-16
S+	0.49279	0.65672	0.3514	0.42992	0.01869	-0.10465	0.06018	-0.01153	-0.04748	-0.01622	1.51E-18
K+	0.73652	0.13305	0.62917	-0.04694	-0.01413	0.00603	-0.19793	-0.00398	-0.03807	0.03021	1.92E-17
Ca+	0.92048	-0.19435	0.17286	0.15666	0.12839	0.17758	0.03846	-0.06526	0.08167	0.00947	4.46E-18
Fe+	0.76706	-0.36632	-0.46014	-0.04824	0.15473	-0.18256	0.06471	0.00272	-0.01874	0.03945	2.74E-17

## Annexe J. Analyses en composantes principales (ACP)

Tableau J.4 – Valeurs propres (Eigenvalue), pourcentage de la variance et pourcentage cumulé de la variance associés à chaque composante principale de l'ACP2.

Factor	Valeur propre	Percentage of Variance (%)	Cumulative (%)
1	5.13462	46.67835	46.67835
2	3.08803	28.073	74.75136
3	1.95165	17.74232	92.49367
4	0.37985	3.45318	95.94685
5	0.16222	1.47469	97.42154
6	0.12931	1.17554	98.59709
7	0.08306	0.7551	99.35219
8	0.03904	0.35493	99.70711
9	0.02608	0.2371	99.94422
10	0.00614	0.05578	100
11	1.73E-31	1.57E-30	100

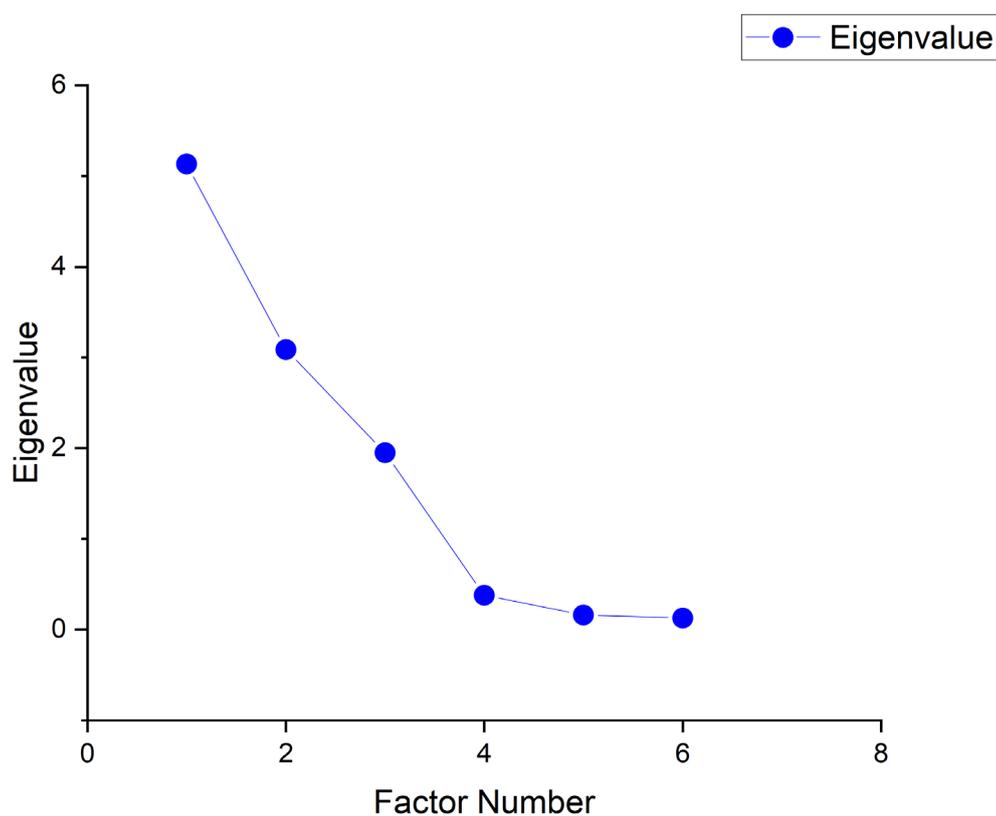


Figure J.10 – Tracé de la valeur propre (Eigenvalue) associée à chaque PC de l'ACP2

Annexe J. Analyses en composantes principales (ACP)

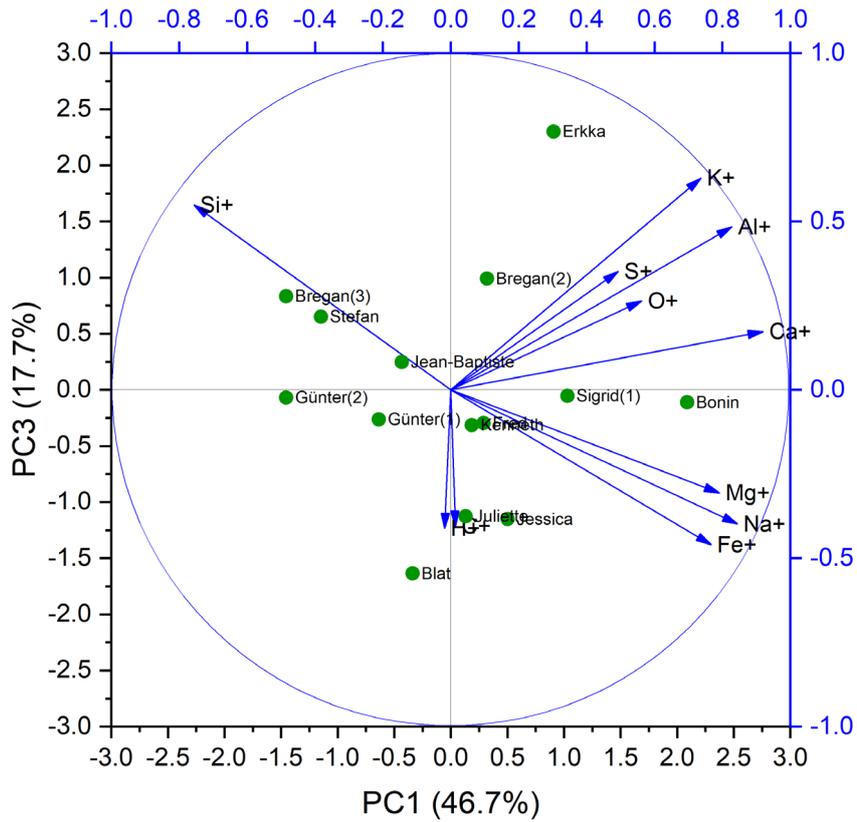


Figure J.11 – PC3 en fonction de PC1 de l'ACP2. Le nom de l'analyse cométaire est renseigné.

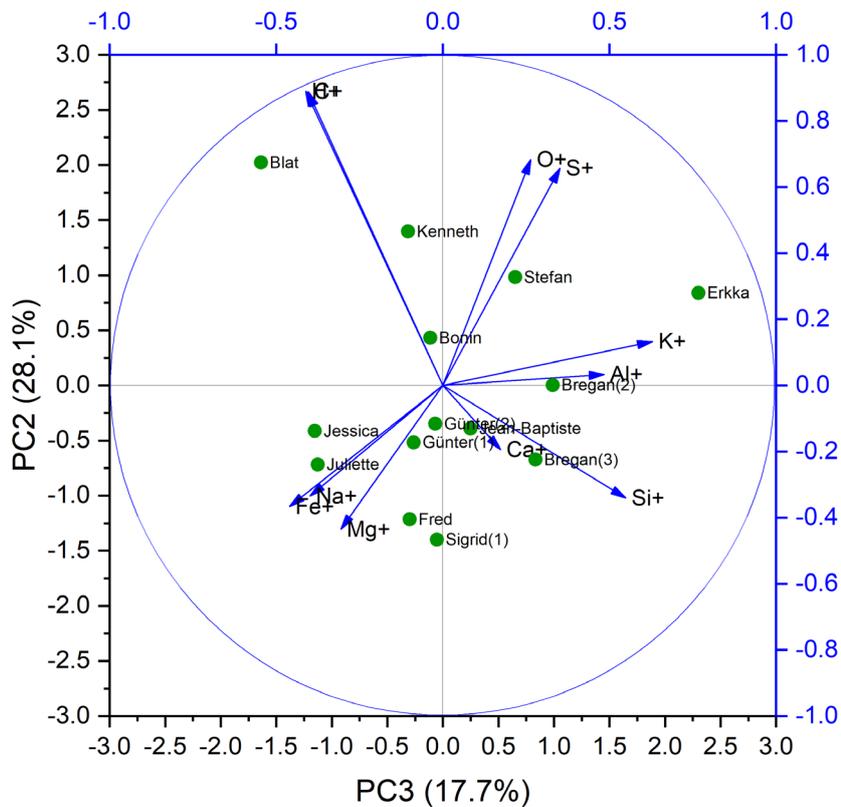


Figure J.12 – PC3 en fonction de PC2 de l'ACP2. Le nom de l'analyse cométaire est renseigné.

# **Annexe K. Relation entre les nombres de coups de $H^+$ , $C^+$ , $Na^+$ , $Mg^+$ , $Si^+$ et $Fe^+$**

## Annexe K. Tracés des corrélations entre les 6 ions élémentaires majeurs

Pour les 59 analyse n'impliquant pas de pulvérisation, nous avons mesuré le nombre de coups relatifs aux ions  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Si^+$  et  $Fe^+$ . La somme des nombres de coups de ces 6 ions a été normalisée à 100. La Figure K.1 montre le nombre d'ions normalisé d'un premier ion en fonction de celui d'un second. Les corrélations et anticorrélations sont indiquées en rouge et bleu, respectivement.

Cette figure vient compléter le tableau Tableau 3.1 présenté dans la partie 3.1.1.3.1.

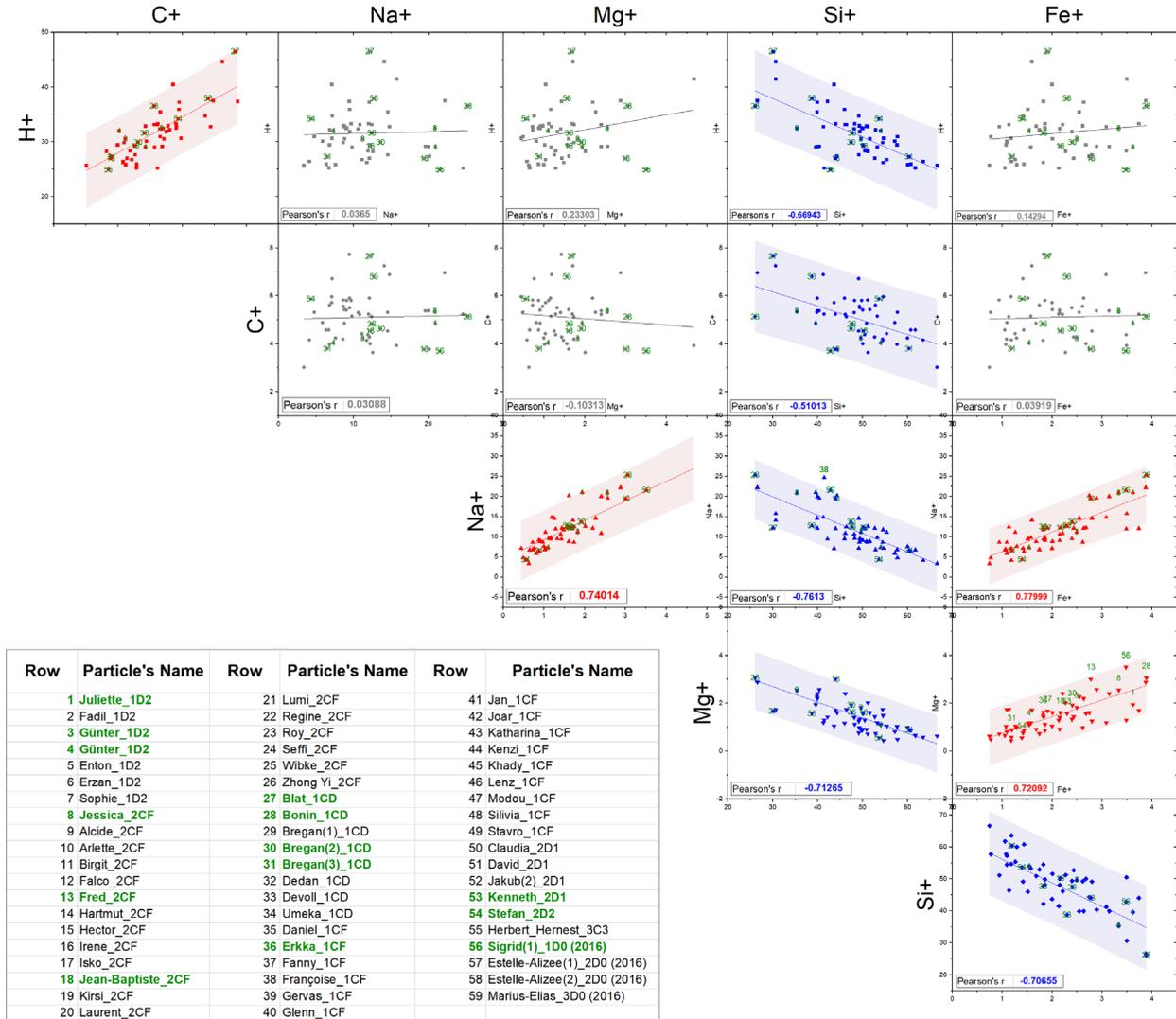


Figure K.1 – Tracés des nombres de coups normalisés d'un premier ion en fonction de celui d'un second. Les ions considérés sont  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Si^+$  et  $Fe^+$ .

# **Annexe L. Rapports ioniques des analyses impliquant une étape de pulvérisation**

## Annexe L. Rapports ioniques des analyses impliquant pulvérisation

Dans la partie, 3.1.2.2, nous avons discuté de l'effet de la pulvérisation sur les rapports d'intensité ionique entre les éléments  $H^+$ ,  $C^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$  et  $Fe^+$  par rapport à  $Si^+$ . Nous avons vu que trois groupes se distinguaient, en fonction du comportement des rapports ioniques des analyses pré et post-pulvérisation. Pour rappel :

- $H^+/Si^+$  et  $C^+/Si^+$  restent globalement identiques dans les spectres pré et post-pulvérisation. Seules les particules Filipe, Robert et Stephan présentent des différences significatives, témoignant d'une diminution d'intensité de ces deux ions dans les spectres, par rapport à  $Si^+$ .
- $Na^+/Si^+$  et  $K^+/Si^+$  présente presque la même valeur avant et après pulvérisation sur les particules Andréa et Filipe. Néanmoins, pour les autres particules ces rapports sont 10 à 100 plus élevées après la pulvérisation.
- les rapports  $Mg^+/Si^+$ ,  $Al^+/Si^+$ ,  $Ca^+/Si^+$  et  $Fe^+/Si^+$  présentent **tous** une forte augmentation, comprise entre un facteur 2 et 100, après la pulvérisation.

Ici, j'ai tracé les rapports ioniques évoluant de la même manière afin de visualiser différemment et mettre en évidence de potentielles corrélations entre rapports ioniques.

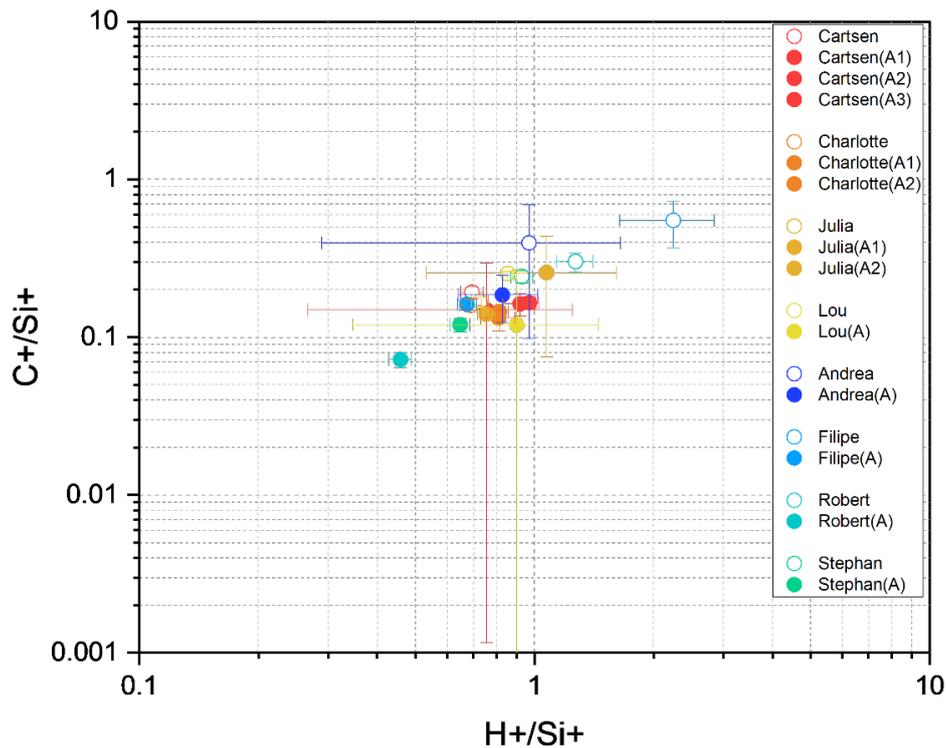


Figure L.1 - Rapport  $C^+/Si^+$  tracé en fonction du rapport  $H^+/Si^+$  des analyses cométaires pré-pulvérisation (cercles pleins) et post-pulvérisation (cercles creux). Une couleur est associée à chacune des 8 particules considérées.

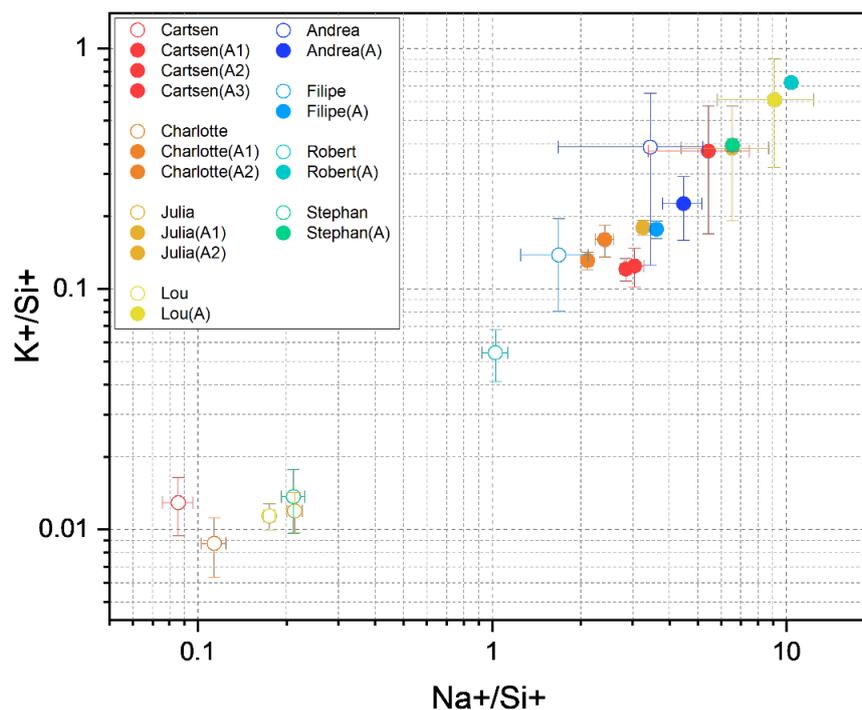


Figure L.2 – Rapport  $K^+/Si^+$  tracé en fonction du rapport  $Na^+/Si^+$  des analyses cométaires pré-pulvérisation (cercles pleins) et post-pulvérisation (cercles creux). Une couleur est associée à chacune des 8 particules considérées.

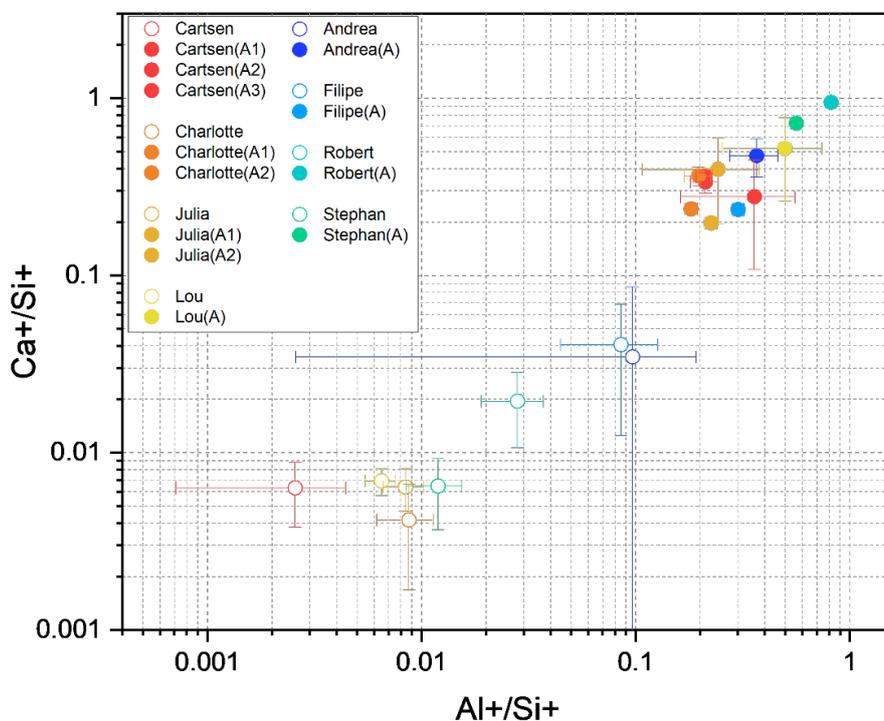


Figure L.3 – Rapport  $Ca^+/Si^+$  tracé en fonction du rapport  $Al^+/Si^+$  des analyses cométaires pré-pulvérisation (cercles pleins) et post-pulvérisation (cercles creux). Une couleur est associée à chacune des 8 particules considérées.

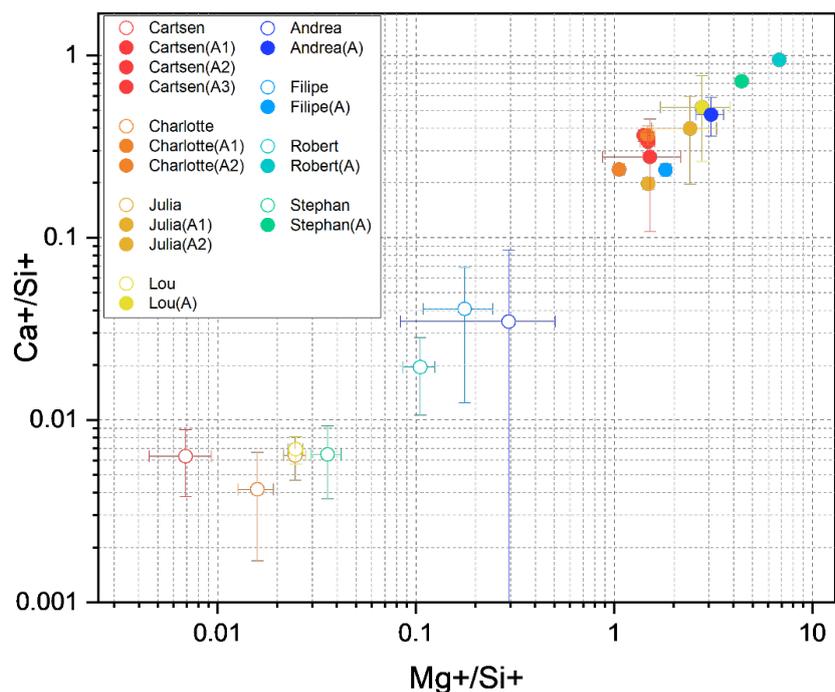


Figure L.4 – Rapport  $\text{Ca}^+/\text{Si}^+$  tracé en fonction du rapport  $\text{Mg}^+/\text{Si}^+$  des analyses cométaires pré-pulvérisation (cercles pleins) et post-pulvérisation (cercles creux). Une couleur est associée à chacune des 8 particules considérées.

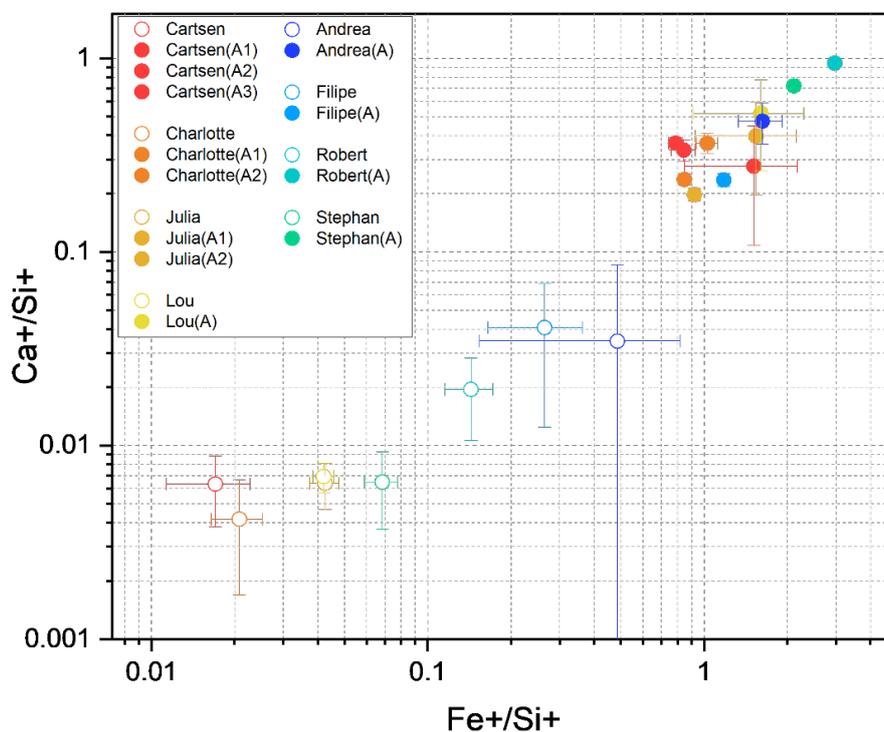


Figure L.5 – Rapport  $\text{Ca}^+/\text{Si}^+$  tracé en fonction du rapport  $\text{Fe}^+/\text{Si}^+$  des analyses cométaires pré-pulvérisation (cercles pleins) et post-pulvérisation (cercles creux). Une couleur est associée à chacune des 8 particules considérées.

# **Annexe M. Quantification RSF XM vs RSF RM**

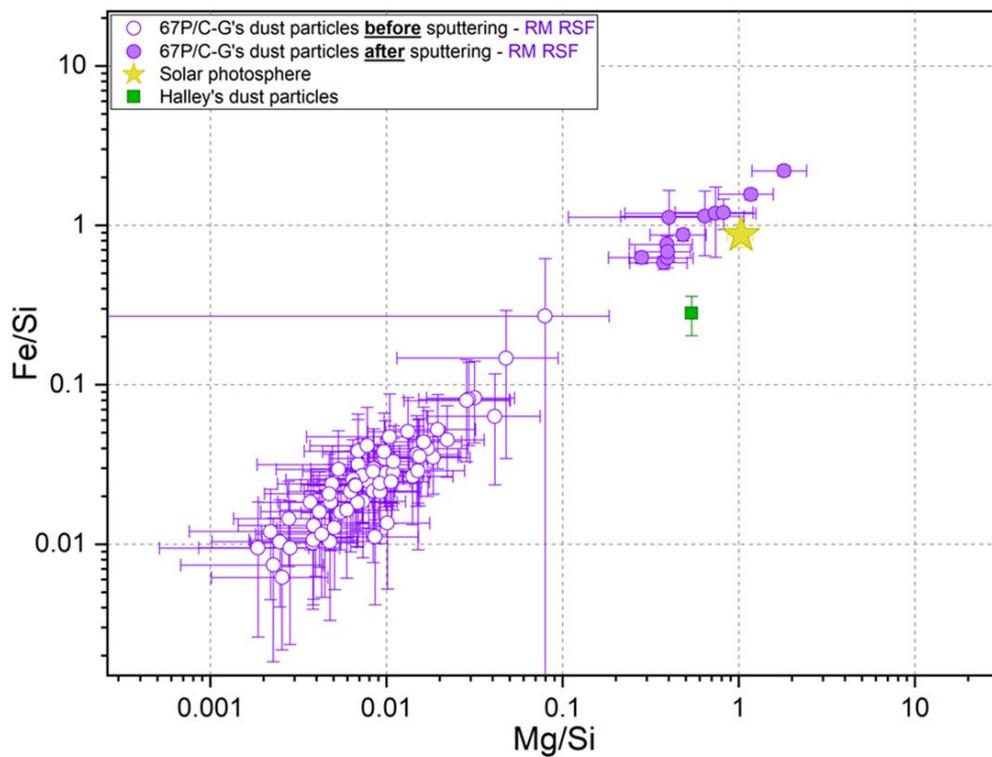
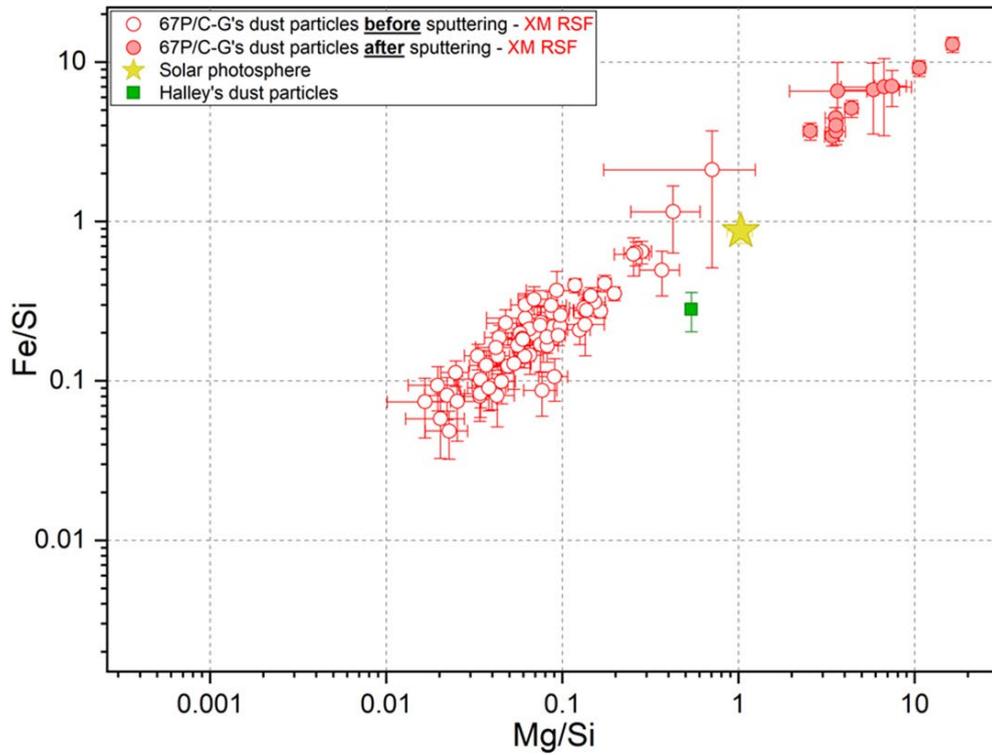
Ici, la quantification élémentaire de la composition des particules de poussières cométaires calculée à partir des RSF **XM** est comparée à la quantification effectuée à partir des RSF **RM**.

Le panneau supérieur compare les abondances des particules analysées pré et post pulvérisation quantifiées par l'application des RSF issus de COSIMA **XM** (en rouge). Le panneau inférieur compare les mêmes analyses, cette fois-ci quantifiées avec le RSF issu de COSIMA **RM** (en violet).

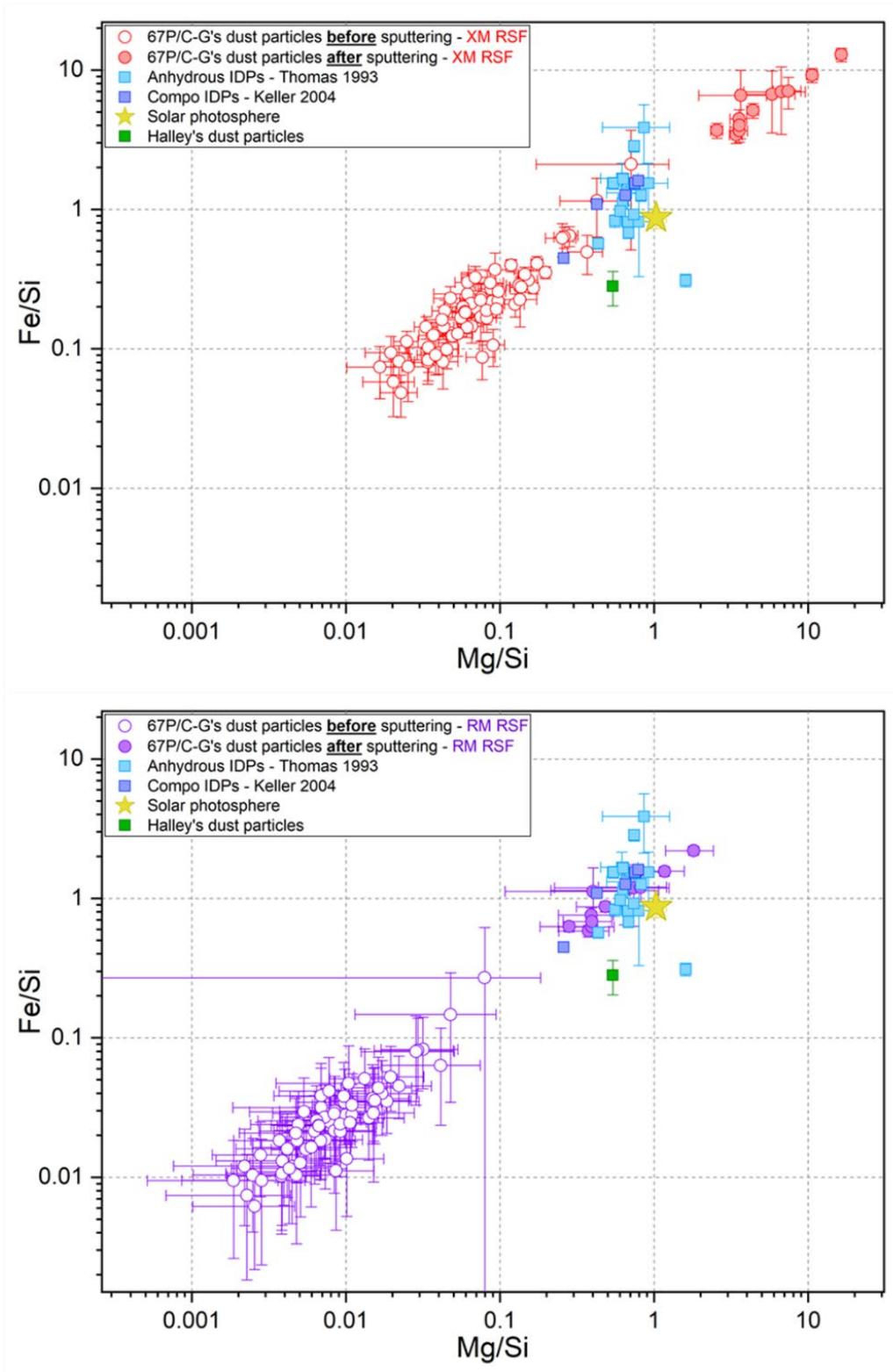
Sur le panneau supérieur (RSF **XM**), les rapports Mg/Si et Fe/Si des analyses pré-pulvérisation sont majoritairement inférieurs à 1. Les analyses post-pulvérisation sont quant à elles largement supérieures aux valeurs solaires (jusqu'à 10 fois plus). Dans le panneau inférieur (RSF **RM**), les analyses pré-pulvérisation présentent toutes des rapports Mg/Si et Fe/Si inférieurs à 1, globalement plus faibles que les valeurs calculées à partir de la quantification par les RSF **XM**. Cependant, les rapports Mg/Si et Fe/Si des analyses post-pulvérisation quantifiées par les RSF **RM** présentent globalement des valeurs proches des valeurs solaires.

Globalement, les analyses pré-pulvérisation présentent un appauvrissement en Mg et Fe par rapport au Si et au Soleil, quel que soit le type de RSF appliqué (**RM** ou **XM**). La différence réside dans l'amplitude de cet appauvrissement. L'appauvrissement est plus important avec l'application du RSF **RM** qu'avec le RSF **XM**. Les analyses post-pulvérisation présentent deux résultats bien distincts. Dans un cas, l'ensemble des données présentent un large enrichissement (proche d'un facteur 10) en Mg et Fe par rapport au silicium et au soleil. Dans l'autre cas, l'abondance de ces trois éléments est globalement similaire aux valeurs solaires. À titre de comparaison, les rapports Mg/Si et Fe/Si des CP-IDPs, des GEMS et des minéraux portant des rims (cœur et surface) sont également présentés.

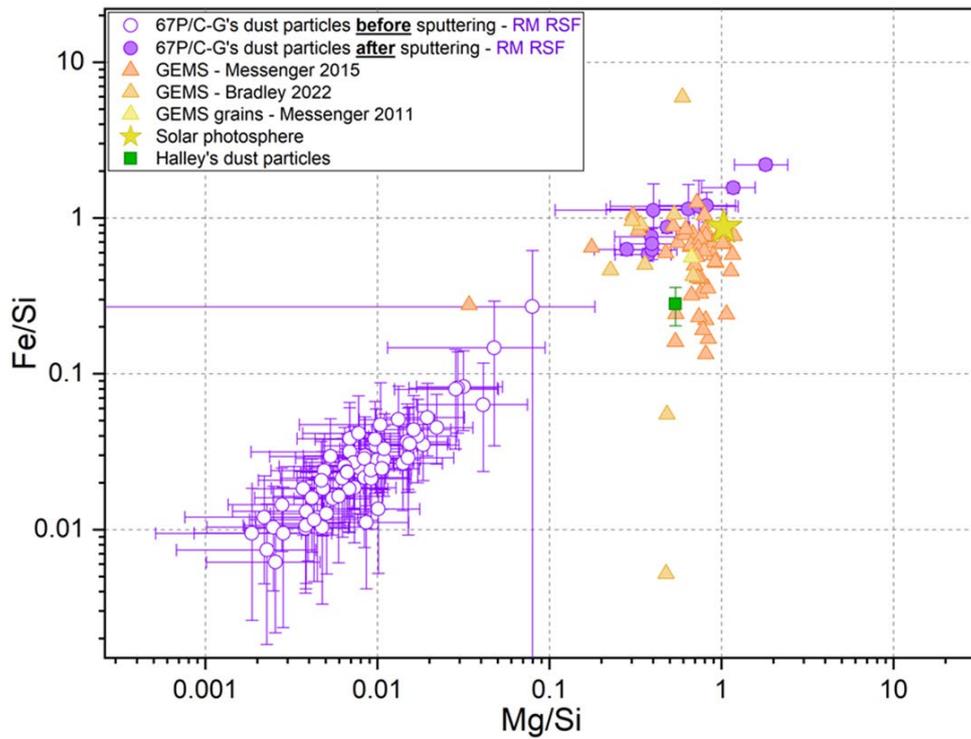
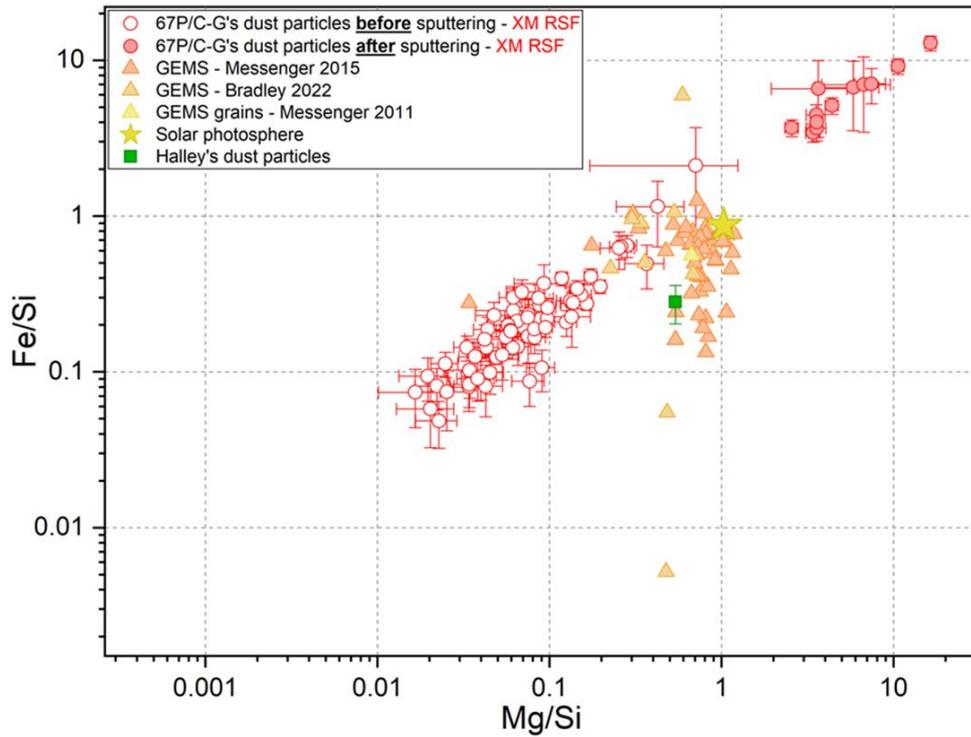
**Composition élémentaire des particules cométaires, de Halley et du Soleil**



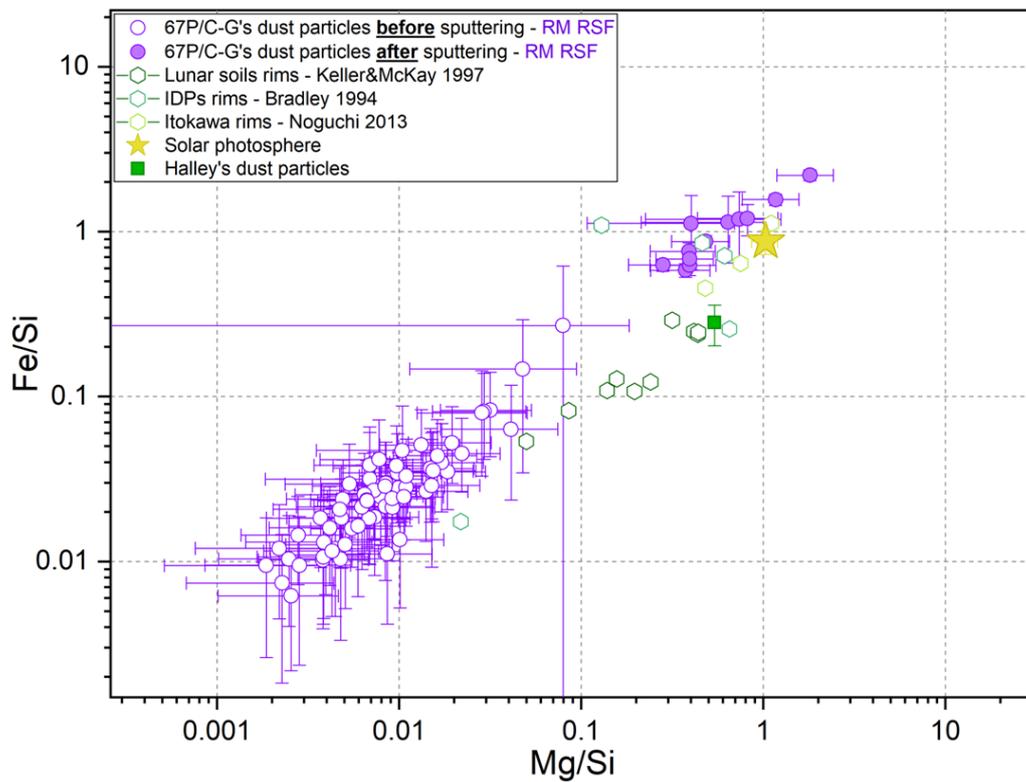
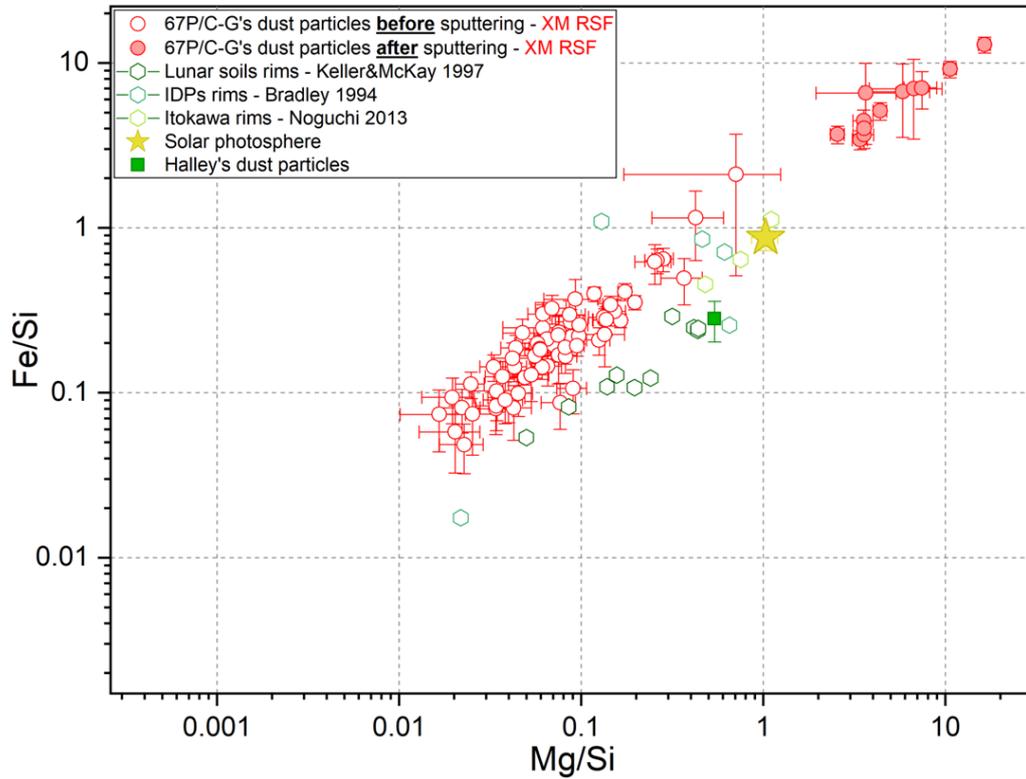
**Composition élémentaire des particules cométaires, de Halley, du Soleil et des CP-IDPs**



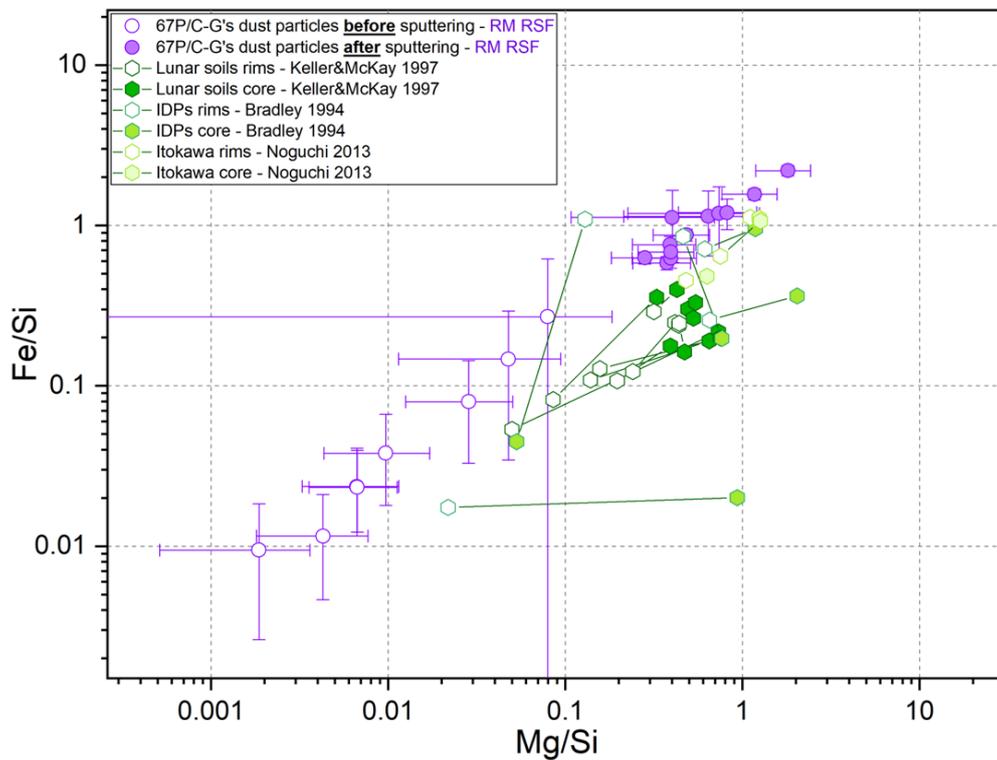
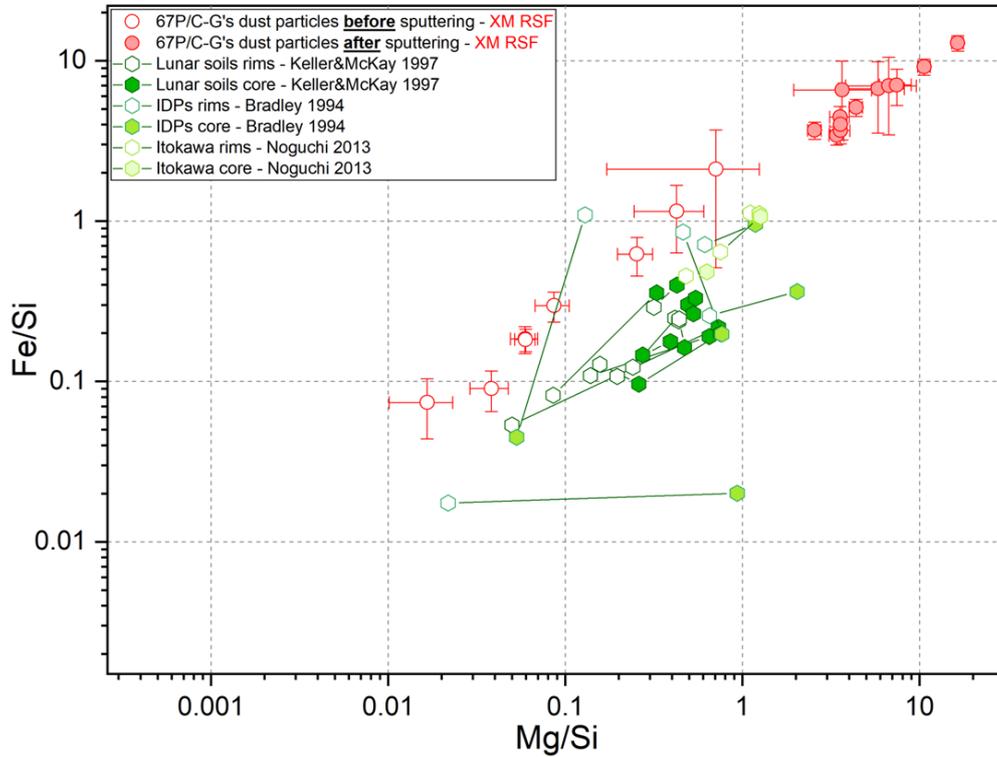
**Composition élémentaire des particules cométaires, de Halley, du Soleil et des GEMS**



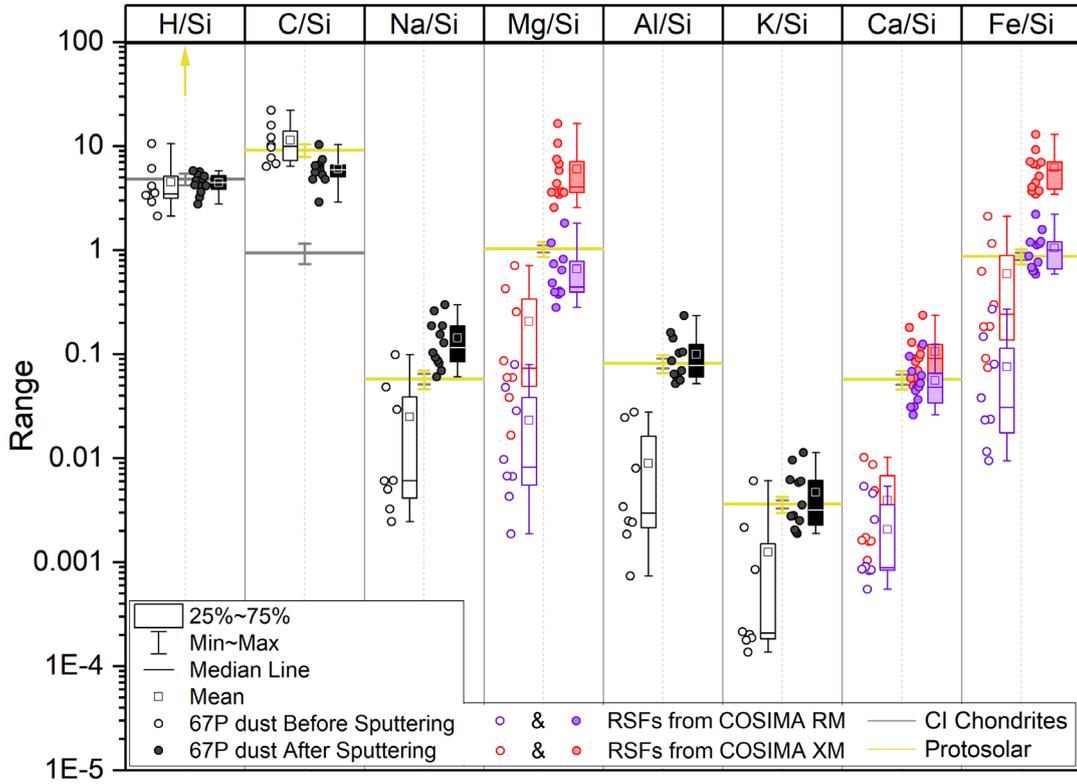
**Composition élémentaire des particules cométaires, de Halley, du Soleil et des rims**



**Composition élémentaire des particules cométaires, de Halley, du Soleil et des minéraux portant des rims (cœur et surface)**



**Composition élémentaire des particules cométaires de tous les éléments d'intérêt avec les deux quantifications (RM et XM)**



**Annexe N. Abondance élémentaire  
des 11 éléments, pour les trois types  
d'analyses cométaires**

## Annexe N. Abondance élémentaire des 11 éléments, pour les trois types d'analyses cométaires

Dans le corps du texte, nous avons discuté des éléments H, C, Na, Mg, Al, Si, K, Ca et Fe. La quantification des éléments O et S ont été mises à part en raison de leur caractère électronégatif mais aussi en raison du facteur de calibration (RSF). Ce tableau présente les quantifications tout de même effectuées, pour lesquelles nous suggérons des vérifications avec le mode négatif de l'instrument COSIMA.

Tableau N.1 – Abondance élémentaire des 11 éléments, pour les trois types d'analyses cométaires : sans pulvérisation impliquée (sans pulv.), pré-pulvérisation (pré-pulv.) et post-pulvérisation (post-pulv.). Les abondances élémentaires de l'oxygène et du soufre sont discutables, d'où la couleur rouge.

Type d'analyse	Nombre d'analyses	Nombre de particules	Éléments	Abondance	+ $\sigma$	- $\sigma$
Sans pulv.	59	55	H	3.80E+00	1.56E+00	1.26E+00
Sans pulv.	59	55	C	3.82E+00	1.15E+00	8.40E-01
<b>Sans pulv.</b>	<b>59</b>	<b>55</b>	<b>O</b>	<b>1.31E+00</b>	<b>1.06E+00</b>	<b>4.13E+00</b>
Sans pulv.	59	55	Na	8.37E-03	1.61E-02	5.61E-03
Sans pulv.	59	55	Mg	1.07E-02	6.53E-03	4.21E-03
Sans pulv.	59	55	Al	3.09E-03	2.89E-03	1.56E-03
Sans pulv.	59	55	Si	1.00E+00		
<b>Sans pulv.</b>	<b>59</b>	<b>55</b>	<b>S</b>	<b>7.24E-01</b>	<b>1.46E-01</b>	<b>1.46E-01</b>
Sans pulv.	59	55	K	4.85E-04	4.77E-04	2.42E-04
Sans pulv.	59	55	Ca	1.07E-03	6.25E-04	4.01E-04
Sans pulv.	59	55	Fe	2.88E-02	1.81E-02	1.17E-02
Pré-pulv.	8	8	H	3.57E+00	2.09E+00	1.80E+00
Pré-pulv.	8	8	C	8.81E+00	2.76E+00	2.05E+00
<b>Pré-pulv.</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>O</b>	<b>3.64E+00</b>	<b>3.33E+00</b>	<b>1.14E+01</b>
Pré-pulv.	8	8	Na	6.40E-03	1.25E-02	4.40E-03
Pré-pulv.	8	8	Mg	7.54E-03	4.93E-03	3.30E-03
Pré-pulv.	8	8	Al	3.10E-03	3.14E-03	1.81E-03
Pré-pulv.	8	8	Si	1.00E+00		
<b>Pré-pulv.</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>S</b>	<b>2.17E+00</b>	<b>5.96E-01</b>	<b>5.96E-01</b>
Pré-pulv.	8	8	K	2.41E-04	2.52E-04	1.35E-04
Pré-pulv.	8	8	Ca	7.89E-04	5.36E-04	3.70E-04
Pré-pulv.	8	8	Fe	2.45E-02	1.64E-02	1.09E-02
Post-pulv.	12	8	H	3.92E+00	1.82E+00	1.51E+00
Post-pulv.	12	8	C	5.26E+00	1.67E+00	1.25E+00
<b>Post-pulv.</b>	<b>12</b>	<b>8</b>	<b>O</b>	<b>2.51E+00</b>	<b>2.45E+00</b>	<b>7.88E+00</b>
Post-pulv.	12	8	Na	1.45E-01	2.80E-01	9.75E-02
Post-pulv.	12	8	Mg	8.07E-01	2.61E-01	2.61E-01
Post-pulv.	12	8	Al	1.16E-01	1.09E-01	5.89E-02
Post-pulv.	12	8	Si	1.00E+00		
<b>Post-pulv.</b>	<b>12</b>	<b>8</b>	<b>S</b>	<b>1.45E+00</b>	<b>4.75E-01</b>	<b>4.75E-01</b>
Post-pulv.	12	8	K	4.94E-03	4.91E-03	2.52E-03
Post-pulv.	12	8	Ca	6.18E-02	3.64E-02	2.34E-02
Post-pulv.	12	8	Fe	1.16E+00	6.32E-02	6.32E-02

# **Annexe O. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par réactions FTT et HBT**

## Annexe O. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par FTT et HBT

Cette annexe présente les étapes de sélection, présentés dans le corps du manuscrit pour l'échantillon 10, pour extraire le signal des échantillons 11, 12 et 14 formés par réactions de type FTT et HBT.

### Échantillon 11 (730 °C)

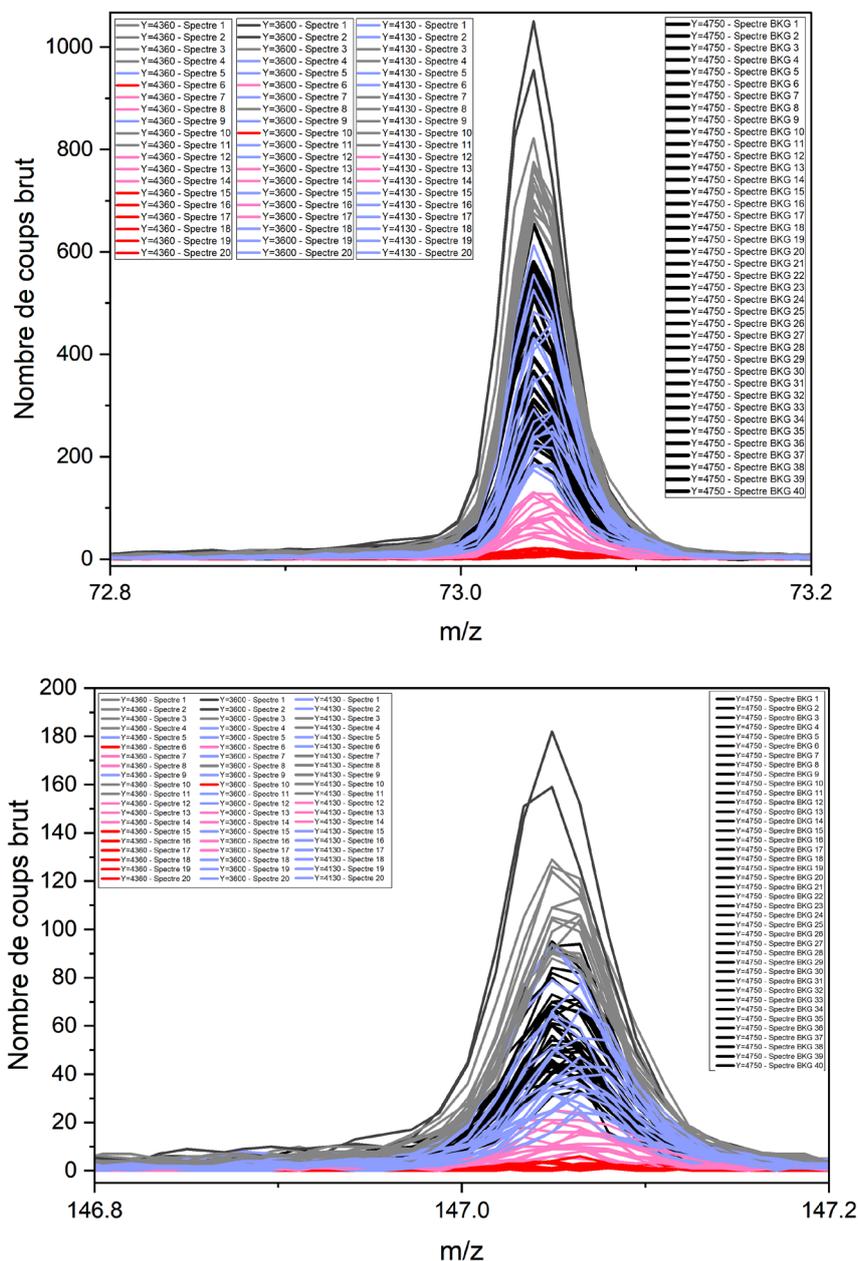


Figure O.1 - Visualisation de l'intensité des pics principaux du PDMS aux rapports  $m/z=73$  (panneau supérieur) et  $m/z=147$  (panneau inférieur) des 100 spectres de masses acquis pour caractériser le signal de l'échantillon 11 et celui de la cible 5A3. Le code couleur associé à chaque spectre est défini selon les mêmes critères que ceux appliqués à l'échantillon 10.

## Annexe O. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par FTT et HBT

---

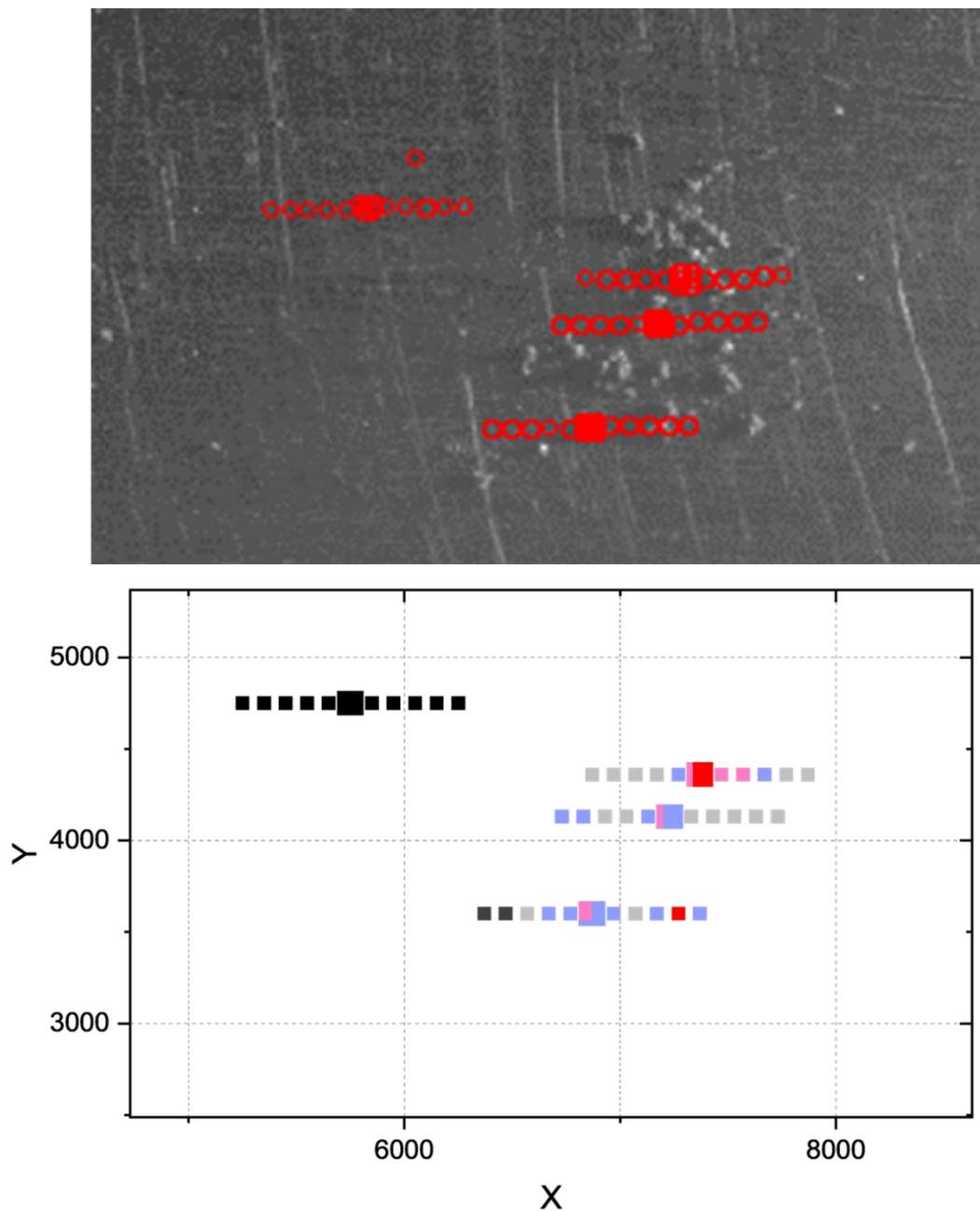


Figure 0.2 – Cartographie des coordonnées associées à chaque spectre de masse acquis pour caractériser l'échantillon 11. Sur le panneau supérieur, les coordonnées des spectres sont superposées à l'image COSISCOPE permettant de visualiser la répartition de l'échantillon 11 sur la cible. Sur la panneau inférieur, le code couleur associé à chaque spectre est défini selon les mêmes critères que ceux appliqués à l'échantillon 10.

Annexe O. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par FTT et HBT

Échantillon 12 (600 °C)

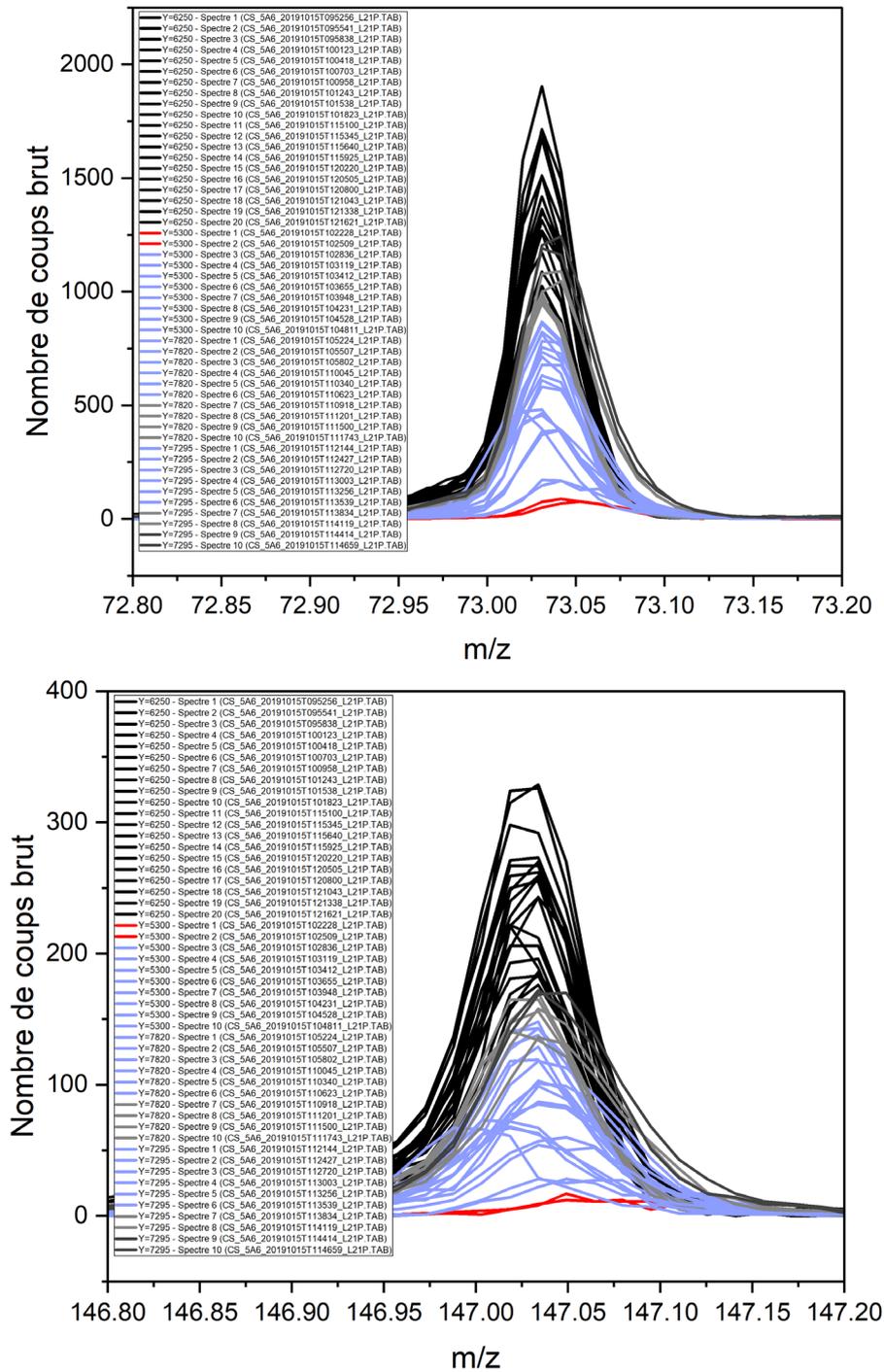


Figure O.3 – Visualisation de l'intensité des pics principaux du PDMS aux rapports  $m/z=73$  (panneau supérieur) et  $m/z=147$  (panneau inférieur) des 50 spectres de masses acquis pour caractériser le signal de l'échantillon 12 et celui de la cible 5A6. Le code couleur associé à chaque spectre est défini selon les mêmes critères que ceux appliqués à l'échantillon 10.

Annexe O. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par FTT et HBT

---

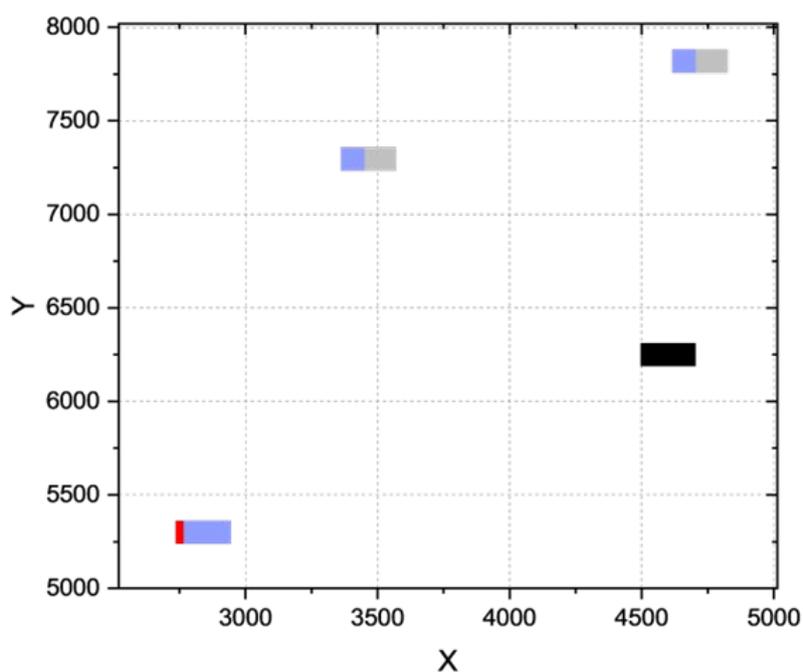
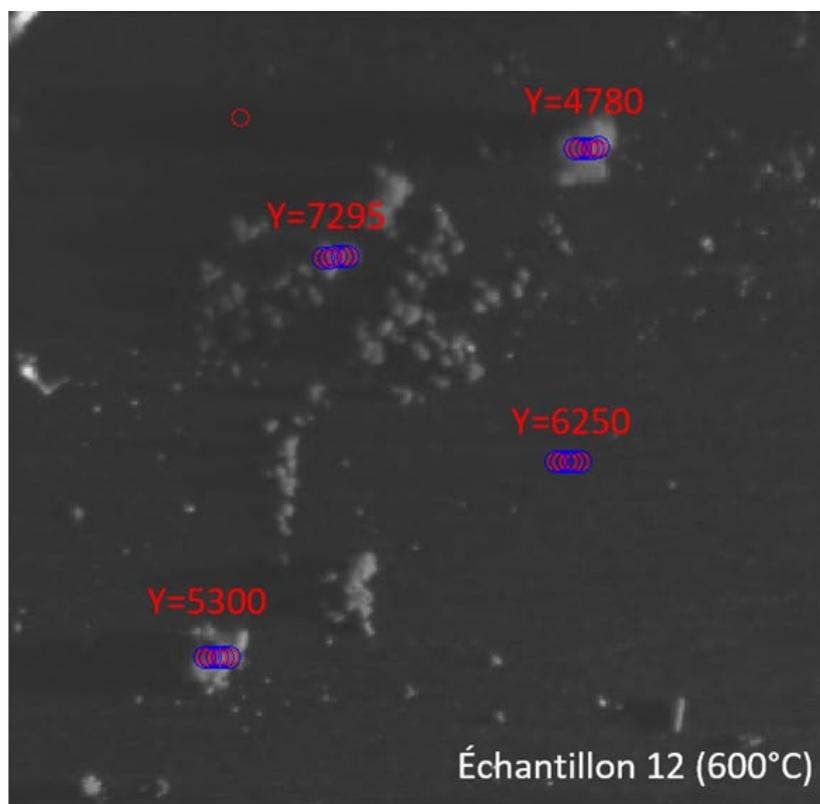


Figure O.4 – Cartographie des coordonnées associées à chaque spectres de masse acquis pour caractériser l'échantillon 12. Sur le panneau supérieur, les coordonnées des spectres sont superposées à l'image COSISCOPE permettant de visualiser la répartition de l'échantillon 12 sur la cible. Sur la panneau inférieur, le code couleur associé à chaque spectre est défini selon les mêmes critères que ceux appliqués à l'échantillon 10.

# Annexe O. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par FTT et HBT

## Échantillon 14 (400 °C)

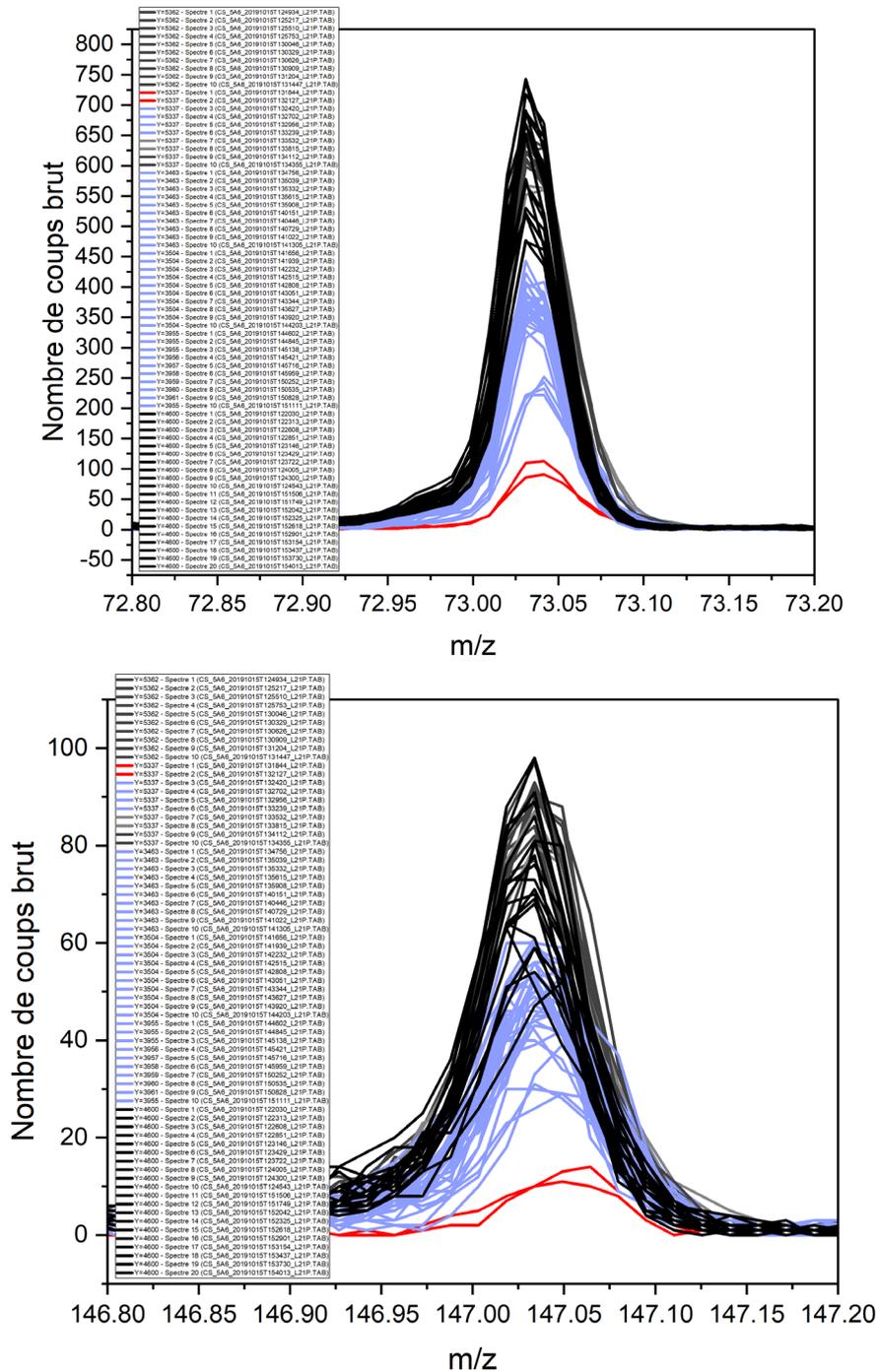


Figure 0.5 – Visualisation de l'intensité des pics principaux du PDMS aux rapports m/z=73 (panneau supérieur) et m/z=147 (panneau inférieur) des 70 spectres de masses acquis pour caractériser le signal de l'échantillon 14 et celui de la cible 5A6. Le code couleur associé à chaque spectre est défini selon les mêmes critères que ceux appliqués à l'échantillon 10.

Annexe O. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par FTT et HBT

---

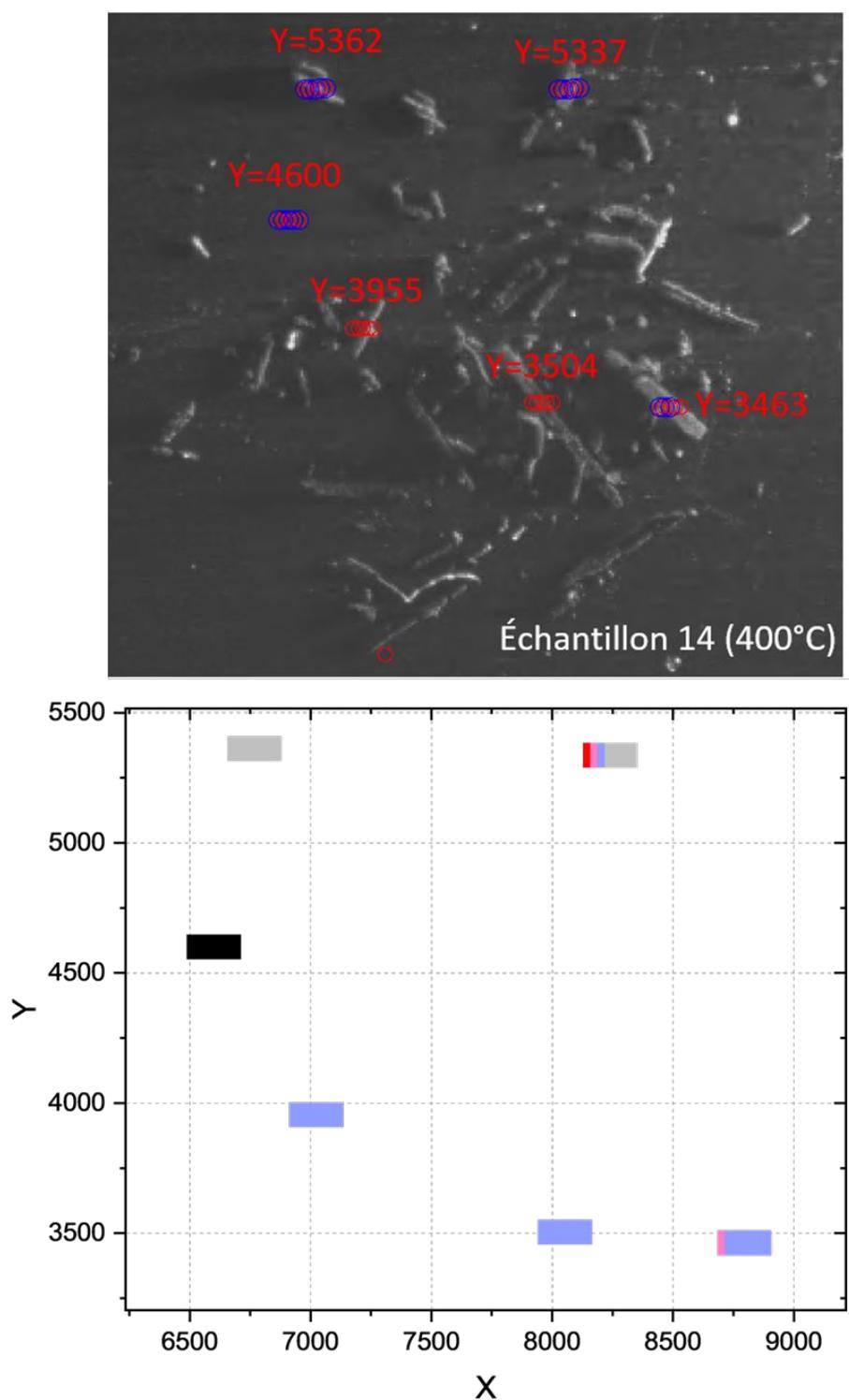


Figure 0.6 – Cartographie des coordonnées associées à chaque spectre de masse acquis pour caractériser l'échantillon 14. Sur le panneau supérieur, les coordonnées des spectres sont superposées à l'image COSISCOPE permettant de visualiser la répartition de l'échantillon 14 sur la cible. Sur la panneau inférieur, le code couleur associé à chaque spectre est défini selon les mêmes critères que ceux appliqués à l'échantillon 10



**Annexe P. Détails des différents types  
de spectres identifiés pour les  
échantillons organiques formés par  
FTT et HBT**

## Annexe P. Détails des différents types de spectres identifiés pour les échantillons organiques formés par FTT et HBT

Dans le chapitre 4, concernant la sélection des spectres relatifs aux échantillons formés par FTT et HBT, 6 types de spectres différents ont été identifiés selon l'intensité du PDMS à  $m/z = 73$ , l'intensité des ions primaires  $\text{In}^+$  à  $m/z = 115$  et l'intensité de l'ion  $\text{C}^+$  à  $m/z = 12$  comparément à celle de l'ion  $\text{CH}_3^+$  à  $m/z = 15$ . Les Figures P.1 et P.2 ci-après présentent ces 6 types de spectre de 0 à 120 u.

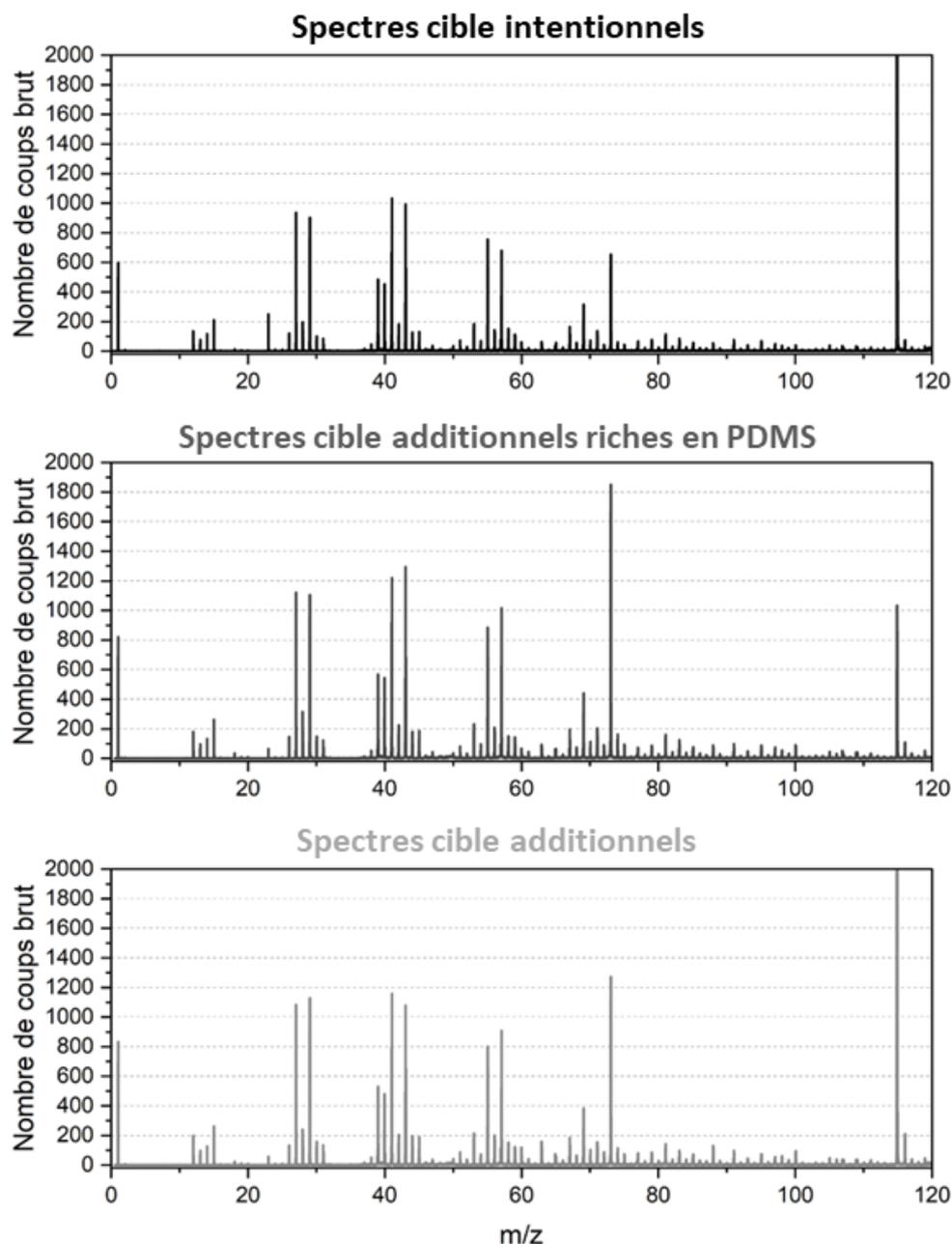


Figure P.1- Détails des différents types de spectres cibles identifiés pour l'échantillon organique 10 formé par FTT et HBT, de 0 à 120 u.

Annexe P. Détails des différents types de spectres identifiés pour les échantillons organiques formés par FTT et HBT

---

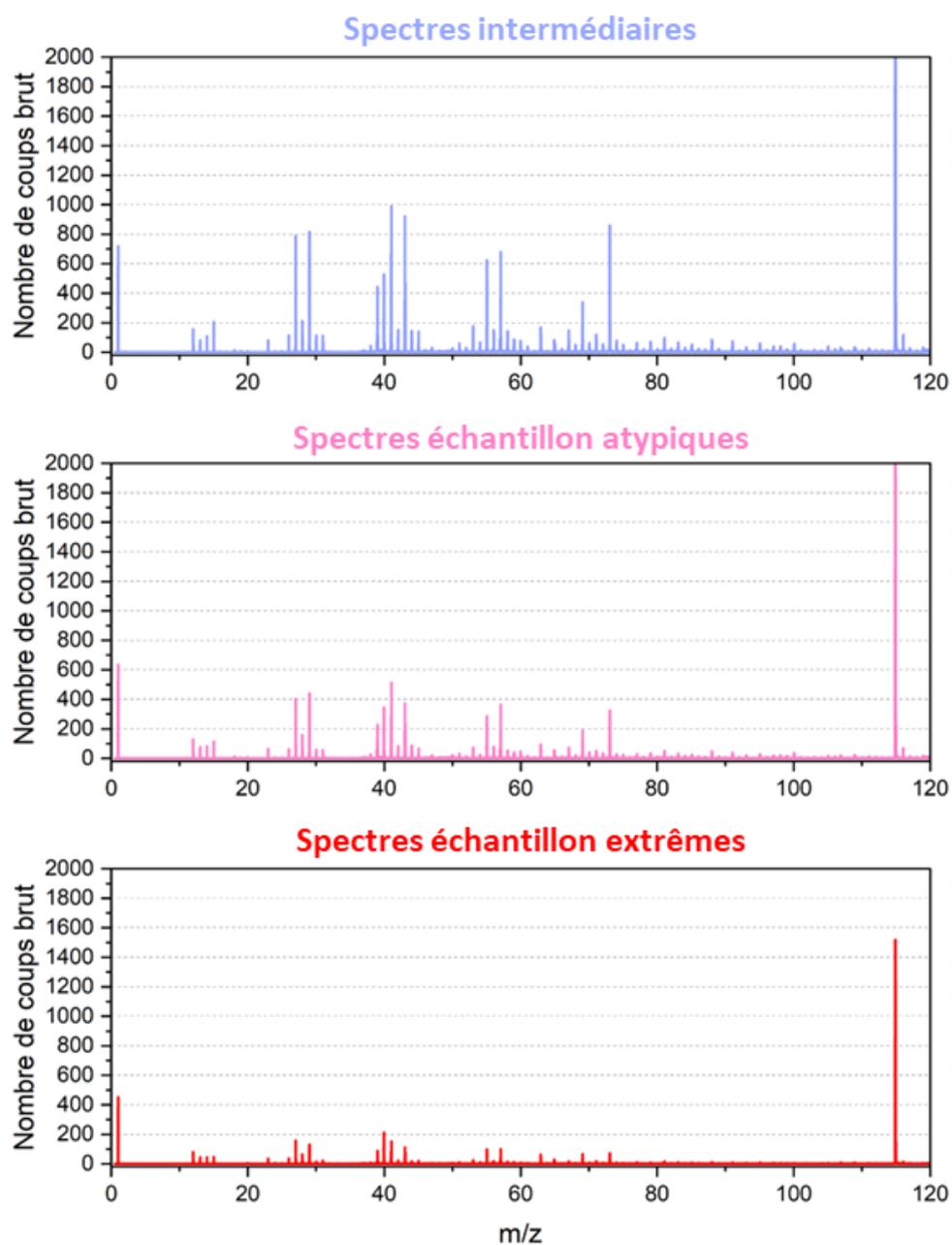


Figure P.2 - Détails des différents types de spectres (intermédiaire, échantillon) identifiés pour l'échantillon organique 10 formé par FTT et HBT, de 0 à 120 u.



# **Annexe Q. Comparaison du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT**

## Annexe Q. Comparaison du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT

---

Sur les deux figures suivantes sont comparées les signatures des échantillons organiques formés par réaction de type FTT et HBT. La Figure R.1 présente la superposition du signal des spectres échantillon moyens des 4 résidus organiques de synthèse avec celui du signal cible moyen. La Figure R.2 présente la soustraction de la contamination résiduelle dans les spectres échantillon moyens, soit le supposé signal de chaque résidu organique.

Dans ces deux figures, on remarque que le signal de l'échantillon 12, même après soustraction, présente des caractéristiques différentes des 3 autres échantillons : le motif de fragmentation des ions de types  $C_1H_y^+$ , l'intensité du silicium à  $m/z = 28$  par rapport aux ions aux masses 27 et 29, les intensités relatives aux masses 39, 40 41 et aux masses 55, 56 et 57. En plus d'être différent des 3 autres échantillons, le signal de l'échantillon 12 s'apparente davantage de la signature de la cible qu'à celle de l'échantillon 10, pourtant il a été préparé exactement dans les mêmes conditions que l'échantillon 10 ( $T=600^\circ\text{C}$ ). Les caractéristiques atypiques et ambiguës du signal de l'échantillon 12 nous ont conduit à écarter ce dernier de l'étude.

## Annexe Q. Comparaison du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT

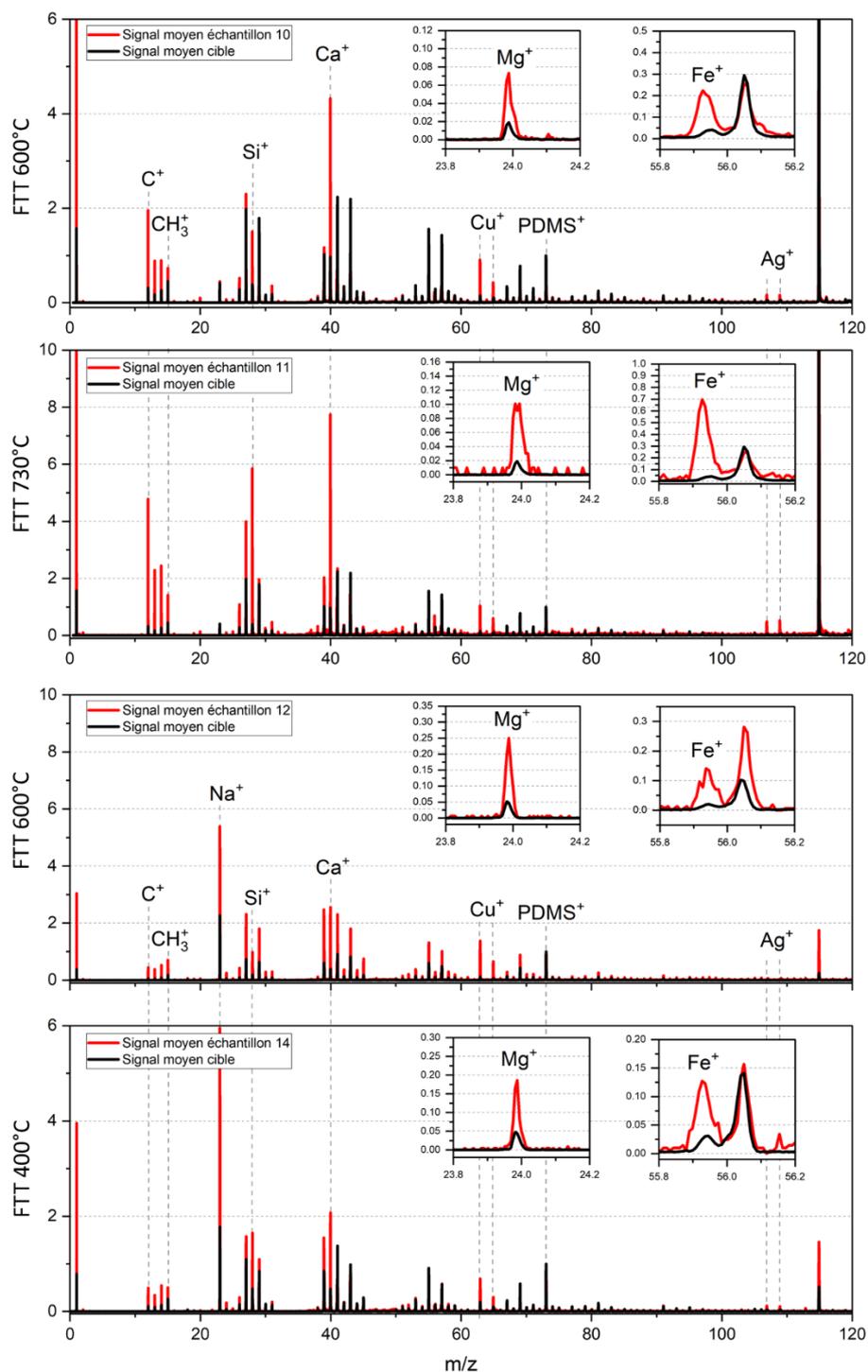


Figure Q.1 – Comparaison du signal des spectres cible et des supposés spectres échantillon des 4 synthèses de résidus organiques formés par réactions FTT/HBT, de 0 à 120 u. En partant du haut, le panneau supérieur présente le spectre de masse moyen acquis l'échantillon 10 formé à 600°C (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5A3 (en noir). Sur le deuxième panneau, sont présentés le spectre de masse moyen acquis l'échantillon 11 formé à 730°C (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5A3 (en noir). Sur le troisième panneau, sont présentés le spectre de masse moyen acquis l'échantillon 12 formé à 600°C (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5A6 (en noir). Sur le quatrième et dernier panneau, sont présentés le spectre de masse moyen acquis l'échantillon 14 formé à 400°C (en rouge) et le spectre de masse moyen de la cible 5A6 (en noir). Tous les spectres ont été normalisés à l'intensité de l'ion majoritaire Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> du PDMS détecté dans les spectres à m/z=73,05.

## Annexe Q. Comparaison du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT

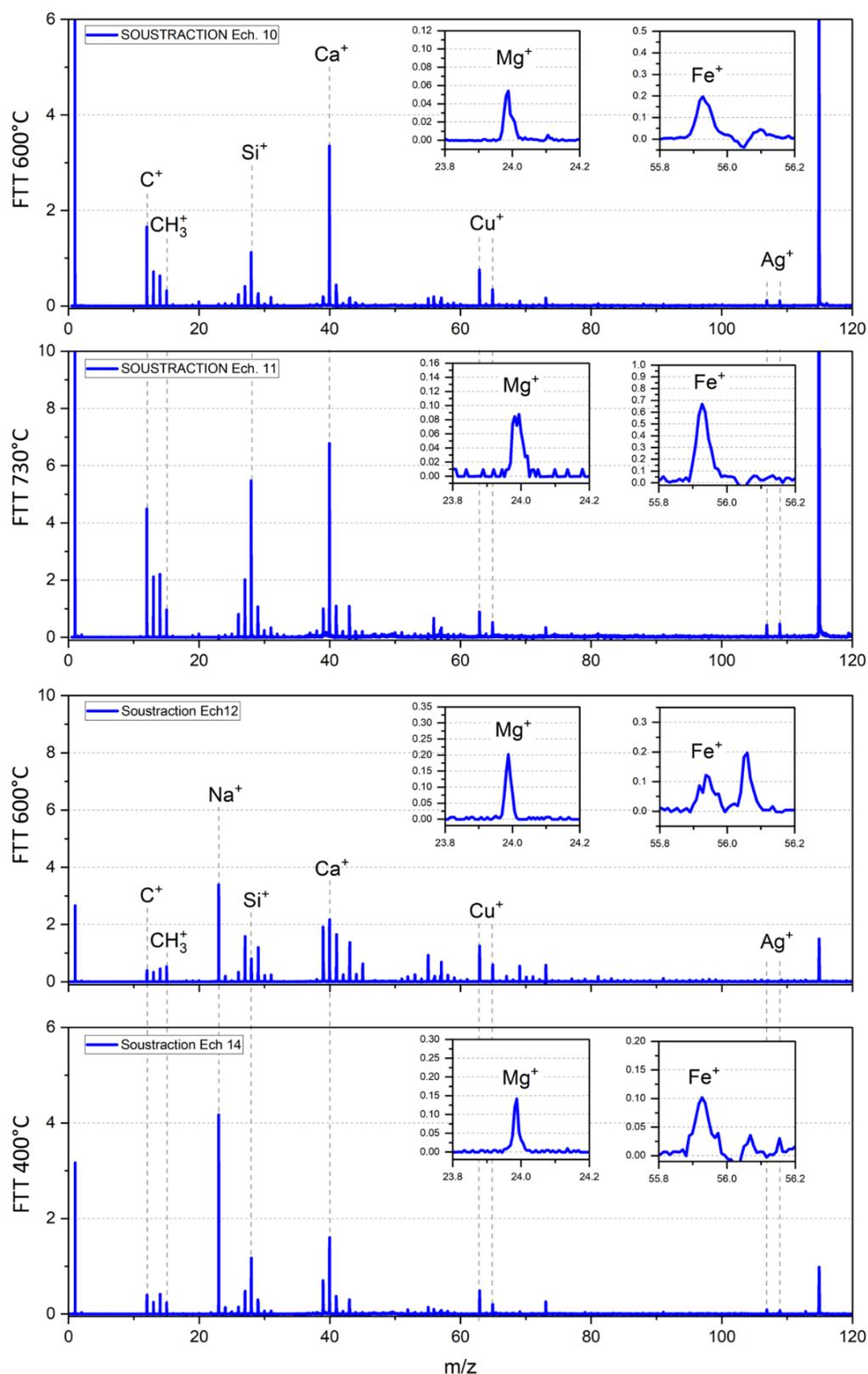


Figure Q.2 – Comparaison du signal, après la soustraction de la contamination résiduelle, des 4 échantillons de synthèses de résidus organiques formés par réactions FTT/HBT, de 0 à 120 u. En partant du haut, est d'abord présenté l'échantillon 10 formé à 600°C, puis l'échantillon 11 formé à 730°C, suivi de l'échantillon 12 formé à 600°C et enfin l'échantillon 14 formé à 400°C.

# **Annexe R. Analyses NMF du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT**

## Annexe R. Analyses NMF du signal des échantillons organiques formés par FTT et HBT

---

Dans le cas des échantillons organiques formés par FTT et HBT, j'ai utilisé la fonction NMF à deux et trois composantes (NMF2 et NMF3) pour extraire le signal de ces derniers. La fonction NMF2 décompose les spectres en deux tels que : 1 spectre  $\approx W1*H1+W2*H2$ . La fonction NMF3 décompose les spectres en trois tels que : 1 spectre  $\approx W1*H1+W2*H2+W3*H3$ .

Dans cette annexe, sont répertoriés les graphiques suivant :

- Cartographie des coordonnées d'analyses relatives à chaque spectre mesuré sur ou à proximité de l'échantillon étudié.
- L'évolution de l'intensité H1 et H2 (voire H3) associée aux deux (ou trois composantes) utilisées pour reproduire les spectres.
- L'allure des deux (ou trois) composantes, de 0 à 200u, utilisées pour reproduire les spectres.

Pour les échantillons 10 et 11, dans le cas des NMF à deux composantes (NMF2), il est intéressant de noter que l'allure de la composante 2, de 0 à 200u, présente les mêmes caractéristiques que les spectres cibles. Les composantes 1 présentent quant à elles des caractéristiques très similaires au *pseudo-spectre* obtenu après la soustraction de la contamination résiduelle dans les spectres échantillons. Dans le cas des NMF3, l'attribution potentielle est plus complexe. En revanche, pour les échantillons 12 et 14, les fonctions NMF2 et NMF3 n'ont pas fournies de résultats très concluants, pouvant aider à l'attribution du signal.

Échantillon 10 - NMF3

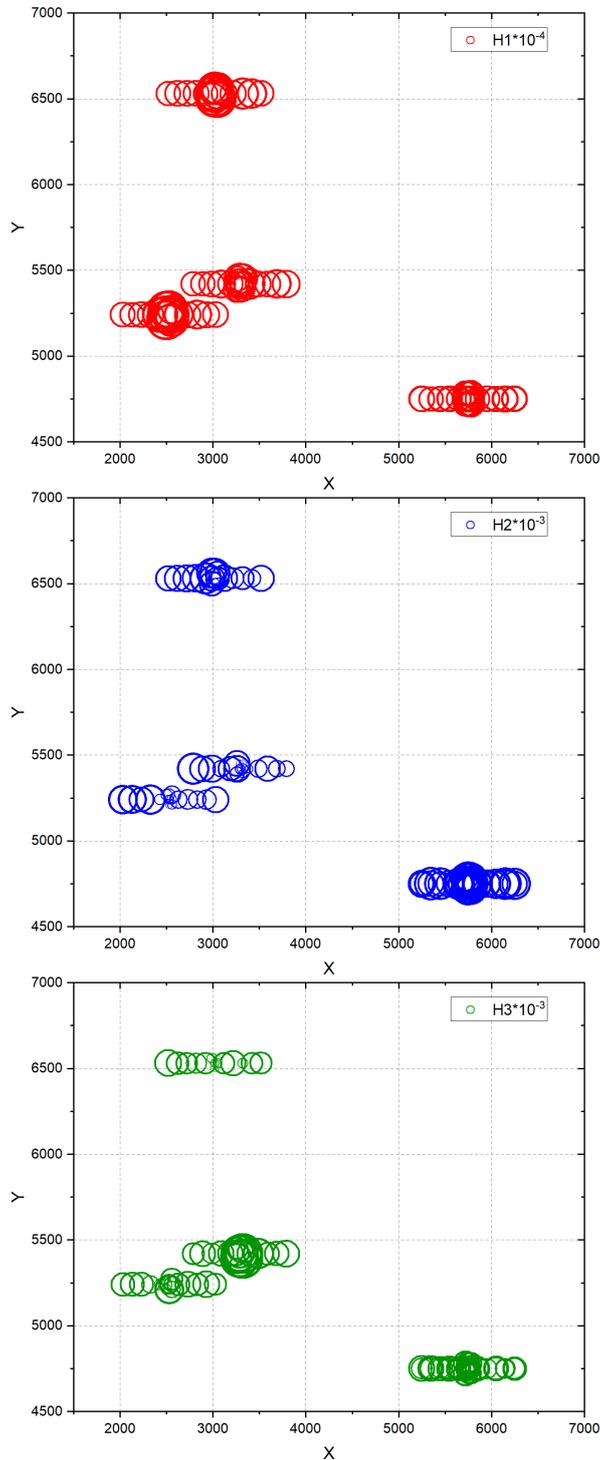


Figure R.2 – Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 60 spectres acquis sur l'échantillon 10 et les 40 spectres cible 5A3. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité H de la composante 1 (en rouge), au milieu la composante 2 (en bleu) et en bas la composante 3 (en vert), pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre.

## Annexe R. Analyses NMF du signal des échantillons organiques formés par FFT et HBT

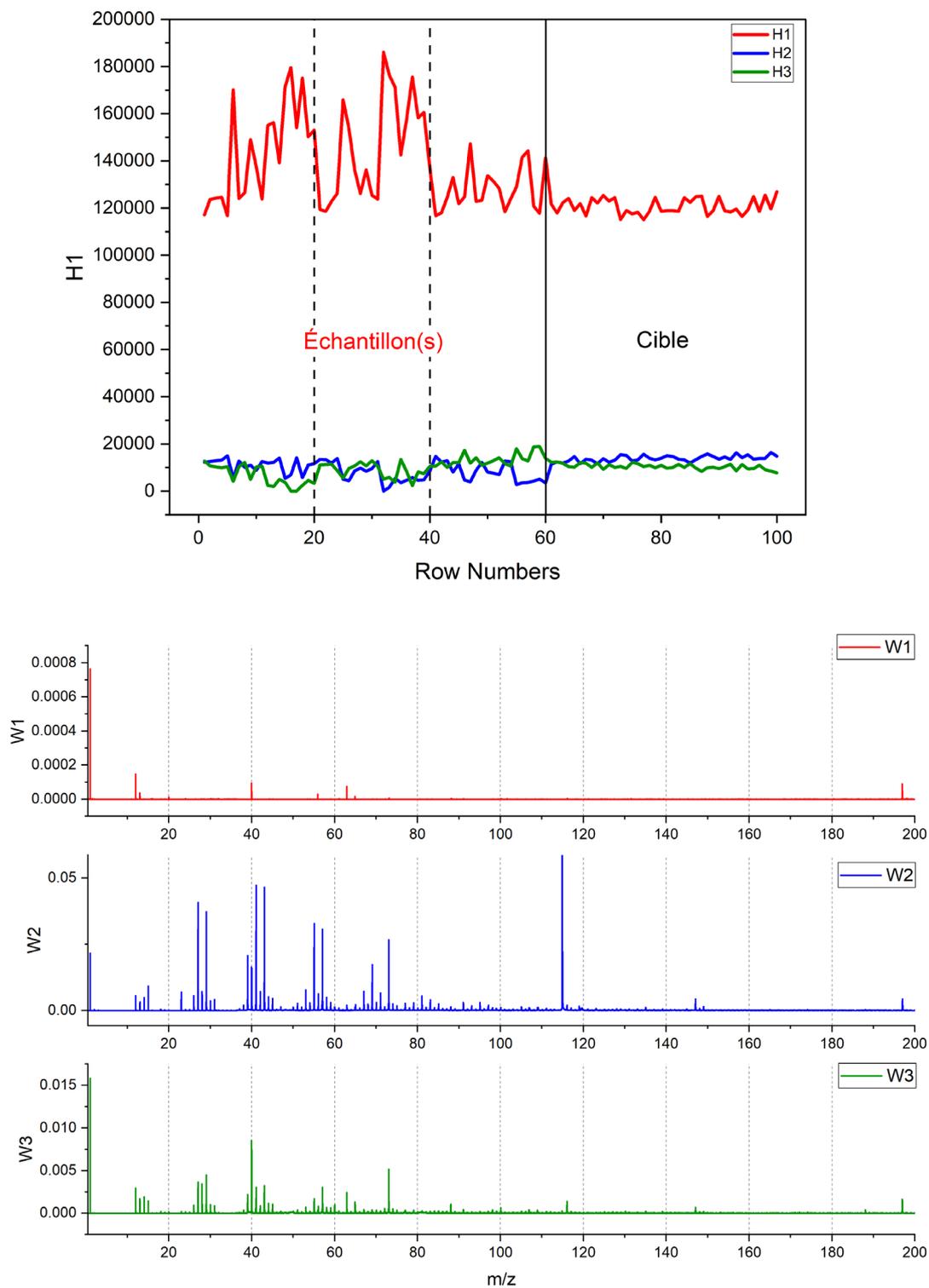


Figure R.3 – Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 60 spectres acquis sur l'échantillon 10 et les 40 spectres cible 5A3. Le graphique supérieur présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge, 2 en bleu et 3 en vert) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les trois spectres artificiels W1, W2 et W3 générés pour décomposer chacun des 100 spectres en trois composantes.

### Échantillon 11 - NMF2

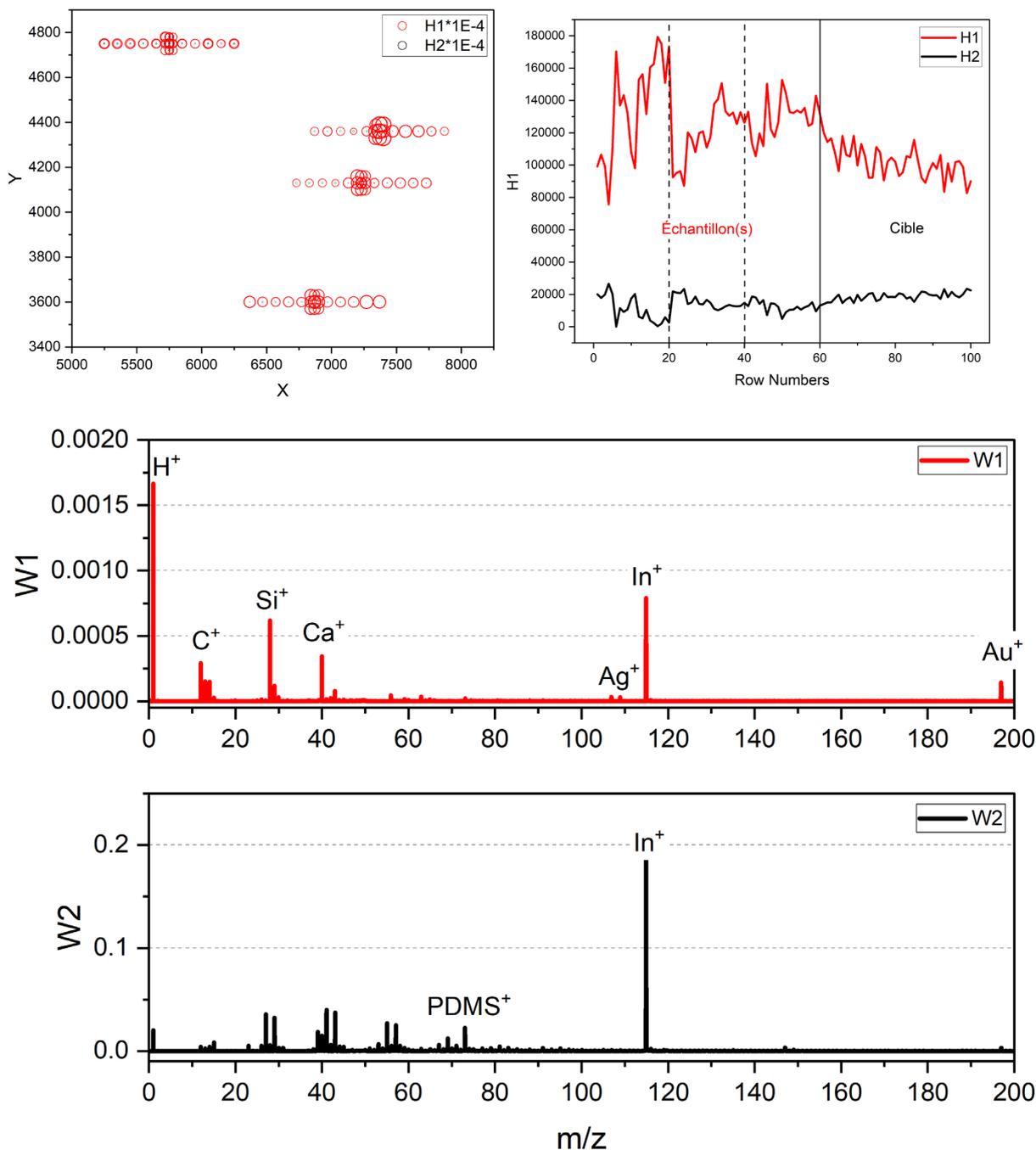


Figure R.4 – Résultats de l'application de la fonction NMF2 sur les 60 spectres acquis sur l'échantillon 11 et les 40 spectres cible 5A3. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge) et de la composante 2 (en noir) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge et 2 en noir) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels  $W1$  et  $W2$  générés pour décomposer chacun des 100 spectres en deux composantes.

### Échantillon 11 - NMF3

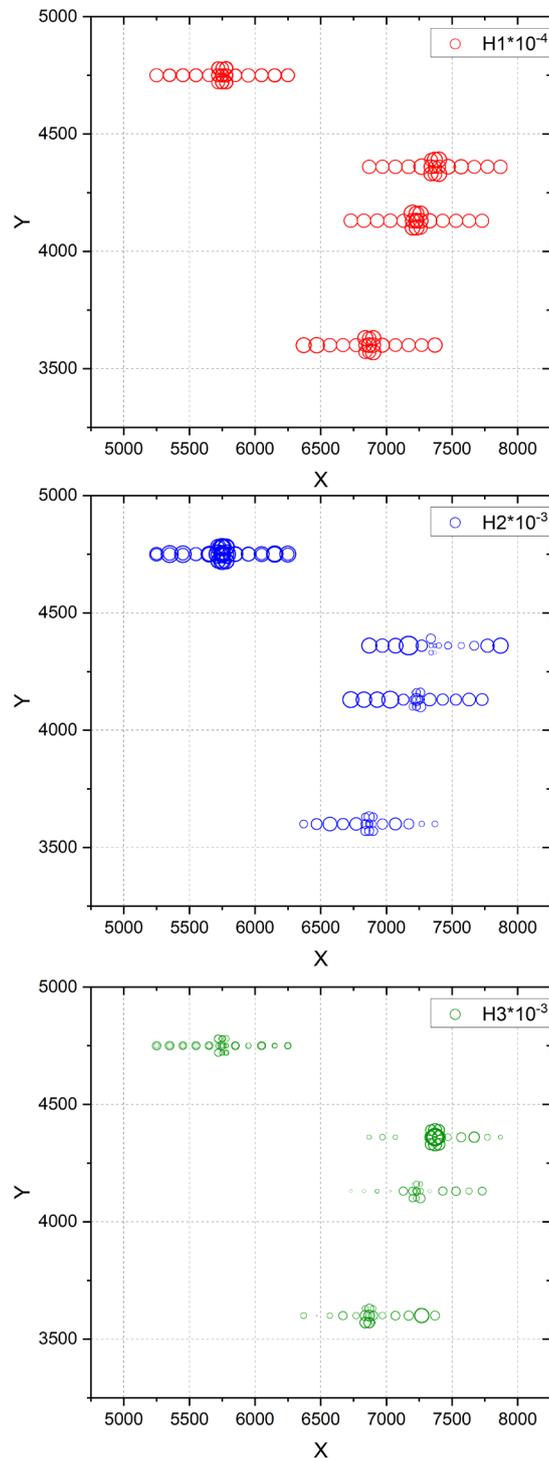


Figure R.5 – Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 60 spectres acquis sur l'échantillon 11 et les 40 spectres cible 5A3. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge), au milieu la composante 2 (en bleu) et en bas la composante 3 (en vert), pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre.

## Annexe R. Analyses NMF du signal des échantillons organiques formés par FFT et HBT

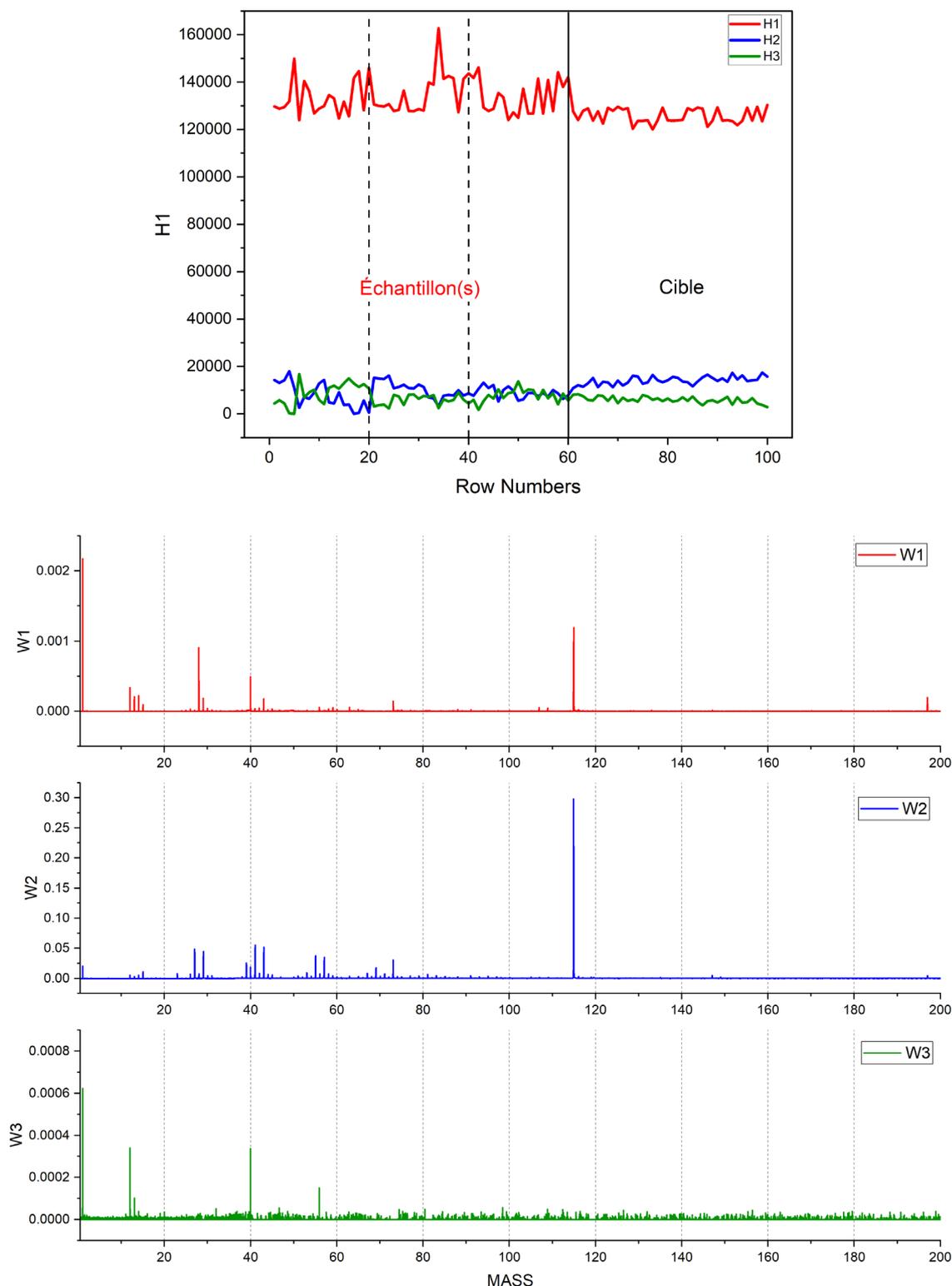


Figure R.6 - Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 60 spectres acquis sur l'échantillon 11 et les 40 spectres cible 5A3. Le graphique supérieur présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge, 2 en bleu et 3 en vert) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les trois spectres artificiels W1, W2 et W3 générés pour décomposer chacun des 100 spectres en trois composantes.

## Échantillon 12 - NMF2

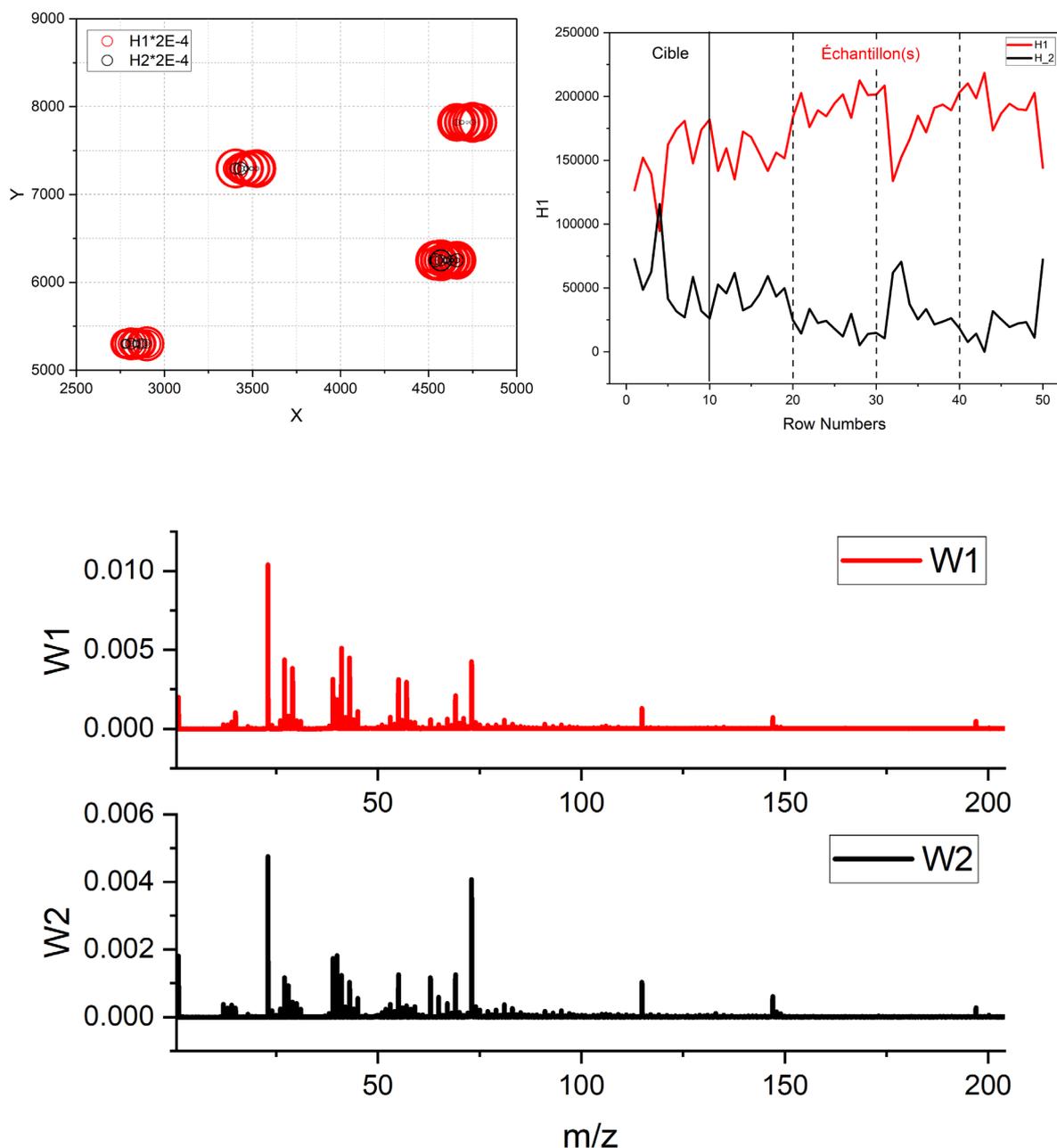


Figure R.7 – Résultats de l'application de la fonction NMF2 sur les 40 spectres acquis sur l'échantillon 12 et les 10 spectres cible 5A6. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge) et de la composante 2 (en noir) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge et 2 en noir) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels  $W1$  et  $W2$  générés pour décomposé chacun des 50 spectres en deux composantes.

### Échantillon 12 - NMF3

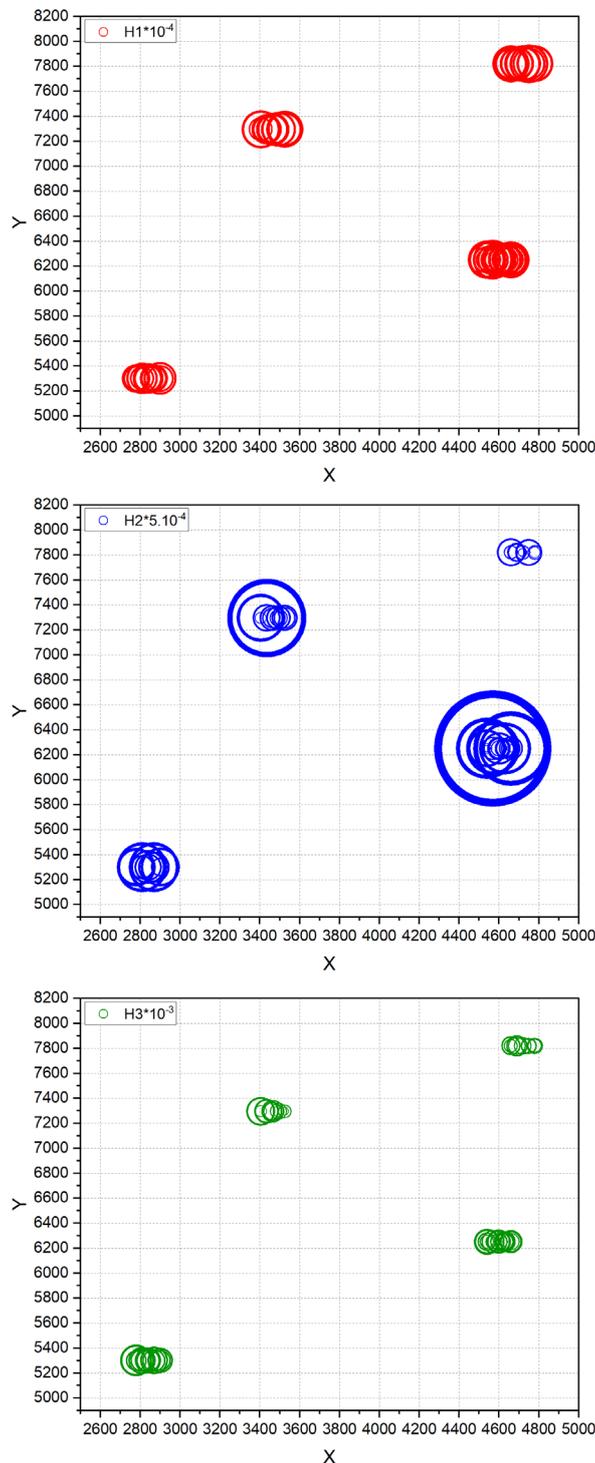


Figure R.8 – Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 40 spectres acquis sur l'échantillon 12 et les 10 spectres cible 5A6. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge), au milieu la composante 2 (en bleu) et en bas la composante 3 (en vert), pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre.

## Annexe R. Analyses NMF du signal des échantillons organiques formés par FFT et HBT

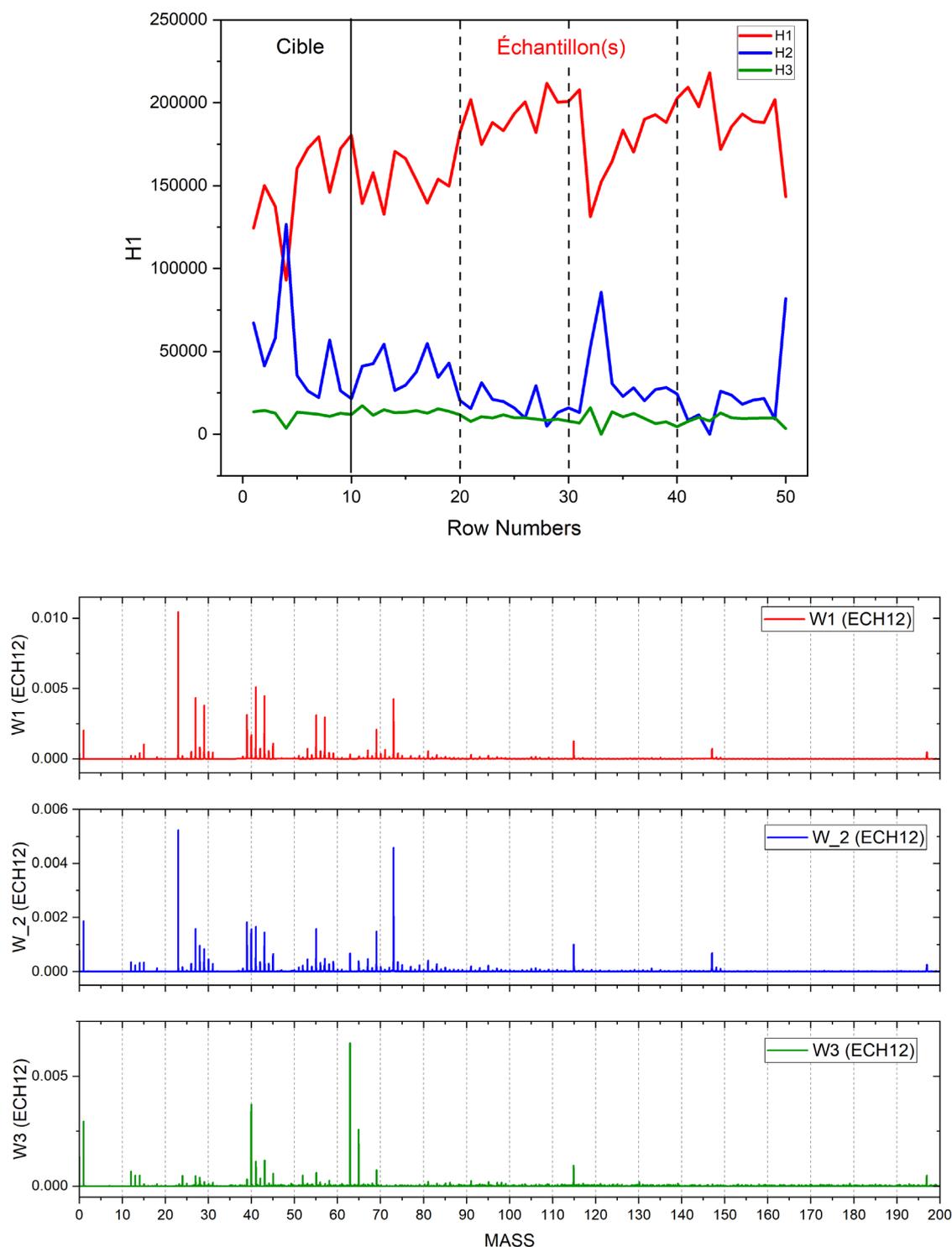


Figure R.9 - Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 40 spectres acquis sur l'échantillon 12 et les 10 spectres cible 5A6. Le graphique supérieur présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge, 2 en bleu et 3 en vert) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les trois spectres artificiels W1, W2 et W3 générés pour décomposer chacun des 50 spectres en trois composantes.

## Échantillon 14 - NMF2

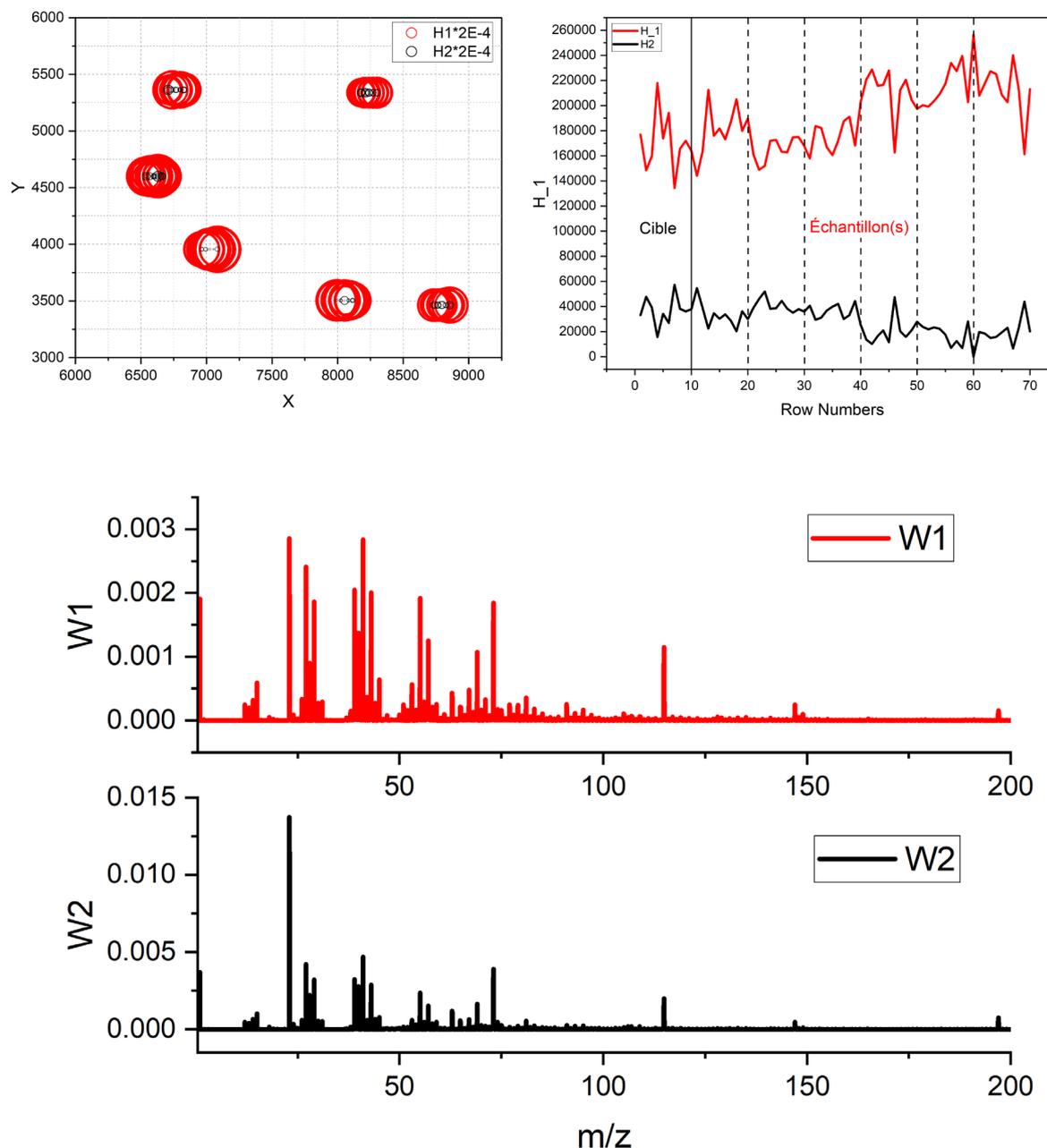


Figure R.10 – Résultats de l'application de la fonction NMF2 sur les 60 spectres acquis sur l'échantillon 14 et les 10 spectres cible 5A6. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge) et de la composante 2 (en noir) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge et 2 en noir) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels  $W1$  et  $W2$  générés pour décomposer chacun des 70 spectres en deux composantes.

### Échantillon 14 - NMF3

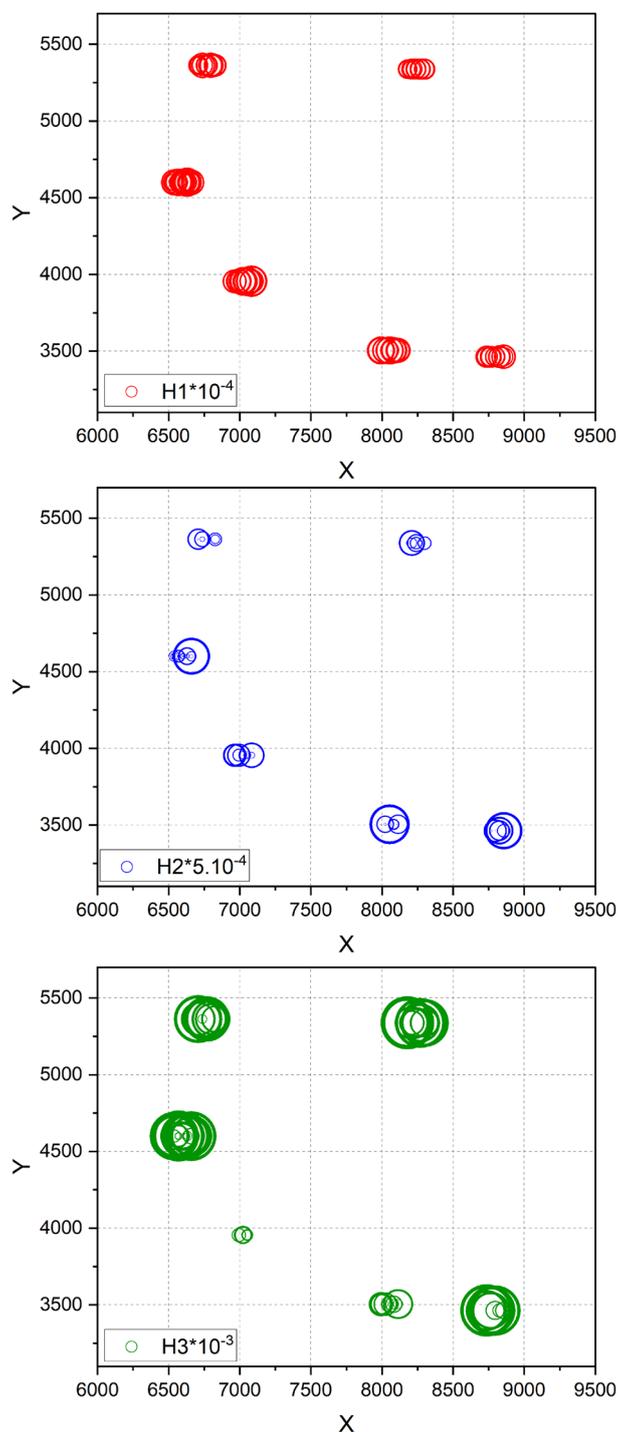


Figure R.11 – Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 60 spectres acquis sur l'échantillon 14 et les 10 spectres cible 5A6. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge), au milieu la composante 2 (en bleu) et en bas la composante 3 (en vert), pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre.

## Annexe R. Analyses NMF du signal des échantillons organiques formés par FFT et HBT

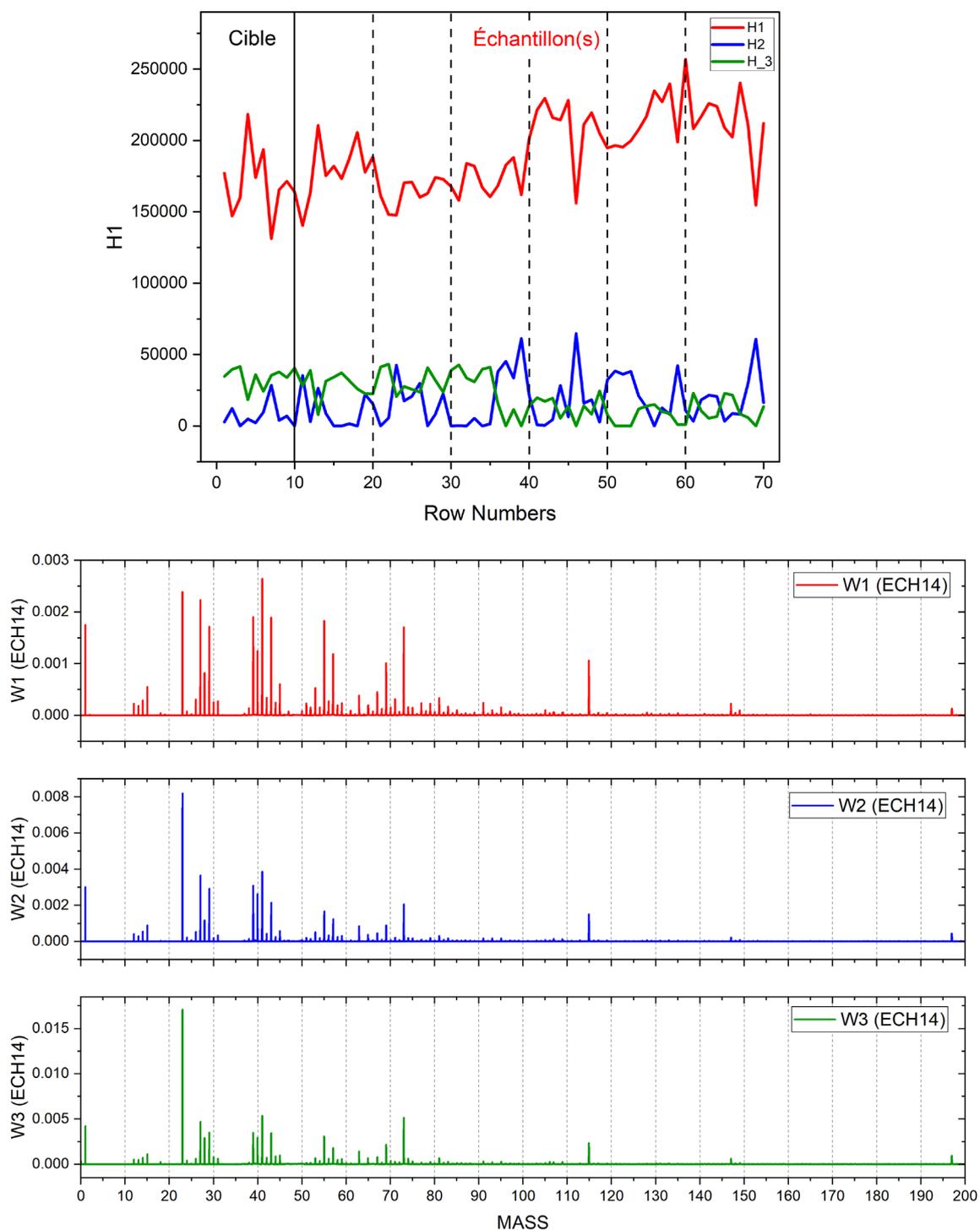


Figure R.12 - Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 60 spectres acquis sur l'échantillon 14 et les 10 spectres cible 5A6. Le graphique supérieur présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge, 2 en bleu et 3 en vert) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les trois spectres artificiels W1, W2 et W3 générés pour décomposer chacun des 70 spectres en trois composantes.

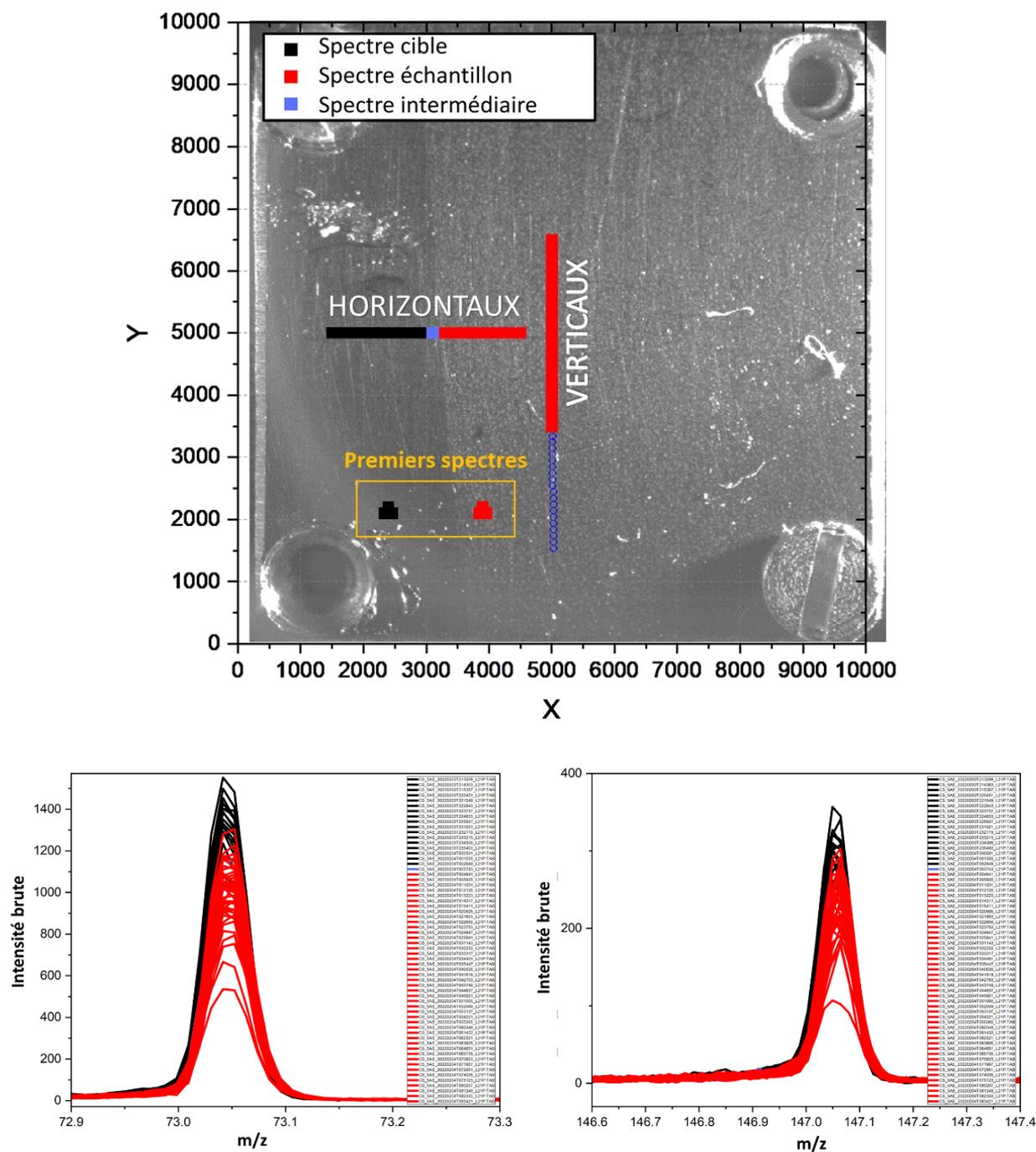


# **Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces**

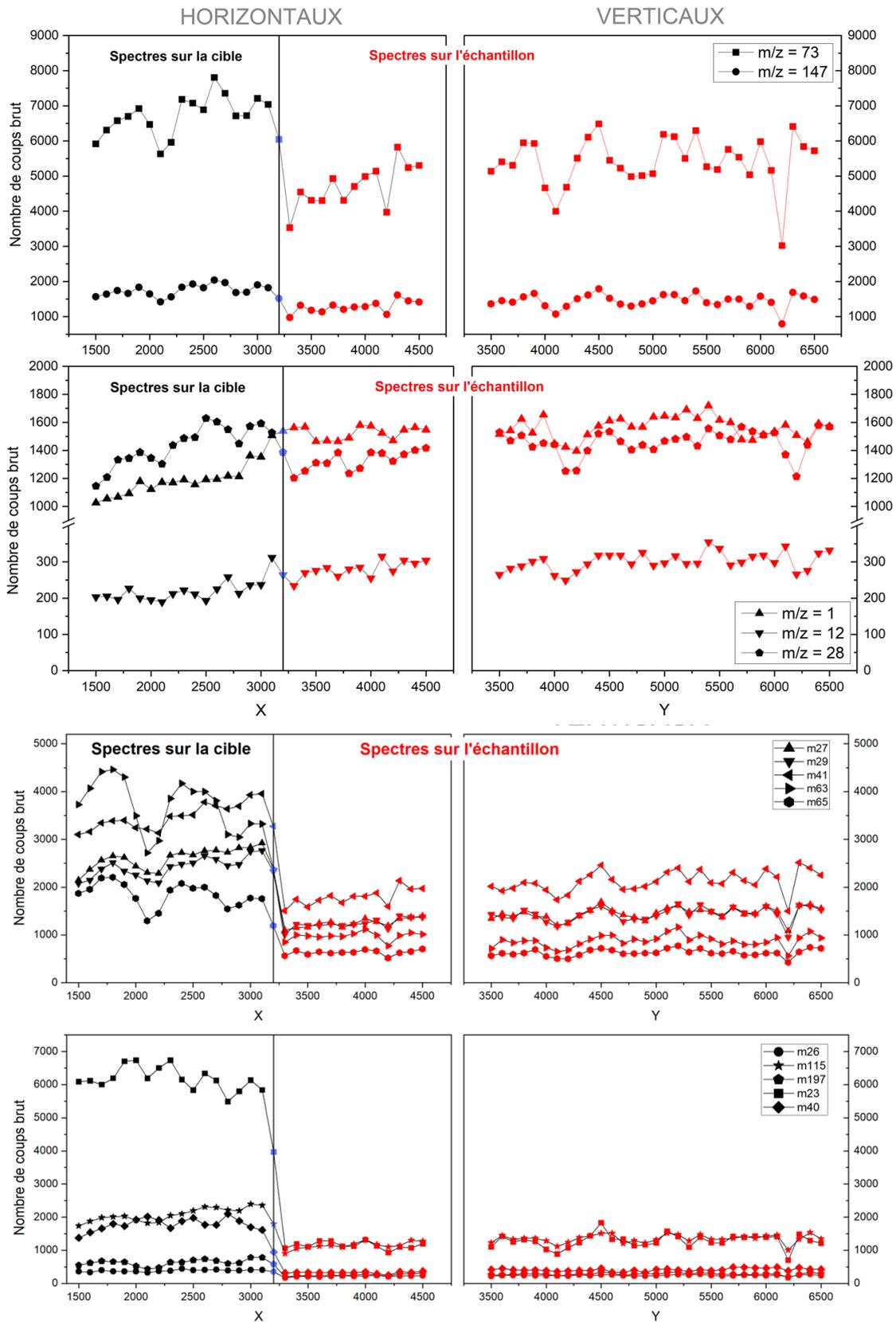
## Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces

Cette annexe présente les étapes de sélection, présentées dans le corps du manuscrit pour l'échantillon 10, pour extraire le signal du résidu organique formé par irradiation d'un mélange de glaces  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}$  à  $25\text{eV}\cdot\text{molécules}^{-1}$ , et les spectres de référence issus de l'échantillon de contrôle.

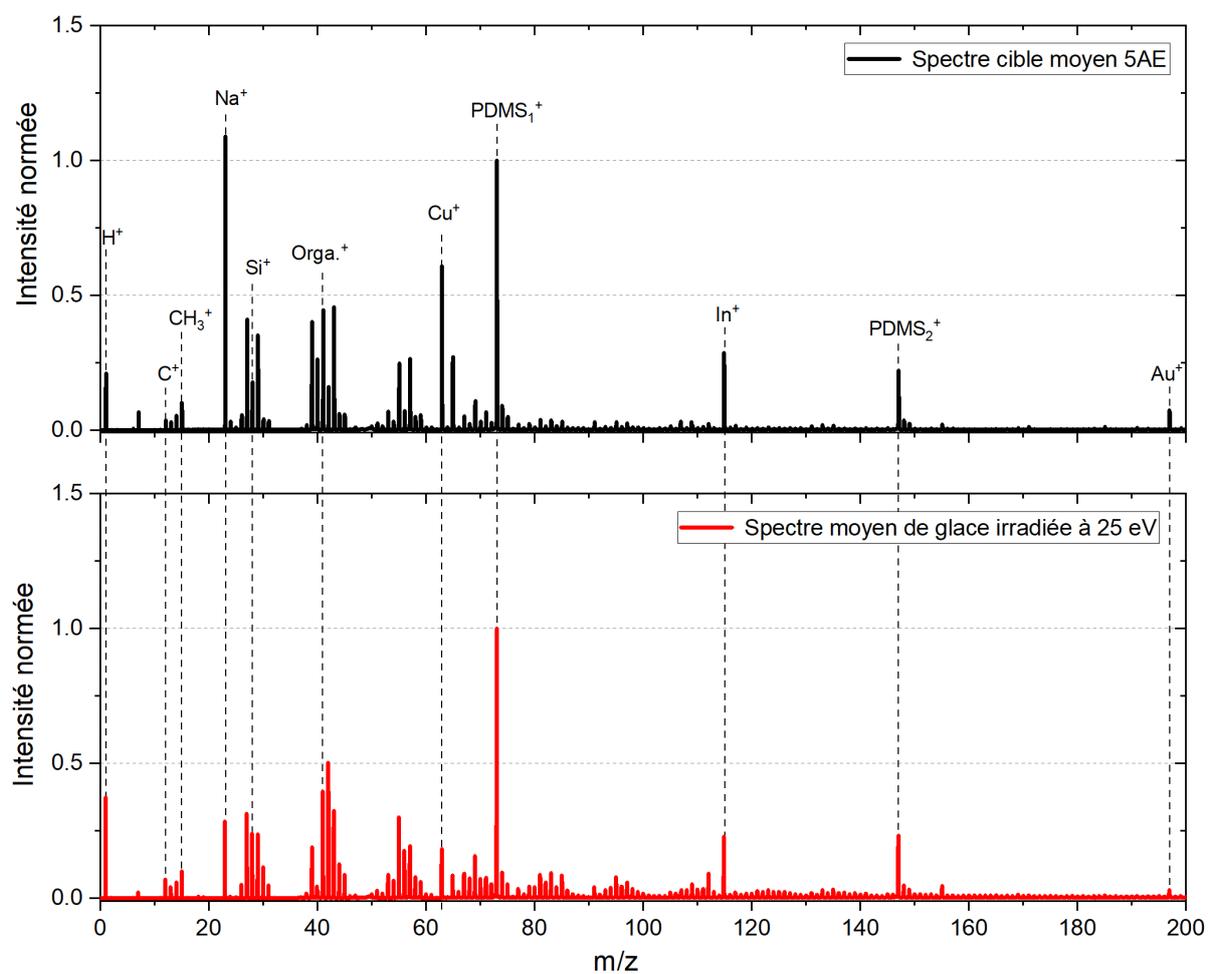
### Cible 5AE : Échantillon 25eV



# Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces

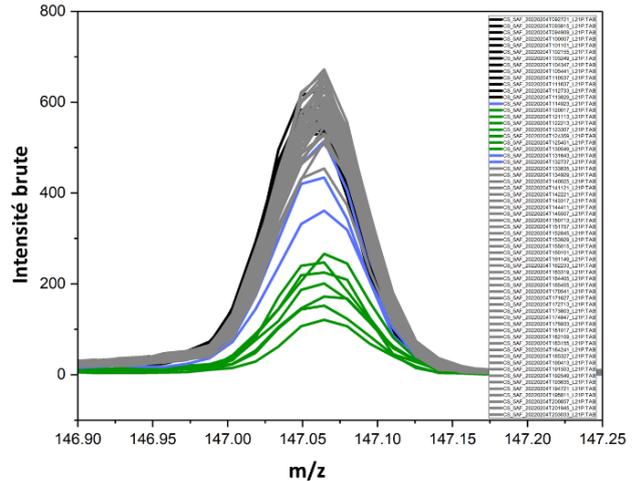
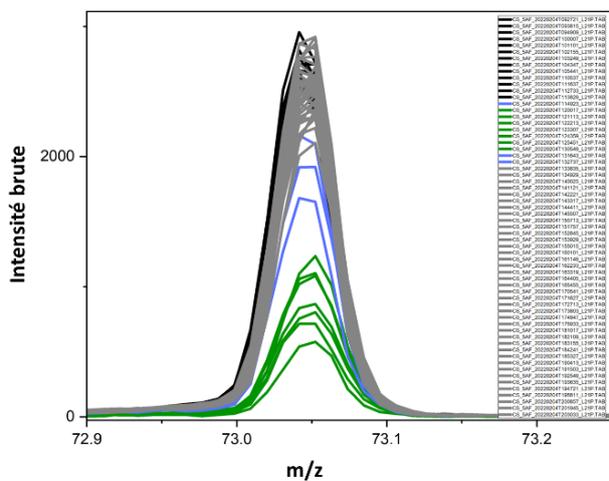
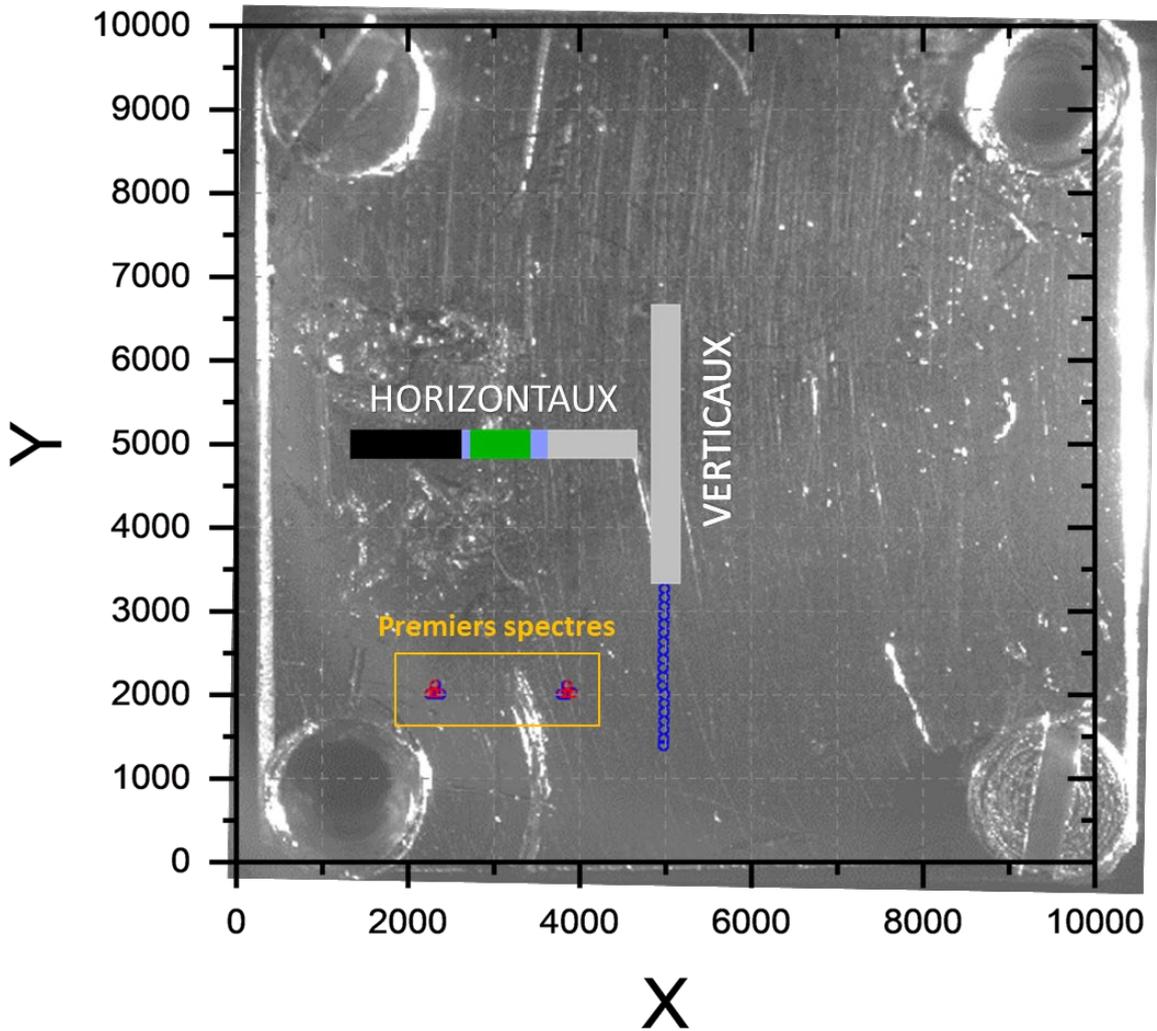


## Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces

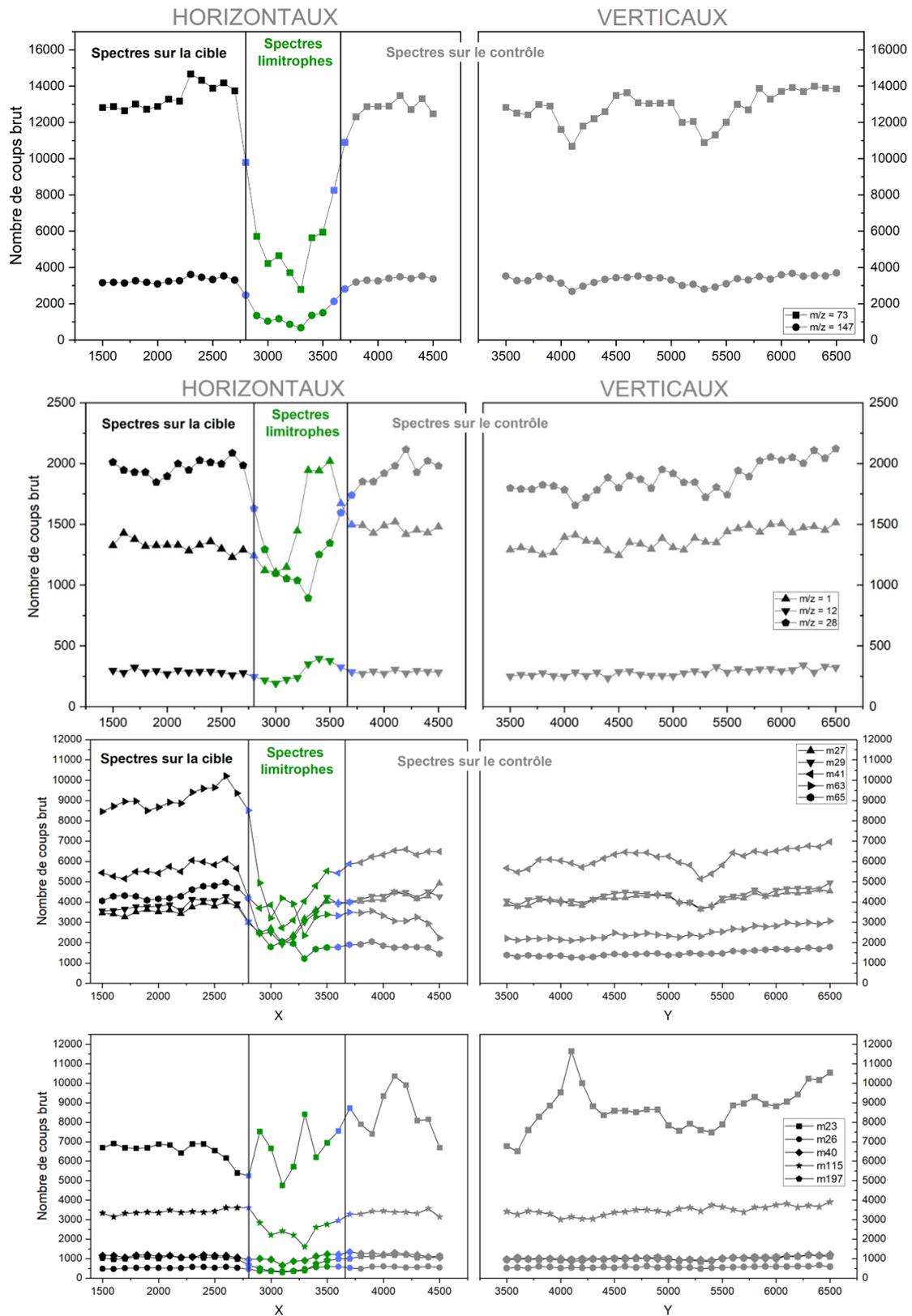


# Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces

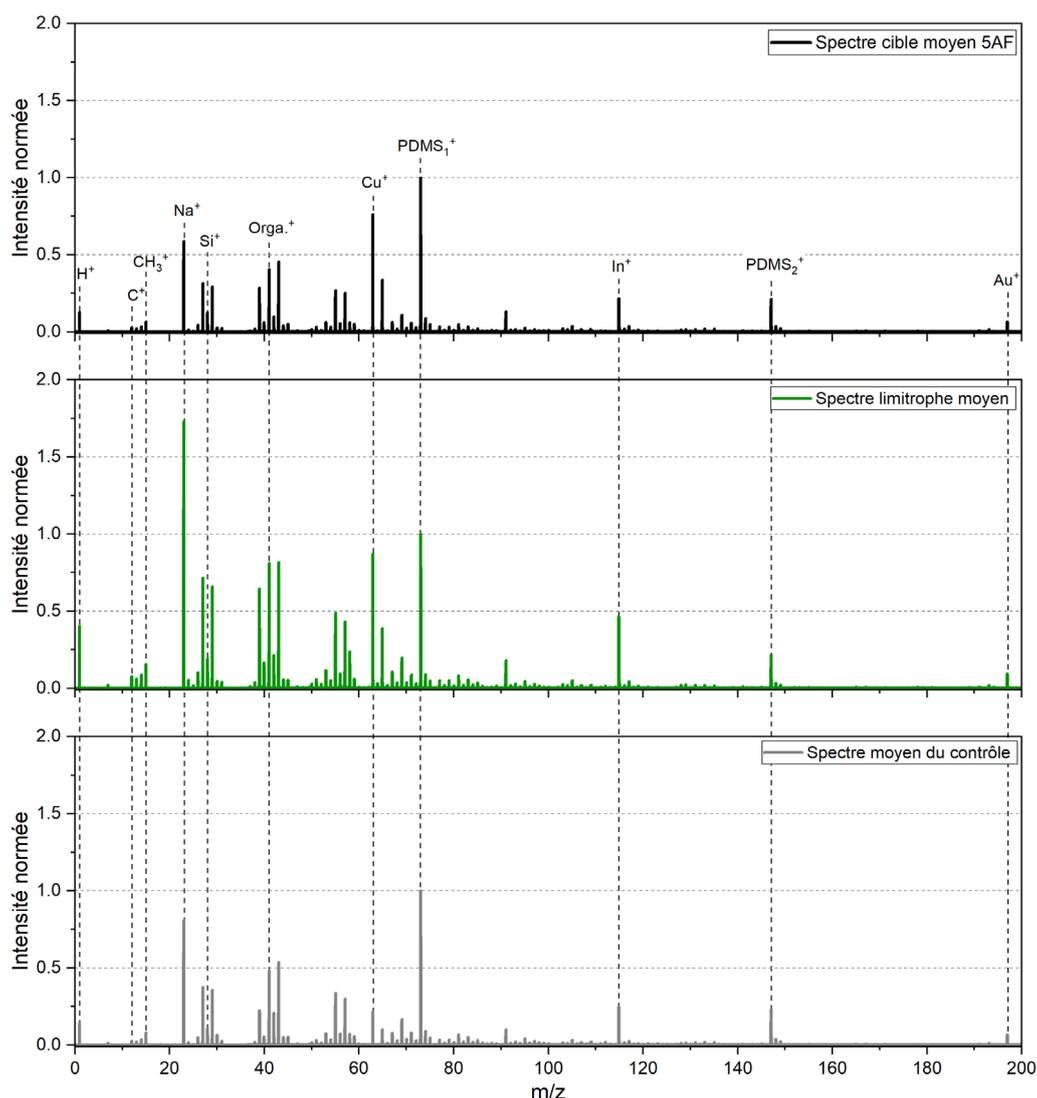
## Cible 5AF : Contrôle



# Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces



## Annexe S. Sélection des spectres des échantillons organiques formés par irradiation d'un mélange de glaces



Dans le cas de l'échantillon de contrôle, les spectres classifiés limitrophes se trouvent au niveau de la zone de césure qui sépare la cible protégée et exposée. Je suggère que la signature atypique des spectres situés dans cette zone pourrait être due à l'évaporation des glaces qui auraient pu condenser et réagir au niveau de la bordure du masque de cuivre, et de ce fait modifier quelque peu la signature de la cible à ces positions. Bien que le nombre de coups de certaines masses soit significativement différent des autres spectres (issus de la zone protégée ou de la zone exposée plus éloignée de la frontière), la signature du spectre de 0 à 200 u s'apparente tout de même au signal de la cible habituel, tel qu'avec le motif de fragmentation des ions  $C_1H_y^+$  (intensité des ions  $CH_3^+ > C^+$ ), l'intensité relative des ions aux masses 27, 28 et 29, mais aussi aux masses comprises entre 38 et 45, mais plus globalement pour l'ensemble des autres masses. Ces spectres atypiques n'ont pas été retenus pour contrôler l'impact de l'irradiation. Seuls les spectres au-delà de cette zone (spectre en gris) ont été retenus car ils sont éloignés de la frontière, et limitent donc le biais d'interprétations ou le biais dû à l'évolution chimique potentielle qu'aurait pu subir la cible à cette zone. En revanche, même si l'intensité relative des spectres limitrophes est différente de celle des spectres de référence, aucun nouveau pic ne semble s'être formé.



# **Annexe T. Analyses NMF des échantillons organiques formés par irradiation de glaces**

## Annexe T. Analyses NMF des échantillons organiques formés par irradiation de glaces

---

Dans le cas des échantillons organiques formés par irradiation de glaces (et l'échantillon de contrôle sans irradiation), j'ai utilisé la fonction NMF à deux et trois composantes pour extraire le signal de ces derniers. Avec NMF2, les spectres sont décomposés en deux tels que :  $1 \text{ spectre} \approx W1*H1+W2*H2$ . Avec NMF3, les spectres sont décomposés en trois tels que :  $1 \text{ spectre} \approx W1*H1+W2*H2+W3*H3$ .

Dans cette annexe, sont répertoriés les graphiques suivant :

- Cartographie des coordonnées d'analyses relatives à chaque spectre mesuré sur ou à proximité de l'échantillon étudié.
- L'évolution de l'intensité H1 et H2 associée aux deux (ou trois composantes) utilisées pour reproduire les spectres.
- L'allure des deux (ou trois) composantes, de 0 à 200u, utilisées pour reproduire les spectres.

Pour les résidus organiques formés à 100 et 25eV.molécules<sup>-1</sup>, dans le cas des NMF à deux composantes (NMF2), il est intéressant de noter que l'allure de la composante 1 (en noir), de 0 à 200u, présente les mêmes caractéristiques que les spectres cibles. Les composantes 2 (en rouge) présentent quant à elles des caractéristiques très similaires au *pseudo-spectre* obtenu après la soustraction de la contamination résiduelle dans les spectres échantillons, avec notamment la signature des hydrocarbures à partir de  $m/z > 60$ . De plus, les coordonnées auxquelles se trouvent les spectres principalement décrits par les composantes 2 sont situées au niveau de la zone exposée à l'irradiation, donc au niveau du résidu organique formé. Ceci vient donc supporter l'attribution des composantes, et la sélection des spectres présentée dans le corps du texte. Dans le cas des NMF3, l'attribution potentielle est plus complexe, et rien d'avéré n'apparaît.

En revanche, pour l'échantillon de contrôle, les fonctions NMF2 et NMF3 déclinent les spectres en composantes ayant une allure quasi similaire.

### Échantillon 100 eV - NMF2

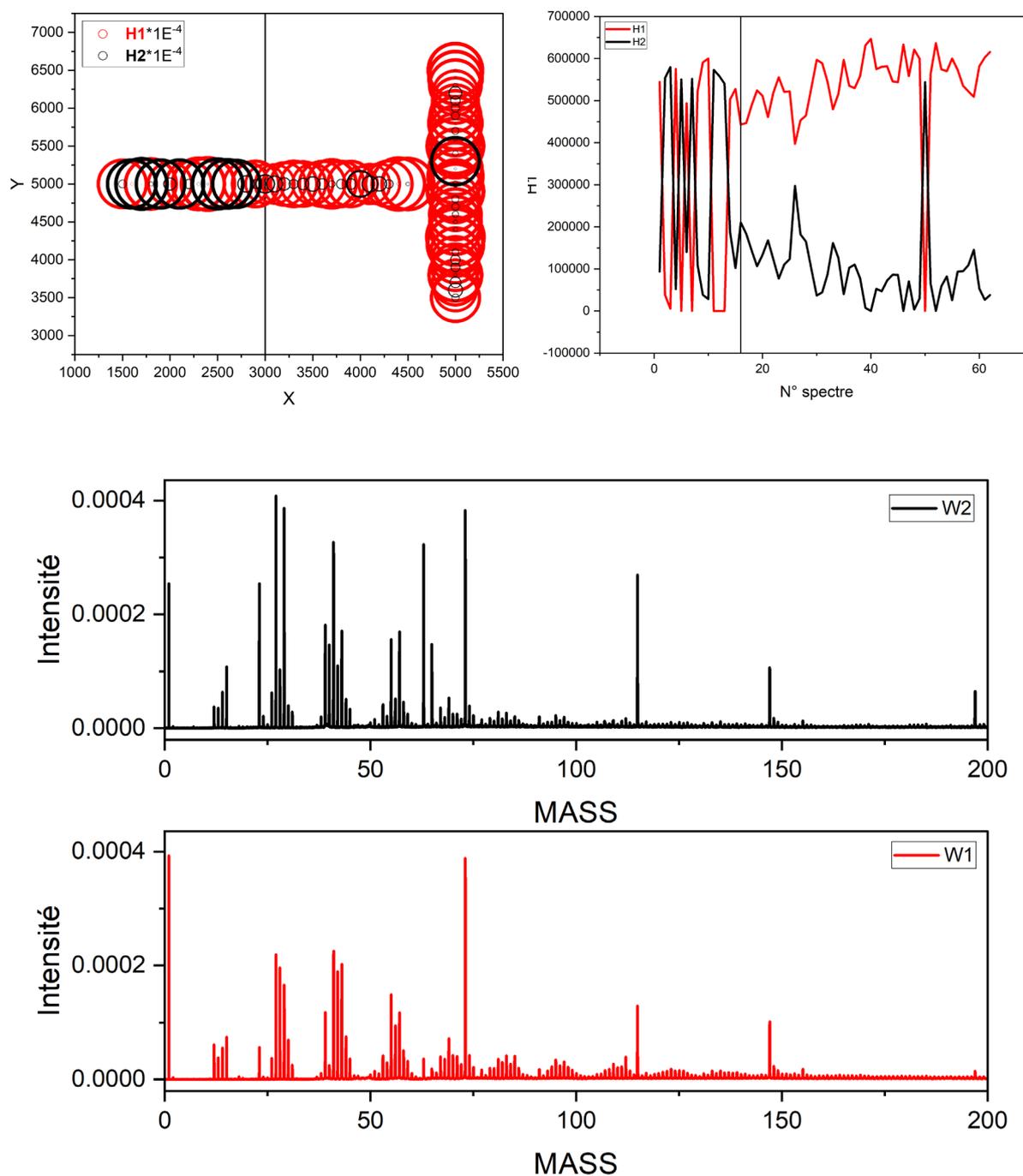


Figure T.1- Résultats de l'application de la fonction NMF2 sur les 62 spectres acquis sur le résidu organique formé par irradiation à 100eV.molécules<sup>-1</sup> et la cible 5AD. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge) et de la composante 2 (en noir) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge et 2 en noir) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels W1 et W2 générés pour décomposé chacun des 62 spectres en deux composantes.

### Échantillon 100 eV - NMF3

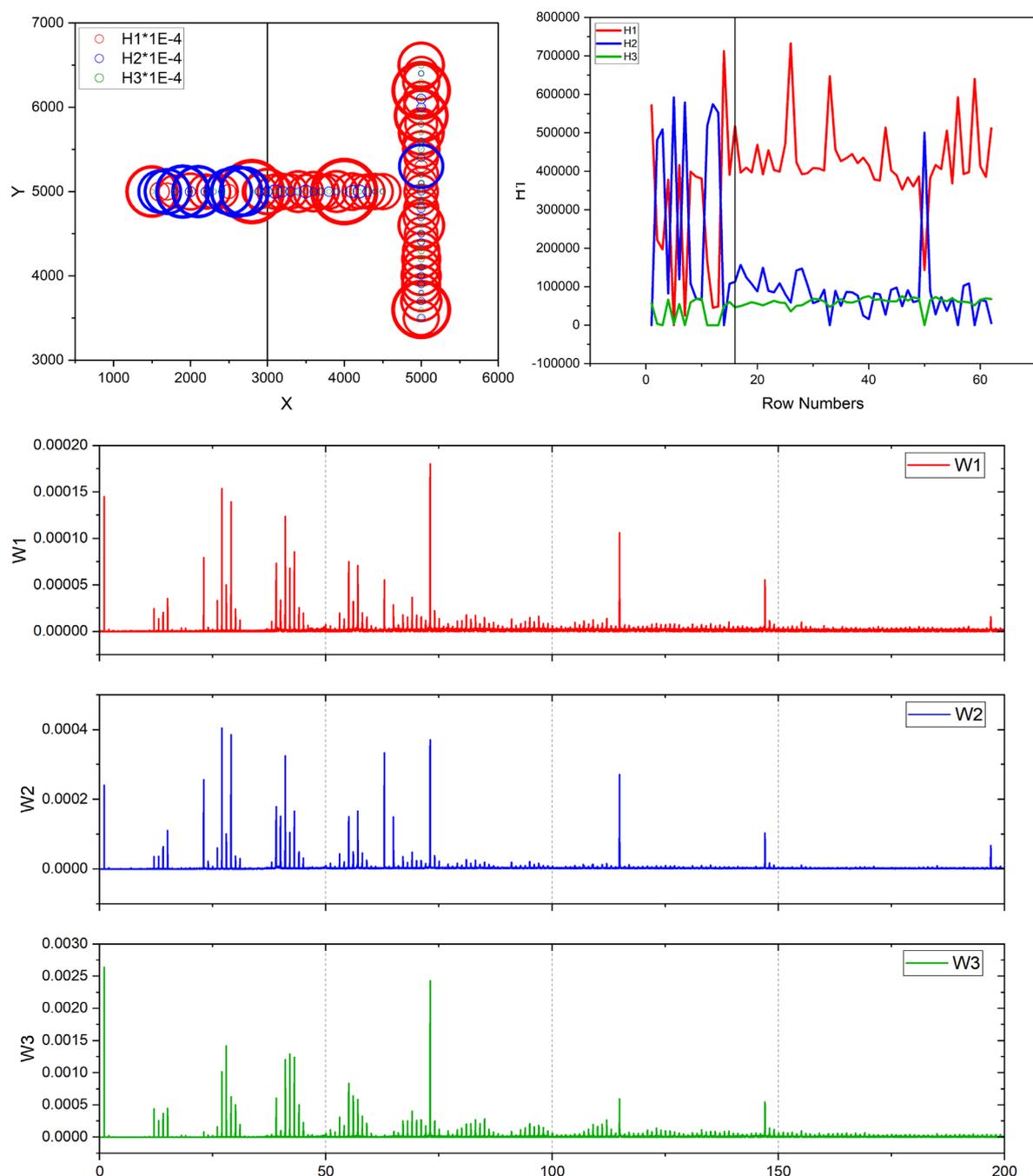


Figure T.2- Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 62 spectres acquis sur le résidu organique formé par irradiation à 100eV.molécules<sup>-1</sup> et la cible 5AD. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge), de la composante 2 (en bleu) et de la composante 3 (en vert) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge, 2 en bleu et 3 en vert) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels  $W1$ ,  $W2$  et  $W3$  générés pour décomposé chacun des 62 spectres en deux composantes.

### Échantillon 25eV - NMF2

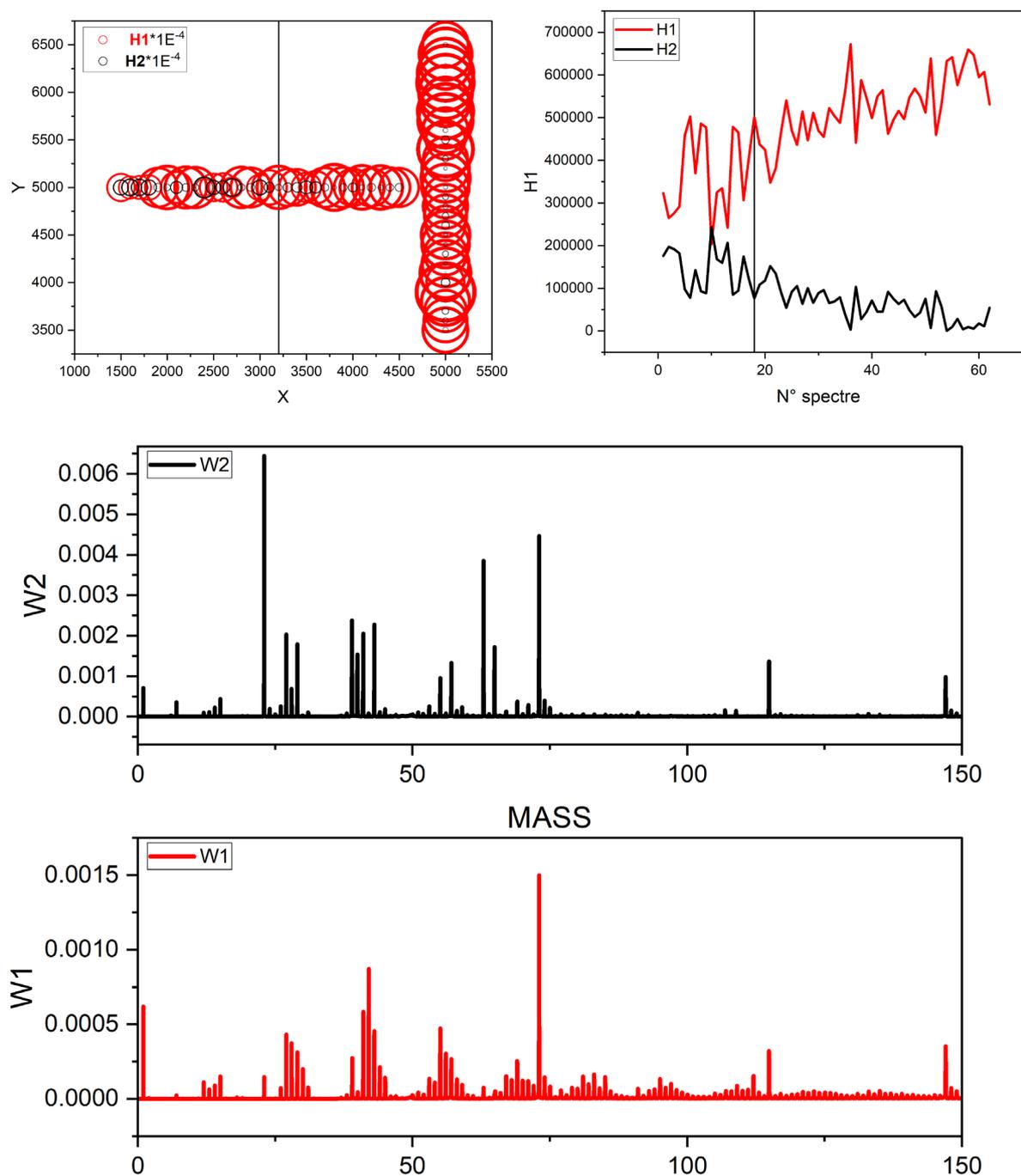


Figure T.3- Résultats de l'application de la fonction NMF2 sur les 62 spectres acquis sur le résidu organique formé par irradiation à 25eV.molécules<sup>-1</sup> et la cible 5AE. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge) et de la composante 2 (en noir) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge et 2 en noir) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels  $W1$  et  $W2$  générés pour décomposé chacun des 62 spectres en deux composantes.

### Échantillon 25eV - NMF3

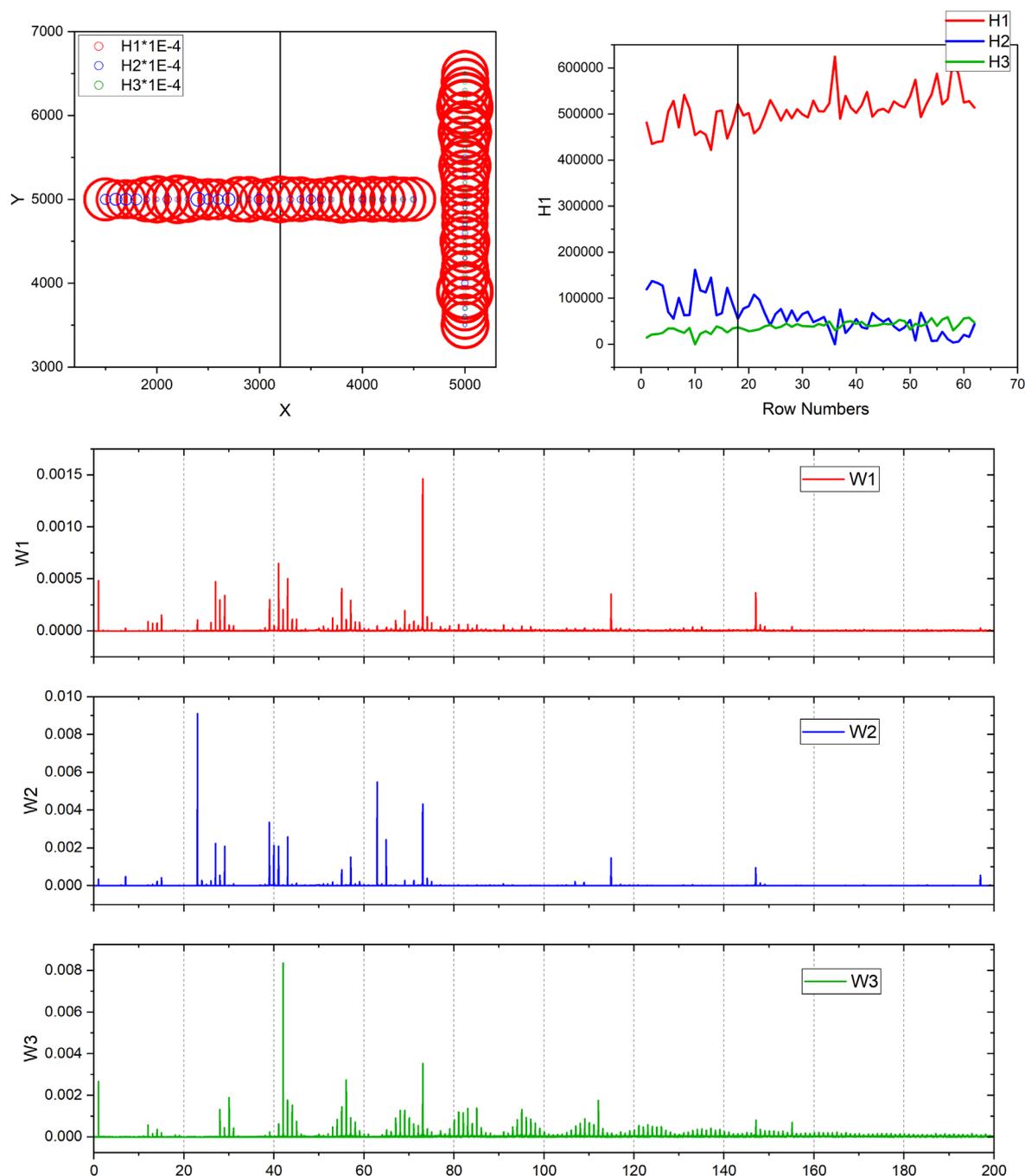


Figure T.4– Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 62 spectres acquis sur le résidu organique formé par irradiation à 25eV.molécules<sup>-1</sup> et la cible 5AE. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité H de la composante 1 (en rouge), de la composante 2 (en bleu) et de la composante 3 (en vert) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge, 2 en bleu et 3 en vert) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels W1, W2 et W3 générés pour décomposé chacun des 62 spectres en deux composantes.

### Échantillon de contrôle - NMF2

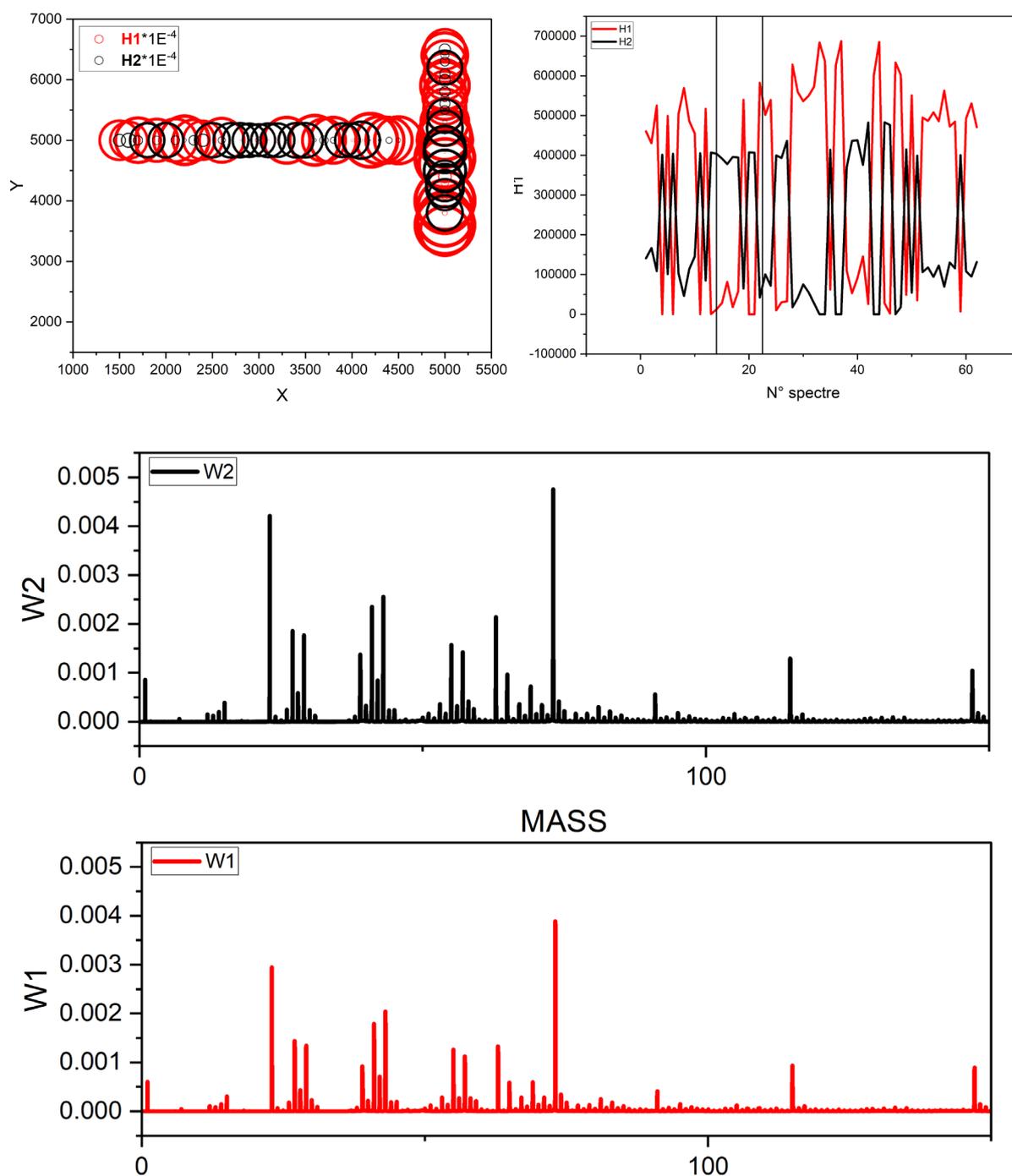


Figure T.5- Résultats de l'application de la fonction NMF2 sur les 62 spectres acquis sur l'échantillon de contrôle et la cible 5AF. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge) et de la composante 2 (en noir) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge et 2 en noir) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels  $W1$  et  $W2$  générés pour décomposé chacun des 62 spectres en deux composantes.

Ech control - NMF3

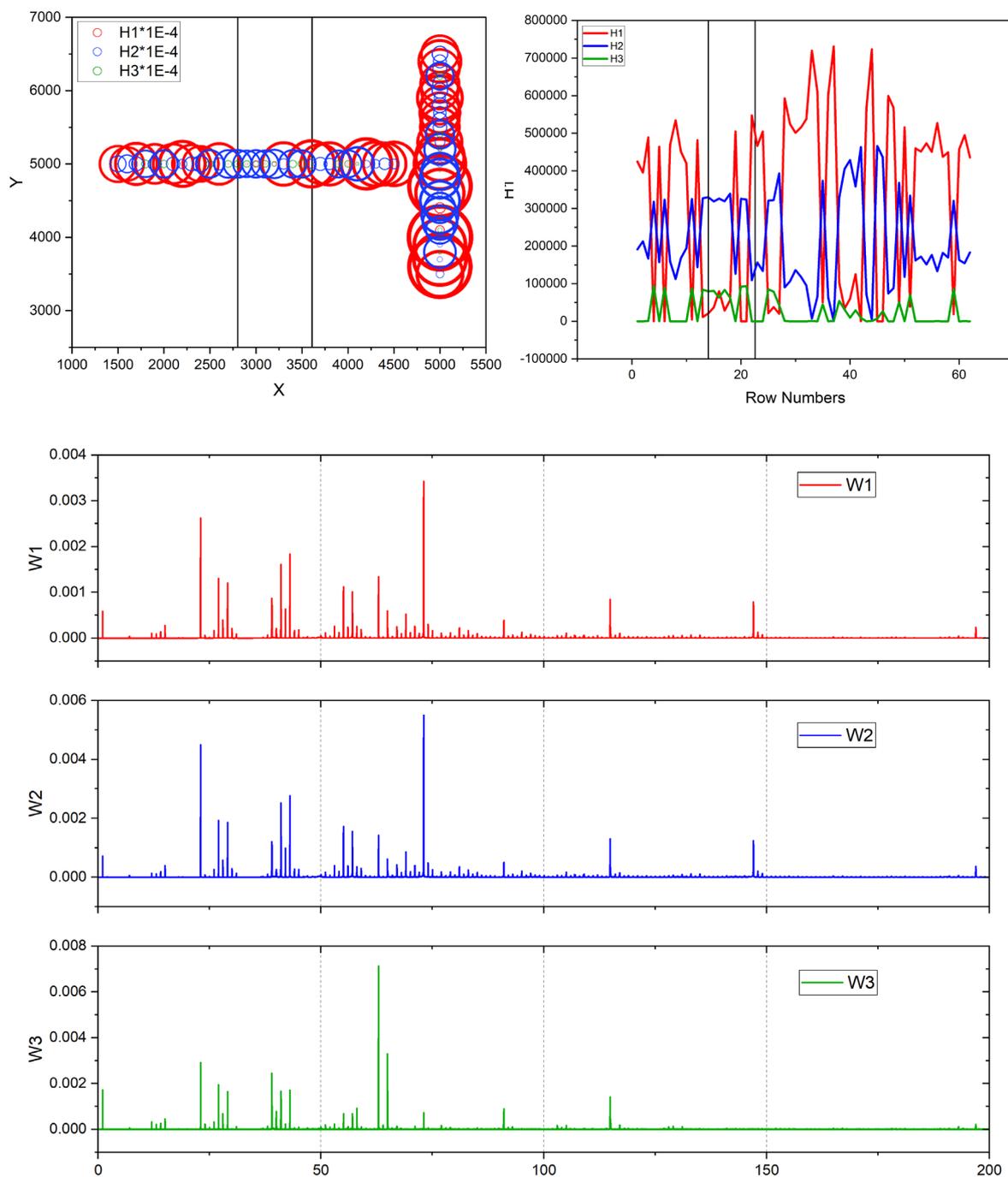


Figure T.6- Résultats de l'application de la fonction NMF3 sur les 62 spectres acquis sur l'échantillon de contrôle et la cible 5AF. Le graphique en haut à gauche est une représentation spatiale (carte) qui présente l'intensité  $H$  de la composante 1 (en rouge), de la composante 2 (en bleu) et de la composante 3 (en vert) pour chaque spectre pour reproduire chaque spectre. Le graphique en haut à droite présente également l'intensité de chaque composante (1 en rouge, 2 en bleu et 3 en vert) associée à chaque spectre, cette fois-ci directement tracé en fonction de chaque spectre. La graphique du bas présente les deux spectres artificiels W1, W2 et W3 générés pour décomposé chacun des 62 spectres en deux composantes.



## Résumé :

La sonde Rosetta a étudié la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko de 2014 à 2016. Parmi les 21 instruments embarqués, le spectromètre de masse d'ions secondaires à temps de vol COSIMA (COmetary Secondary Ions Mass Analyzer), a collecté, photographié et analysé *in situ* près de 35 000 particules de poussières, ou fragments de particules, éjectés du noyau de la comète.

Grâce à COSIMA, la composition élémentaire de la matière réfractaire des particules cométaires a pu être caractérisée. Durant la quasi-totalité de la mission, les particules collectées ont été analysées sans traitement de surface préalable. L'ensemble des travaux publiés avant cette thèse portent sur ces analyses, caractéristiques de la surface des particules cométaires. Sur la base d'une trentaine de particules cométaires, il a été montré que ces dernières sont riches en carbone, et présentent une variabilité de composition pour les rapports N/C, C/Si et H/C. En fin de mission, quelques particules cométaires ont été analysées après une étape de pulvérisation. Lors de cette étape, la surface des échantillons est érodée, permettant d'analyser la composition de subsurface.

Le premier objectif de cette thèse a été d'estimer la variabilité de composition d'un maximum de particules cométaires en incluant autant d'éléments que possible. Pour ce faire, j'ai élaboré une méthodologie de sélection des spectres systématique et exhaustive, afin d'optimiser le traitement des 35 000 spectres de masses acquis par COSIMA. Au cours de ces travaux, je me suis intéressée à l'entièreté des spectres acquis par COSIMA, dont les spectres *post-pulvérisation*.

Ces travaux, qui considèrent 11 éléments différents (H, C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca et Fe), ont mis en évidence la diversité de composition élémentaire des particules cométaires, aussi bien en surface qu'en subsurface. De plus, ils ont révélé, pour la première fois, une différence significative des compositions élémentaires de surface et de subsurface des particules cométaires. La composition élémentaire de la subsurface des particules cométaires est très similaire à celle des CP-IDPs. La surface des particules cométaires, présente un appauvrissement en éléments lourds (Mg, Fe, Al et Ca) par rapport à Si et par rapport aux chondrites de type CI. Au vu de l'épaisseur érodée, de l'amplitude et de la récurrence de ces appauvrissements, nous suggérons l'existence de rims pré-accrétionnelles, formées par irradiation à la surface des constituants des particules cométaires. Ces rims pourraient tout aussi bien être héritées du milieu interstellaire qu'avoir été formées dans les zones internes du disque protoplanétaire.

Le second objectif de cette thèse a été de poursuivre la caractérisation de la matière organique cométaire, ainsi que de contraindre son origine. La signature organique d'échantillons, préparés dans des conditions représentatives des zones internes du disque protoplanétaire, a montré des similitudes avec la signature organique cométaire de surface. En revanche, la signature de résidu organique, produit dans les conditions des nuages moléculaires denses, est significativement différente de la signature cométaire de surface. D'autre part, les spectres obtenus après la pulvérisation de la surface des particules cométaires contiennent des ions qui pourraient témoigner, de la présence de composés aromatiques dans la matière organique des particules de 67P.

Mots-clés : Astrochimie – Mission Rosetta – COSIMA – TOF-SIMS – Comète – 67P/Churyumov-Gerasimenko – Composition élémentaire – Rims – Matière organique