Des grains cométaires en laboratoire: premiers résultats de la mission Stardust.

Faustine Grossemy

▶ **To cite this version:**

Faustine Grossemy. Des grains cométaires en laboratoire: premiers résultats de la mission Stardust.. Astrophysique [astro-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00321787

HAL Id: tel-00321787

https://theses.hal.science/tel-00321787

Submitted on 15 Sep 2008

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.

Université Paris-Sud XI

École doctorale d'Astronomie et d'Astrophysique d'Ile-de-France

Des grains cométaires en laboratoire : premiers résultats de la mission Stardust

Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Paris-Sud XI

spécialité Physique

par

Faustine GROSSEMY

Soutenue le 19 Juin 2008 devant le jury composé de :

Président :	**BIBRING Jean-Pierre** *Professeur, IAS, Orsay*
Rapporteurs :	**BOCKELEE-MORVAN Dominique** *Directrice de recherche, LESIA, Observatoire de Meudon*
	LEROUX Hugues *Professeur, LSPES, Lille*
Examinateur :	**SIMIONOVICI Alexandre** *Professeur, LGIT, Grenoble*
Directrice de thèse :	**BORG Janet** *Maître de Conférences, IAS, Orsay*

Institut d'Astrophysique Spatiale

Équipe Astrochimie et Origines

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Janet Borg, ma directrice de thèse. Grâce à son expérience et sa reconnaissance dans le domaine de l'étude de la matière extra-terrestre, j'ai eu l'opportunité de participer aux premières analyses des échantillons Stardust. Du retour des échantillons sur Terre aux premières analyses suivies des premiers résultats, j'ai eu la chance de vivre une période excitante et très enrichissante et je lui en suis sincèrement reconnaissante. Je la remercie pour le soutien et la confiance qu'elle m'a accordé tout au long de ma thèse.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe "Astrochimie et Origines" et tout particulièrement Zahia Djouadi, Emmanuel Dartois, Dominique Deboffle, Anthony Jones et Donia Baklouti. Un grand merci à Louis D'Hendecourt pour ses remarques, ses conseils, son soutien et son enthousiasme.

Je voudrais ensuite remercier Jean-Pierre Bibring d'avoir présidé mon jury de thèse et Dominique Bockelée-Morvan et Hugues Leroux d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je remercie Alexandre Simionovici d'avoir accepté de faire partie de mon jury, mais aussi de m'avoir initiée à l'analyse des données XANES et de fluorescence X, collaborer avec lui a été très enrichissant et toujours un plaisir.

L'ambiance chez les nombreux thésards et post-doc de l'IAS a toujours été excellente et d'un grand soutien. Merci à Denis, Nat, Cécile, Nico B., Mathieu, Michel, Sophie, Vaitua, Bruno, Franck, Nestor, Benjamin, Gregoire, Nico F., Pavel, Manuel, Pierre, Moncef, Christophe, Guillermo, Vincent, Laurent, Maud, Guillaume, Aline et Eric. J'adresse également un grand merci à l'ensemble du personnel de l'IAS avec une pensée particulière pour Nicolas Ponthieu, Elie Soubrié, Frédéric Rouesnel, Paul Richard et François Langlet.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de

ces quatre années et avec lesquelles j'ai eu la chance de collaborer, merci à Jérôme et Alice Aléon, Pierre Bleuet, Mark Burchell, Paul Dumas, Jean Duprat, Diane Eichert, Cécile Engrand, Mathieu Gounelle, Tristan Ferroir, Fred Hörz, Laurence Lemelle, Gilles Montagnac, Alessandra Rotundi, Christopher Snead et Andrew Westphal.

Merci aux nombreux supporters qui étaient présents, physiquement ou par la pensée, le jour de ma soutenance. Je remercie en particulier Catherine, Arnaud, Léa, Thibault, Jérémie, Dimitra, Lucile, Cécile, Lydie, Michel, Cédric, Sabine, Sylvain, Carine, Marie, Yann, Mamann, David, Emmanuel, Pierre, Rémy, Géraud, Isa, Bastien, Tristan, Fabien, Thib, Mathilde, Ch'tom, Kwick, Rubi, Marie-Ju, Sam, les Alice et Mob.

Je remercie ma famille de m'avoir entourée et encouragée tout au long de mes études. Merci à mes parents, mes grands-parents, Ju, Nat, Maguy et Michel. Enfin, merci à Marc de m'avoir accompagnée, soutenue et réconfortée quotidiennement toutes ces années.

Résumé

Ma thèse porte sur l'analyse par SXRM (Synchrotron X-Ray Microscopy) et spectroscopie μ-FTIR (micro Fourier Transformed InfraRed) des échantillons de la comète Wild 2 collectés par la mission Stardust. Les analyses SXRM ont permis de déterminer la composition élémentaire des grains de Wild 2, tout en étudiant leur ralentissement dans l'aérogel. Une étude XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) au seuil du fer d'analogues des échantillons Stardust a permis de valider la méthode de collecte des grains en se basant sur l'état d'oxydation du fer. Malgré l'élévation de température subie par la particule lors de son entrée dans l'aérogel, les informations concernant la particule incidente, en particulier concernant sa minéralogie, sont préservées dans la particule finale. Des cartographies de μ-fluorescence X ont permis de déterminer la composition élémentaire des grains de Wild 2. Les abondances élémentaires, normalisées au fer, sont chondritiques pour Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Ge, et Se. Un enrichissement en Cu, Zn et Ga est en revanche observé et indiquerait qu'au moins une partie de la matière réfractaire de Wild 2 s'est formée tardivement, à partir d'un gaz appauvri en les éléments les plus réfractaires. Le soufre semble quant à lui sous-abondant, ce qui signe sans doute un processus de condensation incomplet, stoppé avant que la totalité du soufre ait pu se condenser. L'analyse par μ-FTIR, complétée par de la spectroscopie Raman, de grains extraits de l'aérogel montre que la matière organique de Wild 2 est dominée par la présence d'îlots de carbone aromatique reliés entre eux par des ponts aliphatiques. L'étude de la bande à 3.4 μm montre que les chaînes aliphatiques sont plus longues (ou moins ramifiées) que dans les IDPs et les grains du milieu interstellaire (MIS). La comparaison avec les observations du MIS diffus montre que la matière organique de Wild 2 n'est clairement pas interstellaire et semble plus simple que celle contenue dans les grains du MIS.

Abstract

My thesis is dedicated to SXRM (Synchrotron X-Ray Microscopy) and μ-FTIR (micro Fourier Transformed InfraRed) analyses of comet Wild 2 samples brought back to Earth by the Stardust mission. SXRM experiments allowed the study of both the elemental composition of Wild 2 grains and their slowing down into the aerogel. A XANES study at the edge of iron shows that the information concerning the incident particle is preserved in the terminal particle found at the end of the track. Fluorescence mappings were used to determine the elemental composition of comet Wild 2, showing that, normalised to iron, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Ge and Se are present in chondritic abundances. Enrichments in Cu, Zn and Ga are observed, indicating that at least a part of the refractory phase of Wild 2 formed during a late stage of nebular condensation from a gas phase depleted in most refractory elements. Sulphur seems depleted, which is surely a clue for an incomplete condensation process, stopped before all the sulphur is condensed. The μ-FTIR study coupled to Raman studies of grains extracted from the aerogel shows that organic matter in Wild 2 is dominated by aromatic rings linked together by aliphatic chains. The study of the 3.4 μm band shows that the aliphatic chains are longer (or less branched) than in IDPs and grains from the interstellar medium (ISM). Comparison with observations of the diffuse ISM reveals that organic matter in Wild 2 is clearly not interstellar and appears simpler than that contained in interstellar grains.

Table des matières

Introduction **xi**

I La matière extraterrestre primitive **1**

1 La matière primitive et sa relation à la formation du Système Solaire **3**
1.1 La nébuleuse solaire 3
1.2 Les Comètes 5
1.2.1 Présentation générale 5
1.2.2 Origine 6
1.2.3 Composition 7
1.3 La poussière dans le Système Solaire 10

2 La matière primitive en laboratoire **13**
2.1 Les météorites 14
2.1.1 Origine 14
2.1.2 Les chondrites 14
2.1.3 Pourquoi les étudier ? 16
2.2 Micrométéorites Antarctiques (MMAs) 18
2.3 Collectes en Orbite Basse Terrestre 20
2.4 Interplanetary Dust Particles (IDPs) 22
2.4.1 Premières collectes, premiers résultats 22
2.4.2 Classification 23
2.4.3 Composition des IDPs 25
2.4.4 Altération des IDPs 29
2.4.5 Composition des corps parents 32
2.4.6 Informations sur la formation et l'évolution de la poussière . 33
2.5 Les grains de la comète 81P/Wild 2, la mission Stardust 35
2.5.1 Présentation 35
2.5.2 La comète 81P/Wild 2 37
2.5.3 Survol et collecte des grains cométaires 37
2.5.4 Retour sur Terre et préparation des échantillons 37
2.5.5 Phase d'étude préliminaire 40

II Méthodes analytiques **43**

1 Spectroscopie X **45**
1.1 Principes théoriques 46
1.1.1 Microfluorescence X 46
1.1.2 Spectroscopie d'Absorption des rayons X 47
1.2 Dispositifs expérimentaux 51
1.2.1 Sources de rayonnement synchrotron 51
1.2.2 Lignes de lumière utilisées 51
1.3 Traitements des données 53
1.3.1 Cartographies de microfluorescence X 53
1.3.2 Analyse du seuil et du pré-seuil des spectres Fe-XANES . . . 54

2 Microspectroscopie IR à Transformée de Fourier **59**
2.1 Principe 59
2.2 Dispositif expérimental 61
2.3 Méthode d'analyse 62

3 Développement technique pour la microspectroscopie IR **67**
3.1 Description de la cellule à compression 67
3.2 Tests sur des grains de la météorite d'Orgueil 68
3.3 Influence de la pression 70
3.4 Conclusions 72

III Composition élémentaire de 81P/Wild 2 **77**

1 Intégrité des grains collectés **79**
1.1 Analyses Fe-XANES d'analogues 79
1.1.1 Description de l'expérience et des échantillons 79
1.1.2 Etat d'oxydation du fer dans la matière collectée 81
1.1.3 Modèle empirique de l'entrée d'un grain dans l'aérogel 83
1.2 Analyses Fe-XANES des échantillons Stardust 86
1.3 Ralentissement dans l'aérogel 87
1.4 Conclusion 90

2 Composition élémentaire des grains de 81P/Wild 2 **91**
2.1 Description de l'expérience et des échantillons 91
2.2 Méthode de calcul des abondances élémentaires 92
2.3 Cartes de fluorescence des échantillons 96
2.4 Hétérogénéité des échantillons 97
2.5 Abondances élémentaires des six échantillons 105
2.6 Abondances élémentaires des grains de Wild 2 déterminées par les PETs 107
2.6.1 Techniques d'analyse utilisées 107
2.6.2 Estimation des incertitudes 108

2.6.3 Résultats et comparaison aux abondances chondritiques . . . 108
2.7 Comparaison aux abondances mésurées dans les cratères d'impacts . 109
2.8 Conclusion . . . 111

3 Interprétation des résultats 113
3.1 Comparaison aux abondances élémentaires des objets primitifs . . . 113
3.2 Comparaison aux abondances élémentaires du MIS diffus . . . 115
3.3 Contraintes sur la formation de la matière cométaire ? . . . 119

IV Composition moléculaire de 81P/Wild 2 et d'IDPs 121

1 Spectres IR des grains de la comète Wild 2 123
1.1 Echantillons . . . 123
1.2 Problèmes rencontrés . . . 124
1.3 Contribution de l'aérogel . . . 126
1.4 Résultats . . . 129
1.5 Conclusion . . . 131

2 Spectres IR d'IDPs 133
2.1 Echantillons et analyses . . . 133
2.2 Analyses des spectres . . . 134
2.3 Résultats . . . 138
2.3.1 Classification IR des IDPs . . . 138
2.3.2 Signatures des organiques . . . 141
2.4 Conclusion . . . 141

3 La matière organique de Wild 2 143
3.1 Observation de la matière organique extraterrestre . . . 143
3.2 Caractérisation IR et Raman de la matière organique de Wild 2 . . . 144
3.3 Passage du MIS à la nébuleuse solaire ? . . . 151

Conclusion et perspectives 157

Annexes 165

A Les astéroïdes 165

B Classification des météorites 169

C Classification des minéraux 173

D La microspectroscopie Raman 177

E Publications **181**

F Liste des publications et des communications **195**

Bibliographie **199**

Liste des Figures et des Tableaux **225**

Introduction

Le 15 Janvier 2006, des grains de la comète 81P/Wild 2 ont été rapportés sur Terre par la sonde Stardust de la NASA. Deux ans auparavant, la sonde avait survolé la comète et traversé sa coma, capturant des grains de poussière cométaire à l'aide d'un collecteur en aérogel, à une vitesse relative de 6.1 km/s (Brownlee *et al.*, 2004a). Au cours des 20 dernières années, diverses méthodes ont été utilisées afin d'étendre notre connaissance sur la nature des noyaux cométaires : l'envoi de sondes spatiales (Vega et Giotto par exemple), les observations astronomiques depuis le sol (domaine radio) ou depuis l'espace à l'aide satellites (ISO, Hubble et maintenant Spitzer) et l'analyse en laboratoire de grains extraterrestres dont certains ont une origine cométaire. Les études en laboratoire sont possibles depuis le début des années 80 grâce, entre autres, aux collectes de grains de poussière interplanétaire (IDPs pour *Interplanetary Dust Particles*) effectuées par la NASA dans la stratosphère (Brownlee, 1985). Ces grains de poussière sont l'une des composantes principales de la matière solide du milieu interplanétaire (Zolensky *et al.*, 1994; Rietmeijer, 1998) mais seule une partie provient des comètes. Des échantillons ont également été collectés en orbite basse terrestre (LEOs pour *Low Earth Orbits*) en plaçant des collecteurs à l'extérieur des stations orbitales (Borg *et al.*, 1993; Hörz *et al.*, 2000). L'inconvénient majeur de ces différents types de collecte est qu'aucun lien direct ne peut être fait entre le grain analysé en laboratoire et son corps parent. Le retour de la mission Stardust est donc un événement puisque nous disposons pour la première fois de grains pouvant être analysés en laboratoire dont l'origine cométaire est certaine.

Les comètes sont des petits corps appartenant à notre Système Solaire, composés de glaces et de poussières. Formées il y a quelques 4,6 milliards d'années, elles sont restées dans des régions très éloignées de notre Soleil et sont donc considérées comme des témoins uniques de la composition et des conditions physico-chimiques de la nébuleuse primitive. Notre Système Solaire s'est formé à la suite de l'effondrement d'un nuage interstellaire qui a formé un disque. Les comètes seraient des

planétoïdes résultant de l'accrétion de poussières et de la condensation de gaz dans ce disque. Si ce scénario est le plus communément retenu, de nombreuses variantes ont été proposées et bien des détails de son déroulement sont encore très incertains.

Différents indices montrent que de la matière interstellaire a pu être préservée dans les comètes. Cette matière dite **présolaire** a d'abord été identifiée dans les météorites. Il a fallut attendre l'apparition de la nanoSIMS pour que des rapports isotopiques puissent être mesurés dans les IDPs et que les premières phases présolaires puissent y être identifiées. Parmi les nombreuses phases découvertes à ce jour dans les IDPs on peut citer le diamant, SiC, le graphite, Si_3N_4, Al_2O_3, $MgAl_20_4$, $CaAl_{12}0_{19}$, TiO_2, $Mg(Cr,Al)_20_4$ et plus récemment les silicates. Par ailleurs dans les nuages interstellaires, la chimie est dominée par des réactions hors équilibre entre espèces ionisées et radicaux, à basse température et basse pression. Cette chimie conduit à des abondances différentes pour les produits organiques par rapport à la chimie de la nébuleuse solaire dans laquelle dominent les réactions entre molécules neutres à plus haute température et plus haute pression. Ainsi, les abondances mesurées dans la comète C/1996 B2 Hyakutake pour C_2H_2 (Brooke *et al.*, 1996), C_2H_6 et CH_4 (Mumma, 1996; Mumma *et al.*, 1996) montrent que les glaces du noyau se sont formées dans le nuage interstellaire à l'origine de notre Système Solaire. Le rapport ortho/para (deux états de spin de l'hydrogène dans la molécule d'eau) dépend de la température de formation de la molécule d'eau. Ce rapport a pu être mesuré dans quatre comètes : 1P/Halley, C/1986 P1 (Wilson), C/1995 O1 (Hale-Bopp) et 103P/Hartley 2, pour lesquelles un rapport de 2.5, 3, 2.45 et 2.7 a été estimé respectivement (Crovisier *et al.*, 1997, 1998). Mise à part la comète Wilson, dont le rapport égal à 3 (valeur d'équilibre) indique une formation à une température supérieure à 60K, les autres résultats suggèrent que les molécules d'eau se seraient formées entre 25 et 35 K, températures compatibles avec celles du milieu interstellaire. Ceci n'exclut néanmoins pas une formation de ces molécules d'eau dans les régions extérieures et froides de la nébuleuse solaire. Le rapport D/H mesuré dans les glaces cométaires montre qu'elles sont en partie d'origine interstellaire mais qu'elles ont également été mélangées à de l'eau formée dans les régions internes de notre nébuleuse (Blake *et al.*, 1999; Bockelée-Morvan *et al.*, 1998; Meier *et al.*, 1998).

Tout ne concorde pourtant pas à dire que les comètes ont conservé une composition interstellaire et des indices peuvent être apportés à la fois par les silicates et la matière organique. En effet, bien que la poussière silicatée du milieu interstellaire soit presque complètement amorphe (Kemper *et al.*, 2004), les comètes sont formées d'un mélange de silicates amorphes et cristallins (Crovisier *et al.*, 1997; Hanner *et al.*, 1994b,a). Les silicates cristallins pourraient représenter de 30 à 50% des silicates de la comète (Wooden *et al.*, 2004). Les silicates cristallins sont formés dans les enveloppes des étoiles en fin de vie riches en oxygène (étoiles AGB) (Figure 1). Les vents stellaires vont alors les éjecter dans le milieu interstellaire où ils vont être amorphisés sous l'action de bombardement d'ions H^+ et He^+ d'énergie de quelques dizaines de keV produits par le passage des ondes

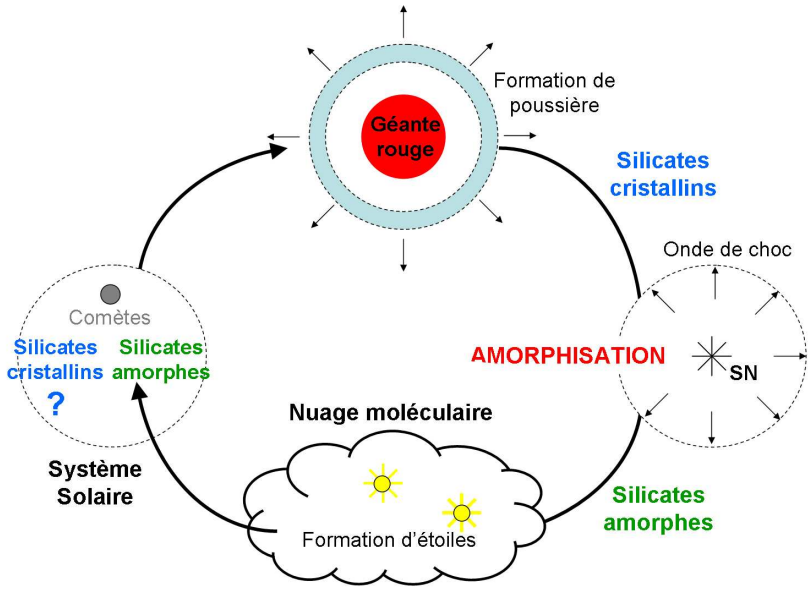


Figure 1 – *Evolution de la poussière silicatée depuis sa formation autour des étoiles en fin de vie (géantes rouges) jusqu'à son incorporation dans les étoiles jeunes, d'après Jones (2004). Ce cycle de la poussière permet d'expliquer la présence de silicates amorphes dans les comètes mais pas la présence de silicates cristallins.*

de choc de supernova (Jones, 2004). Cette amorphisation et son application aux grains silicatés interstellaires ont été étudiées en laboratoire (Demyk *et al.*, 2004; Carrez *et al.*, 2002). Ils sont finalement détruits dans le milieu interstellaire (MIS) ou incorporés dans de nouvelles étoiles ou des systèmes planétaires lors de l'effondrement des nuages moléculaires. Si les comètes ont préservé de la matière interstellaire, on ne s'attend donc pas à ce que des silicates cristallins y soient présents.

Les silicates cristallins présents dans les comètes ont pu se former soit par **recuit de grains amorphes**, soit par **vaporisation suivie d'une condensation en phase gazeuse** dans les régions les plus internes des disques protoplanétaires. Ces processus sont qualifiés de primaires. Une fois formés, ces grains cristallins ont été incorporés dans des corps parents plus larges (astéroïdes, planètes...) dans lesquels ils ont pu subir des processus secondaires (oxydation, altération aqueuse ou métamorphisme thermique). Dans le Système Solaire ainsi que dans les disques circumstellaires, des silicates cristallins sont présents même très loin de l'étoile. L'origine de ces silicates cristallins est sujet à débat. Dans les régions internes, les silicates cristallins peuvent se former par condensation en phase gazeuse ou par recuit thermique. En revanche dans les régions les plus éloignées de l'étoile, entre 2 et 20 UA[1], les températures sont bien en deçà de la température de formation des silicates cristallins

[1]UA pour Unité Astronomique. 1 UA correspond à la distance moyenne entre la Terre et le Soleil et est égale à $\sim$1,5.10^{11} m.

(∼1000K). **Deux mécanismes sont généralement proposés : le transport de la poussière depuis les régions internes et chaudes du centre du disque ou le recuit in-situ** (Figure 2).

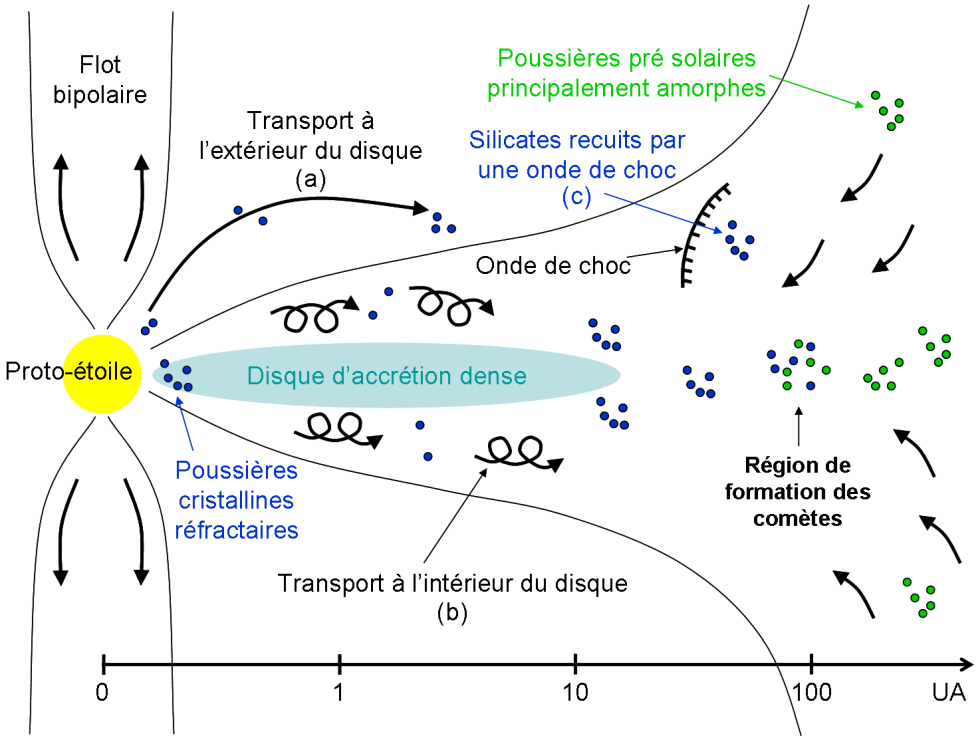


Figure 2 – *Différents scénarios expliquant l'origine des silicates cristallins dans les comètes : condensation en phase gazeuse dans les régions internes de la nébuleuse suivie d'un transport à l'extérieur (a) ou à l'intérieur (b) du disque jusqu'à la région de formation des comètes, recuits in-situ de silicates amorphes (c). Schéma d'après Bockelée-Morvan* et al. *(2002); Scott et Krot (2005).*

Les particules ayant séjourné à haute température dans les régions proches de l'étoile en formation ont pu être **diffusées par turbulence** dans la nébuleuse jusqu'aux régions de formation des comètes (Bockelée-Morvan *et al.*, 2002; Gail, 2004). Les modèles qui rendent compte de la chimie à l'équilibre d'un mélange de gaz et de solides à haute température et du mélange radial des matériaux (Gail, 2004) prévoient que l'on trouve dans les régions internes quasiment exclusivement de la forstérite[2]. A des températures un peu plus basses, par réaction avec le silicium sous forme gazeuse, la forstérite se transforme en enstatite. A grande distance de l'étoile, un rapport de 0.5 est prévu entre olivine et pyroxène cristallins. Ces résultats sont confirmés par les travaux de van Boekel *et al.* (2004) qui ont pour la première fois fait une mesure directe du gradient chimique de la poussière dans des disques protoplanétaires.

Les particules ont également pu être éjectées des régions internes de la nébuleuse

[2]Pour l'ensemble des minéraux cités dans ce manuscrit, se reporter Annexe C.

par un **flot bipolaire** perpendiculaire au disque protoplanétaire. Ce flot résulte de l'interaction entre la nébuleuse en accrétion et la magnétosphère de la proto-étoile. Une partie de ces particules serait retombée dans le Système Solaire à de grandes distances de l'étoile et se seraient mélangées aux particules demeurées amorphes dans les régions où la température est plus basse (Shu *et al.*, 1996).

Les silicates amorphes des régions externes ont également pu être **recuits in-situ** par des chocs (Harker et Desch, 2002; Brucato *et al.*, 1999; Rietmeijer *et al.*, 2002) ou par décharges électriques (Pilipp *et al.*, 1998; Desch et Cuzzi, 2000). Du point de vue de la spectroscopie infrarouge, les CP-IDPs[3] sont les meilleurs analogues de la poussière des disques protoplanéraires et portent donc très certainement les preuves pouvant expliquer comment le *recuit* de celles-ci a pu avoir lieu (Alexander et Keller, 2006). Les différents processus cités pour expliquer la présence de silicates cristallins dans les comètes prévoient des taux de refroidissement très différents. La microstructure des grains d'enstatite contenus dans les CP-IDPs indique des taux de refroidissement de $\sim$1000K.h^{-1} (Brearley *et al.*, 1993) qui seraient plutôt compatibles avec un chauffage induit par une onde de choc, onde naturellement produite par les planètes géantes ou/et par les disques gravitationnellement instables (Alexander et Keller, 2006).

Dans le milieu interstellaire diffus, la matière organique réfractaire est essentiellement présente sous forme d'hydrocarbures dont les atomes de carbone sont distribués entre aliphatiques et aromatiques avec un peu d'oxygène et d'azote (Pendleton et Allamandola, 2002). Les simulations faites en laboratoire par Mennella *et al.* (2002) sur l'évolution de la poussière carbonée montrent que l'hydrogénation joue un rôle clé pour la présence ou non de la bande des aliphatiques à 3.4 μm dans le milieu diffus. L'hydrogénation est en concurrence avec la destruction des liaisons par les photons UV. L'équilibre s'établit en $\sim 10^4$ans, échelle de temps très inférieure à la durée de vie du nuage (3.10^7ans) et les liaisons C-H se forment donc in-situ. Lorsque les grains entrent dans les nuages moléculaires denses, l'hydrogénation n'est plus efficace en raison à la fois de la présence d'un manteau de glace recouvrant le grain et de l'existence d'une énergie d'activation pour former la liaison C-H (Mennella, 2006). Les rayons cosmiques et le champ UV interne conduisent à une déhydrogénation progressive des grains carbonés, expliquant ainsi l'absence de la bande à 3.4 μm dans les nuages moléculaires denses (Mennella *et al.*, 2003). Les travaux de Muñoz Caro *et al.* (2001) montrent que le nombre de liaisons aliphatiques C-H est réduit au moins de 55% par rapport aux régions diffuses. Bien qu'ils ne soient pas détectés dans les nuages moléculaires denses, les hydrocarbures aliphatiques sont présents dans les météorites et dans les IDPs. Le passage du milieu diffus au milieu dense puis à la nébuleuse primitive est un processus complexe et on peut supposer que la matière solide, de par sa structure, sa composition (élémentaire, moléculaire et minéralogique) a pu enregistrer les signatures des nombreux processus mis en jeu. L'analyse des grains cométaires ramenés sur Terre par la mission Stardust a pour

[3]CP pour *Chondritique Porous*, classe d'IDPs poreux et chondritiques supposée provenir des comètes, voir section 2.4.2, partie I.

objectif de préciser la nature de ces processus.

Cette thèse est consacrée aux premières analyses en laboratoire d'échantillons cométaires pour tenter de répondre aux différents points soulevés ici. Elle est basée sur l'analyse de la composition élémentaire et moléculaire des échantillons de la mission Stardust. Ces échantillons étant d'un type nouveau, un large travail a conjointement été consacré à la mise au point et au perfectionnement des méthodes d'analyse et à la vérification de la faisabilité des mesures.

Dans la première partie, nous présentons sous quelle forme la matière extraterrestre primitive, essentiellement celle qui provient des comètes, peut être analysée en laboratoire en s'attardant tout particulièrement sur les IDPs.

La deuxième partie décrit les techniques d'analyse utilisées en commençant par la microfluorescence X et la spectroscopie d'absorption des rayons X et en détaillant les méthodes de traitement des données. Nous exposons ensuite la technique classique de microspectroscopie IR des solides ainsi que la mise en place d'un nouveau protocole de préparation des échantillons utilisant une cellule à compression à "fenêtres diamant".

Dans la partie III, nous exposons l'étude XANES au seuil K du fer des grains de Wild 2 ramenés sur Terre par la sonde Stardust ainsi que l'étude de la composition élémentaire de la comète. Les abondances mesurées dans les échantillons Stardust seront comparées aux abondances solaires ainsi qu'aux abondances mesurées dans les IDPs et le milieu interstellaire diffus.

Dans la partie IV, nous présentons l'étude de la composition moléculaire de Wild 2 et d'IDPs en nous focalisant plus particulièrement sur la matière organique. Celle-ci sera comparée à la matière organique contenue dans les météorites et les IDPs d'une part, à la matière organique observée dans le milieu interstellaire d'autre part, pour voir quels éléments nouveaux peuvent être apportés afin de mieux comprendre le devenir de la matière interstellaire au passage dans la nébuleuse solaire.

Première partie

La matière extraterrestre primitive

Chapitre 1

La matière primitive et sa relation à la formation du Système Solaire

Sommaire

1.1 La nébuleuse solaire 3
1.2 Les Comètes 5
1.2.1 Présentation générale 5
1.2.2 Origine 6
1.2.3 Composition 7
1.3 La poussière dans le Système Solaire 10

1.1 La nébuleuse solaire

Evolution L'histoire de la formation du Système Solaire comprend quatre phases, décrites par Cameron (1995) : la formation de la nébuleuse, sa dissipation, l'accrétion finale sur le Soleil et une phase durant laquelle la nébuleuse résiduelle est stable.

La nébuleuse solaire est le résultat de l'effondrement d'un nuage moléculaire sous l'effet de perturbations extérieures (onde de choc de supernova par exemple). La nébuleuse est alors constituée du Soleil en formation en son centre, entouré d'une enveloppe de poussières et de gaz, reste du nuage interstellaire au sein duquel il se forme. Cette enveloppe chaude et opaque n'est pas soutenue par sa propre pression et s'effondre en adoptant la forme d'un disque dans le plan équatorial du Soleil (Basri et Bertout, 1993). Cette phase d'effrondrement dure quelques centaines de milliers d'années et se termine lorsqu'un noyau en équilibre hydrostatique est formé au centre de la nébuleuse. La deuxième étape correspond à la phase FU Orionis de l'accrétion stellaire et dure 5.10^4ans. Le disque est alors quasiment en équilibre, la perte de masse due aux processus de dissipation étant quasiment égale à la masse tombant sur le disque. Le Soleil passe ensuite par la phase T-Tauri, phase intermédiaire entre le stade de proto-étoile et celui d'étoile de faible masse appartenant à

la séquence principale. Le taux d'accumulation est alors plus faible que lors de la phase précédente. Cette phase d'accrétion finale sur le Soleil dure de ∼1 à 2.10^6ans. Les premiers planétésimaux se forment très rapidement dès le début de cette phase. Dans une dernière phase, l'accumulation de matière sur le Soleil est terminée et la nébuleuse ne subit plus de dissipation de masse. Le vent solaire va chasser le gaz présent dans la partie interne de la nébuleuse. Un flux UV, principalement produit dans le vent solaire, va ioniser la matière présente à l'intérieur de l'orbite de Saturne et de la matière va être éjectée des parties internes par écoulement hydrodynamique (Shu *et al.*, 1994). Cette dernière phase dure de 3 à 30.10^6ans (Strom et Edwards, 1993).

Formation des solides Après s'être effondrée sous forme de disque, la nébuleuse solaire s'est lentement refroidie. Très tôt dans son histoire, le disque protoplanétaire va être chimiquement hétérogène, les composés silicatés, carbonés ou contenant du fer se condensant à haute température près de l'étoile centrale, les composés volatils à plus basse température dans les régions externes de la nébuleuse solaire. La densité de gaz dans la nébuleuse est initialement suffisante pour ralentir le mouvement des grains. Ce ralentissement a pour effet de diminuer l'inclinaison des grains de poussière et de les regrouper dans le plan du disque. Ce processus de sédimentation conduit le disque de poussière à être de plus en plus fin. Différents mécanismes sont alors proposés pour expliquer la croissance des grains jusqu'à des corps de tailles kilométriques (instabilité de Jeans en absence de turbulence (Safronov, 1969; Goldreich et Ward, 1973), collisions entre grains favorisées par la turbulence (Weidenschilling et Cuzzi, 1993), accumulation de la matière au sein de tourbillons (Chavanis, 2000)). Ces corps ou **planétésimaux** constituent les briques à partir desquelles vont se former les planètes. A la fin de cette phase, le disque contient du gaz et un disque très fin de planétésimaux dans le plan équatorial du Soleil. Lors de collisions inélastiques, certains de ces planétésimaux vont se lier gravitationnellement et vont finir par s'accréter pour former les planètes. Ce processus de formation des planètes ne dure que quelques millions d'années. Les comètes, comme les astéroïdes, sont des planétésimaux résiduels qui n'ont pas été assemblés pour former les planètes.

La matière primitive La matière primitive est une matière qui n'a pas ou peu évolué depuis la formation du Système Solaire et dont la composition reflète la composition du nuage moléculaire qui a formé le Système Solaire. Lors de la phase T-Tauri, une partie de la matière contenue dans le disque a été fortement chauffée, la température de chauffage diminuant lorsque les distances héliocentriques augmentent. La poussière pré-solaire la plus proche de l'étoile s'est évaporée à des températures pouvant atteindre 1700°C, une fraction de cette poussière s'est recondensée dans les régions plus froides, à des distances héliocentriques plus importantes. Il existe donc trois zones différentes : une zone proche de l'étoile où des matériaux se sont condensés à haute température, une zone intermédiaire dans laquelle la poussière évaporée dans les régions internes a pu se condenser à des températures plus basses, et enfin une région encore plus éloignée de l'étoile dans laquelle la poussière n'a pas été affectée

par le chauffage. La matière primitive est donc contenue dans les objets qui étaient hors d'atteinte du chauffage de la phase T-Tauri. Les comètes se sont vraisemblablement formées dans les régions externes et froides de la nébuleuse comme la présence de molécules très volatils dans leurs noyaux l'atteste. Toutefois, la poussière "réfractaire" des comètes a probablement été formée à plus haute température comme le suggèraient déjà les observations de silicates cristallins (forstérite en particulier) par le satellite ISO (Infrared Space Observatory) en 1995 dans Hyakutake et Hale-Bopp (Crovisier *et al.*, 1997; Hanner *et al.*, 1997).

1.2 Les Comètes

1.2.1 Présentation générale

Les comètes sont supposées contenir en leur sein les composants les plus primitifs de notre Système Solaire, permettant ainsi d'avoir une information sur la composition de la nébuleuse protosolaire, voire également des grains de poussières d'origine pré-solaire. Elles pourraient également être à l'origine d'une partie de l'eau et des composés volatils présents sur Terre. Les noyaux cométaires pourraient enfin contenir des composés organiques complexes qui ont pu jouer un rôle clé dans l'apparition de la chimie prébiotique sur notre planète. Les comètes sont des petits corps irréguliers (Figure 1.1) ayant une dimension de quelques kilomètres. En raison de leurs orbites très excentriques, elles passent l'essentiel de leur vie dans des régions très éloignées du Soleil, au delà de Neptune et Pluton. La comète Hale-Bopp par exemple, qui s'est approchée jusqu'à 140 millions de kilomètres du Soleil s'en éloigne jusqu'à 80 milliards de kilomètres (∼530 UA). C'est lors de leur passage près du Soleil que les

Figure 1.1 – *A gauche : noyau de la comète 19P/Borrelly (8×3×3 km) vu par Deep Space 1. A droite : la comète Hale-Bopp, à ∼1 UA du Soleil.*

comètes sont actives. A quelques UA du Soleil, les glaces de la surface du noyau cométaire s'échauffent et se subliment sous l'effet du rayonnement solaire, entraînant avec elles des grains de poussière. Une enveloppe de gaz et de poussières diffuse apparaît alors autour du noyau, appelée **chevelure** ou **coma**, sa taille peut atteindre

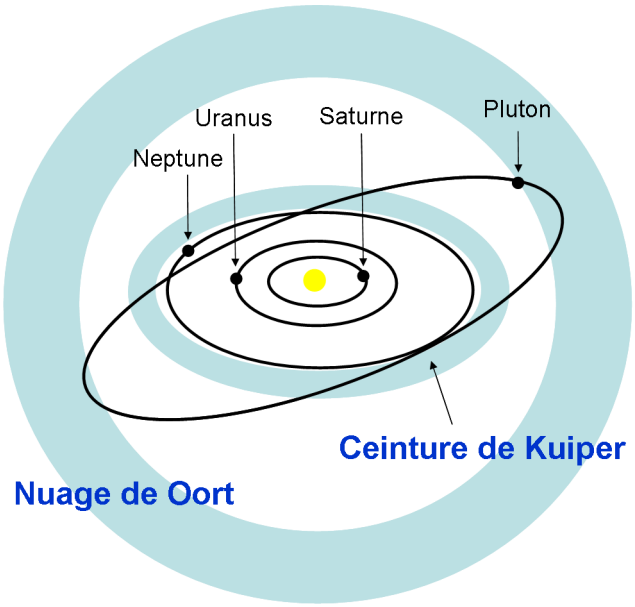


Figure 1.2 – *Schéma du Système Solaire avec la ceinture de Kuiper et le Nuage de Oort.*

jusqu'à 100 000 km. Cette enveloppe est très lumineuse en raison de la fluorescence de ses gaz et de la réflexion de la lumière solaire par les poussières. De plus en plus brillante, elle apparaît plus grande au fur et à mesure que la comète s'approche du Soleil et devient parfois visible à l'oeil nu. En réalité, la photodissociation devenant plus efficace, la coma de gaz rétrécit en s'approchant du Soleil.

Lorsque la comète est suffisamment proche du Soleil, le vent solaire et la pression de radiation étirent encore d'avantage la chevelure pour lui donner une forme très allongée, la **queue**, de plusieurs millions de kilomètres, voire parfois une UA. Autour de cette queue se forme une gigantesque enveloppe d'hydrogène provenant de la photodissociation des molécules d'eau qui se sont échappées du noyau par les photons solaires. La plupart du temps il y a en fait deux queues : une rectiligne, une courbée. La queue rectiligne est formée d'ions repoussés par le vent solaire en direction opposée du Soleil. La queue courbée est quant à elle constituée de poussières repoussées par la pression de radiation des photons solaires. Ce processus étant relativement lent, l'éjection est affectée par le mouvement du noyau et la queue s'en trouve courbée.

1.2.2 Origine

Il existe deux réservoirs de comètes : le nuage de Oort et la ceinture de Kuiper (Figure 1.2). En 1950, Jan Oort qui étudiait l'orbite des comètes à longue période a conclu que celles-ci provenaient d'un immense nuage sphérique, ce qui en fait des objets d'origine différente de celle des objets de la ceinture de Kuiper, qui sont eux dans le plan de l'écliptique. Le **nuage de Oort** (Figure 1.2) entoure le Système

Solaire à une distance de 40 000 à 100 000 UA, soit presque à mi-chemin entre le Soleil et l'étoile la plus proche. Aucune observation directe n'a jamais été faite de ce nuage mais on pense que ce réservoir pourrait contenir mille milliards de noyaux cométaires, expulsés vers l'extérieur ou l'intérieur du Système Solaire sous l'influence de perturbations stellaires et des marées galactiques. Ces noyaux se seraient formés par accrétion dans la région des planètes géantes ; rapidement ces dernières les auraient soumis à des perturbations gravitationnelles, les repoussant aux confins de notre Système Solaire.

Les comètes qui se sont formées au delà de l'orbite de Neptune sont restées sur des orbites gravitationnellement stables et ont formé la **Ceinture de Kuiper**. Les comètes du nuage de Oort se sont donc formées dans des régions *plus internes* de la nébuleuse solaire que les comètes de la Ceinture de Kuiper. L'existence de ce réservoir a été prédite dès 1943 par Kenneth E. Edgeworth puis par Gerard Kuiper à partir d'un travail théorique sur les origines de notre système planétaire. Pour Kuiper, un disque de petits corps se serait formé au-délà de l'orbite de Neptune au début de l'évolution de notre Système Solaire, mais ce disque n'existerait plus. Depuis 1992, de nombreux objets, dits trans neptuniens, provenant d'une zone située entre 30 et 100 UA du Soleil ont été découverts, pouvant ainsi l'existence de la ceinture de Kuiper. On estime qu'environ 100 000 objets ayant un diamètre supérieur à 100 km s'y trouvent, environ mille objets ont à ce jour été identifiés. Parmi les comètes à courtes périodes, on distingue celles de la famille de Jupiter et celle de la famille de Halley. Les travaux de Duncan et Levison (1997) indiquent que les comètes de l'écliptique proviennent d'une sous population d'objets trans neptuniens, celle du disque dispersé, formant la famille de Jupiter. Parmi les comètes appartenant à cette famille nous pouvons citer la comète 9P/Tempel 1, 81P/Wild 2 et 67P/Churyumov-Gerasimenko, cibles des missions *Deep Impact*, *Stardust*, et bientôt *Rosetta* respectivement. Les comètes de la famille de Halley seraient des objets provenant du nuage de Oort dont la trajectoire aurait été modifiée par l'influence gravitationnelle des planètes géantes.

1.2.3 Composition

Les comètes sont formées de composants volatils et non-volatils. La majeure partie des volatils se trouve sous forme de glace, soit en tant que matériaux simplement gelés, soit piégés dans de la glace amorphe ou encore dans des clathrates. Selon la forme sous laquelle ils se trouvent, les volatils vont être libérés à des températures différentes (Prialnik, 2002). Les glaces du noyau sont composées d'eau principalement et contiennent quelques pourcents de glace de monoxyde et de dioxyde de carbone (CO et CO_2), d'hydrocarbures (méthane), de molécules à base de C,H,O (alcool méthylique, formaldéhyde). Des molécules azotées et soufrées (ammoniac, sulfure d'hydrogène, formamide) ont également été identifiées mais sont bien moins abondantes. Un des objectifs majeurs de l'étude des volatils présents dans les comètes est de déterminer si leur composition moléculaire est principalement le résultat de processus nébulaires ou de processus ayant eu lieu dans le milieu interstellaire. Les informations les plus détaillées sur cette problématique nous viennent de l'étude de

la composition de la comète Hale-Bopp (Nuage de Oort), étude la plus complète à ce jour (Tableau 1.1). Les abondances mesurées par Bockelée-Morvan et Crovi-

Molécule	[X]/[H_2O]
H_2O	100
CO	23
CO_2	20
CH_4	0.6
C_2H_2	0.2
CH_3OH	2.4
H_2CO	1.1
HCOOH	0.08
NH_3	0.7
HCN	0.25
HNCO	0.10
HNC	0.035
CH_3CN	0.02
HC_3N	0.02
NH_2CHO	0.015
H_2S	1.5
OCS	0.4
SO	0.3
CS	0.2
SO_2	0.2
H_2CS	0.02
NS	0.02
H_2O_2	$<$0.03
CH_2CO	$<$0.032
C_2H_5OH	$<$0.05
HC_5N	$<$0.032
Glycine I	$<$0.5

Tableau 1.1 – *Taux de production des molécules par rapport à la molécule d'eau dans la comète Hale-Bopp, d'après Bockelée-Morvan et Crovisier (2002).*

sier (2002) sont très similaires à celles mesurées dans les glaces interstellaires, dans les noyaux des nuages moléculaires et dans le flot bipolaire des proto-étoiles. Ces résultats suggèrent que les processus qui ont formé les molécules cométaires sont analogues aux processus du milieu interstellaire. Ceci n'exclut néanmoins pas une formation des glaces cométaires dans les régions extérieures du disque protosolaire (Bockelée-Morvan *et al.*, 2000).

L'observation des comètes en IR permet d'obtenir des informations sur leur composition minéralogique. La présence de silicates dans les comètes a été découverte par Maas *et al.* (1970) qui ont détecté la bande à 10 μm dans le spectre en émission de la poussière de la coma de la comète C/1969 Y1 (Bennett). Cette bande à 10 μm est due au mode d'élongation de la liaison Si-O (Cf section 2.3, partie II). La signature des silicates à 10 μm ne peut être observée que dans des grains ayant une taille inférieure à $\sim$2 μm car ils sont alors optiquement minces à 10 μm et émettent

une fraction importante de leur énergie dans cette bande. Les gros grains (plus gros que 5 μm) émettent quant à eux un continuum de type corps noir et la signature des silicates ne peut pas être observée. La présence de silicates a été détectée dans plusieurs comètes mais l'intensité et la forme de la bande à 10 μm varient d'une comète à l'autre (Hanner, 1994, 1996; Hanner *et al.*, 1994b). Une signature très intense des silicates n'a été observée que dans les comètes à longues périodes, provenant du nuage de Oort et dans les éjectas de la comète Tempel 1 (Lisse *et al.*, 2006) (famille de Jupiter), libérés lors du choc de l'impacteur de la mission Deep Impact avec le noyau de la comète. Les silicates sont présents dans les comètes à courtes périodes mais le contraste de la bande à 10 μm est beaucoup plus faible. Cette différence révèle peut être une différence intrinsèque entre les comètes du nuage de Oort et celles de la ceinture de Kuiper (Brownlee, 2005).

Une structure présente dans la bande à 10 μm a pour la première fois été observée pour la comète de Halley (Bregman *et al.*, 1987). Un pic à 11.2 μm, qui a ensuite été observé dans d'autres comètes, a été interprété comme une preuve de la présence d'olivine cristalline riche en magnésium (Hanner *et al.*, 1994b; Wooden *et al.*, 1999). Des spectres IR à haute résolution et bon rapport signal sur bruit ont montré d'autres structures dans la bande à 10 μm des silicates des comètes à longues périodes (Hanner et Bradley, 2004). Une petite structure à 11.9 μm est également attribuée à de l'olivine et un changement de pente à 9.2 μm et 9.3 μm à du pyroxène et des silicates amorphes ayant la composition d'un pyroxène. La bande à 10 μm des comètes à longues périodes est en fait reproduite en mélangeant de la matière dominée par des silicates amorphes, de l'olivine comme composant mineur (15-20%) et un peu de pyroxène (Hanner et Bradley, 2004; Wooden, 2002).

De larges progrès ont été faits dans notre compréhension de la minéralogie de la poussière des comètes grâce aux observations de la comète Hale-Bopp (comète à longue période) à l'aide du télescope spatial ISO, dans une gamme allant de 16 à 45 μm (Crovisier *et al.*, 1997, 2000). Les spectres IR montrent des pics très étroits compatibles avec la présence de forstérite (Koike *et al.*, 1993). Cinq pics correspondent à de l'olivine (Fo 100) et des pics moins intenses à des pyroxènes (enstatite) (Wooden *et al.*, 1999; Crovisier *et al.*, 2000). Si toutes les interprétations des spectres de Hale-Bopp s'accordent sur le fait que des olivines et des pyroxènes sont présents à la fois sous forme amorphe et cristalline, la fraction en masse de silicates cristallins varie très fortement d'une étude à l'autre, allant de 12,5% (Min *et al.*, 2005) à 88% (Wooden *et al.*, 1999). Des valeurs intermédiaires de 30 et 50% ont été déterminées par Crovisier *et al.* (2000) et Colangeli *et al.* (1999) respectivement. Il faut d'ailleurs noter que des silicates cristallins, très analogues à ceux observés dans Hale-Bopp, ont été observés dans les étoiles de type spectral tardif (Waters *et al.*, 1996, 1999) et autour de Beta Pictoris (Chen *et al.*, 2007; Butner *et al.*, 1995; Knacke *et al.*, 1993).

Différentes expériences spatiales (Tableau 1.2) ont également permis de mieux connaître les noyaux cométaires (d'après Crovisier (2004)). La dernière en date est la mission Stardust (Cf section 2.5, partie I), la première à avoir permis le retour d'échantillons cométaires sur Terre. Pour la prochaine grande étape, il faudra attendre 2014 et la rencontre de la sonde Rosetta avec la comète 67P/Churyumov-

Gerasimenko.

1.3 La poussière dans le Système Solaire

La production de poussières dans le Système Solaire se fait de manière continue grâce aux collisions mutuelles entre astéroïdes mais aussi par impacts de météorites à la surface des astéroïdes (corps sans atmosphère) et des planètes ayant une atmosphère ténue, Mars par exemple. Ces collisions génèrent une grande quantité de débris dont les tailles vont de la dizaine de kilomètres[1], pour les météorites les plus grosses (la plupart ont une taille de l'ordre du mètre), à quelques μm (IDPs, Cf section 2.4, partie I). La sublimation des glaces à la surface des comètes actives va elle aussi conduire à la libération de poussières. L'espace interplanétaire contient donc des grains de poussière provenant de collisions et de la sublimation des glaces cométaires. Une fois éjectés, les grains les plus légers vont avoir une trajectoire différente de celle suivie par leur corps parent plus massif, essentiellement parce que leur grand rapport surface/masse les rend particulièrement sensible à la pression de rayonnement du Soleil. Ceci entraîne, par effet Poynting Robertson, une lente décroissance du rayon de leur orbite (Brownlee *et al.*, 1994). Un grain de 10 μm provenant de la ceinture principale d'astéroïdes se retrouvera à 1 UA du Soleil en $\sim$6x10^4 ans et un grain cométaire de la même taille en 10^4 à 10^5 ans (Flynn, 1996). A 1 UA, le flux de particules d'une masse inférieure à 10^{-9} g (plus petits que 10 μm) est supérieur à 10^{-5} m^{-2}.s^{-1}, le flux étant maximum pour les grains de 1.5x10^{-5} g ($\sim$200 μm de diamètre, ρ= 2.8 g.cm^{-3}) (Love et Brownlee, 1993). L'effet Poynting Robertson a donc pour conséquence de donner une population constante de grains à 1 UA qui est homogène par rapport à toutes les sources de poussières possibles, y compris les comètes à courtes périodes.

L'espace interplanétaire contient également des grains de poussière interstellaire qui traversent notre Système Solaire. Ce flux de particules interstellaires a été mesuré pour la première fois par la sonde Ulysses de la NASA et de l'ESA lancée en 1990 pour étudier les pôles Nord et Sud du Soleil. Sa trajectoire l'a emmenée près de Jupiter pour ensuite se placer sur une orbite très inclinée par rapport à l'ecliptique. Sur sa route entre la Terre et Jupiter, le détecteur de la sonde a enregistré un flux de poussières mesurant environ 1 μm, entrant dans notre Sytème Solaire depuis l'espace interstellaire (Grün *et al.*, 1993; Baguhl *et al.*, 1996). Pour un observateur placé sur Terre, ce flux de particules semble provenir d'un point appelé *apex solaire* dans la constellation d'Hercules, point vers lequel se déplace le Système Solaire tout entier dans son mouvement propre au sein de notre galaxie. Ces observations ont été corroborées par des détections similaires faites par la sonde Galileo qui a atteint Jupiter en 1995. La poussière interstellaire est partout présente dans l'espace séparant les étoiles de notre galaxie. Ces grains de poussière contiennent presque tous les atomes

[1]Le cratère de Chicxulub au Mexique, avec un diamètre de 180 à 350 km selon les interprétations, est l'un des plus vastes cratères connus sur Terre. Il aurait été formé par la chute d'une météorite de 10 kilomètres de diamètre il y a environ 65 millions d'années.

Mission	Survol	Comète	Origine	Caractéristiques	Objectif(s) de la mission
ICE	1985	21P/Giacobini-Zinner	Ceinture de Kuiper	P=6.6ans, D=6km	Etude de la queue de plasma et de son intéraction avec le vent solaire
Vega 1 et 2 Giotto	1986 1986	1P/Halley	Nuage de Oort	P=76ans, 15×8 km	Images du noyau Analyse du gaz et de la poussière
Deep Space 1	2001	19P/Borrelly	Ceinture de Kuiper	P=6.8ans, 8×4 km	Images du noyau
Stardust	2004	81P/Wild 2	Ceinture de Kuiper	P=6.4ans, D∼5km	Retour d'échantillons, images du noyau
Deep Impact	2005	9P/Tempel 1	Ceinture de Kuiper	P=5.5ans	Exploration des couches profondes du noyau, images de la surface du noyau
Rosetta	2014	67P/Churyumov-Gerasimenko	Ceinture de Kuiper	P=6.6ans, D=4km	Cartographie du noyau, observation de l'environnement cométaire, étude de l'évolution de l'activité cométaire Atterrisseur (Philae) pour l'étude de la surface.

Tableau 1.2 – *Les missions spatiales vers les comètes, d'après Crovisier (2004).*

plus lourds que l'hélium et servent à former les nouvelles générations d'étoiles et les planètes.

Chapitre 2

La matière primitive en laboratoire

Sommaire

2.1 Les météorites 14
2.1.1 Origine 14
2.1.2 Les chondrites 14
2.1.3 Pourquoi les étudier ? 16
2.2 Micrométéorites Antarctiques (MMAs) 18
2.3 Collectes en Orbite Basse Terrestre 20
2.4 Interplanetary Dust Particles (IDPs) 22
2.4.1 Premières collectes, premiers résultats 22
2.4.2 Classification 23
2.4.3 Composition des IDPs 25
2.4.4 Altération des IDPs 29
2.4.5 Composition des corps parents 32
2.4.6 Informations sur la formation et l'évolution de la poussière 33
2.5 Les grains de la comète 81P/Wild 2, la mission Stardust 35
2.5.1 Présentation 35
2.5.2 La comète 81P/Wild 2 37
2.5.3 Survol et collecte des grains cométaires 37
2.5.4 Retour sur Terre et préparation des échantillons 37
2.5.5 Phase d'étude préliminaire 40

Avant le retour des échantillons de la mission Stardust, ce sont uniquement les chutes de météorites et les collectes de grains de poussière interplanétaire qui viennent croiser l'orbite de la Terre qui permettaient d'analyser la matière primitive en laboratoire. Selon le mode de collecte ou la forme sous laquelle cette matière primitive

atteint le sol terrestre, on parlera de **météorites**, de **MMAs** (Micrométéorites Antarctiques), de grains collectés en orbite basse terrestre (OBT) ou d'**IDPs** (Interplanetary Dust Particles). Ce sont ces différents types d'échantillons qui sont décrits dans le chapitre 2. Incontestablement, l'énorme apport de la mission Stardust par rapport aux autres collectes est d'avoir enfin en laboratoire des échantillons dont l'origine cométaire est certaine.

2.1 Les météorites

2.1.1 Origine

Les météorites sont des corps extra-terrestres qui traversent l'atmosphère de la Terre et qui atteignent sa surface. Elles sont des fragments produits par impacts entre des corps plus gros : collisions entre astéroïdes, ou collisions d'astéroïdes avec Mars et la Lune. La plupart des météorites proviennent des astéroïdes mais à ce jour 26 météorites ont été identifiées comme venant de Mars et 32 comme venant de la Lune. Les astéroïdes les plus gros sont différenciés (Cf Annexe A) et, lors de chocs, ces astéroïdes vont se fragmenter et disperser dans l'espace trois types de corps :

- les corps métalliques (Fe, Ni) dont sont issues les **météorites ferreuses**.
- les corps rocheux, pauvres en métal à l'origine des **achondrites**.
- les corps mixtes, mélanges de fer-nickel et de matière minérale dont proviennent les **météorites mixtes**.

Pour l'étude de la matière primitive en laboratoire, ce sont les corps produits par la fragmentation des astéroïdes trop petits pour s'être différenciés qui vont nous intéresser et qui sont à l'origine des **chondrites**. L'ensemble de la classification des météorites est présentée dans l'Annexe B.

2.1.2 Les chondrites

Egalement appelées météorites primitives ou **chondrites**, les météorites non différenciées représentent 87% des chutes et sont le seul type de météorites discuté ici. Selon les modèles classiques, la formation des premiers solides dans le Système Solaire aurait commencé par la condensation de minéraux à haute température (oxydes et silicates de calcium et d'aluminium) dont les **CAIs** (Ca-Al-rich Inclusions), inclusions réfractaires présentes dans certaines chondrites (MacPherson, 2005). Les CAIs sont de taille centimétrique et sont les plus anciennes "roches" du Système Solaire, datées à 4567.2 ±0.6 Ma (Manhès *et al.*, 1988). Les chondrites tiennent leur nom des petites sphérules de 0.1 à 10 mm qu'elles contiennent, les **chondres**, principalement constituées de minéraux silicatés (olivine et pyroxène). Les chondres sont inclus dans une matrice ferro-silicatée. La Figure 2.1 montre une section polie de la météorite d'Allende, riche en chondres. On pense que les chondres se sont formés par cristallisation rapide de gouttes silicatées liquides mais l'origine de ces gouttes est toujours controversée. Durant la phase de condensation, des poussières ferro-silicatées se sont formées à partir du gaz de la nébuleuse solaire. Au cours de cette phase, un ou plu-

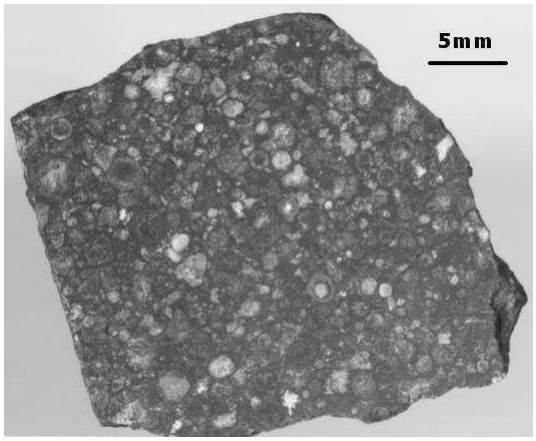


Figure 2.1 – *Section polie de la météorite d'Allende. Chaque cercle blanc, gris ou beige est une section d'un chondre. La matrice dans laquelle ils sont inclus apparaît en gris foncé. Une graduation représente 5 mm. Collection ENS Lyon - Photographie : Pierre Thomas .*

sieurs courts épisodes haute température ont refondu tout ou partie des poussières existantes. Si le mécanisme à l'origine de ce phénomène est aujourd'hui encore mal connu, ce qui est sûr c'est sa brièveté. La structure des chondres montre en effet qu'ils se sont refroidis très rapidement, en quelques minutes à quelques heures. Les chondres se sont alors réunis par accrétion avec des poussières ayant échappé à la fusion et/ou des poussières condensées après la phase de haute température. L'accrétion des chondres, des CAIs et de minéraux formés à plus basse température a formé les corps parents des chondrites.

Les chondrites se divisent en deux groupes principaux selon leur composition chimique :

Les chondrites ordinaires (groupes L, LL et H[1]) Ce sont les chondrites les plus répandues (80% des chondrites). Elles contiennent des inclusions de fer non-oxydé et sont classées par abondance croissante de ces inclusions dans les groupes LL, L et H. Derrière cette lettre vient s'ajouter un chiffre compris entre 3 et 7 indiquant la qualité de conservation des chondres. Plus ce chiffre est élévé, plus les chondres sont métamorphisés.

Les chondrites carbonées (groupe C) Les chondrites carbonées sont considérées comme les météorites les plus primitives du Système Solaire. Leur composition élémentaire est en effet très proche de celle du Soleil (Cf section suivante). Elles n'ont donc pas subi de modifications géochimiques d'importance depuis leur formation et sont issues de corps parents non différenciés et donc très certainement très petits. Comme leur nom l'indique elles sont caractérisées par leur richesse en carbone mais aussi en eau et en volatils (gaz rares en particulier) par rapport aux autres chondrites. On distingue huit groupes distincts de chondrites carbonées en fonction de

[1]L, LL et H pour *Low, Low Low et High.*

leur teneur en carbone et en eau, dont un représentant de chaque groupe est indiqué entre parenthèses : CB (Bencubbin), CH (ALH 85 085), CI (Ivuna), CK (Karounda), CM (Mighéi), CO (Ormans), CR (Renazzo) et CV (Vigarano), les CI, les CM et les CV étant les classes les plus communes. La minéralogie varie fortement d'une classe à l'autre. Les CI sont constituées de silicates hydratés, de magnétite et de troïlite et aucun chondre n'y est observé. Les CM contiennent des chondres formés de pyroxènes et d'olivine enrobés dans une matrice dont la composition est proche de celle des CI. Les CV sont riches en inclusions réfractaires, inclusions blanches qui sont des assemblages de plagioclases, spinelle, pérovskite et de métaux.

2.1.3 Pourquoi les étudier ?

Le Soleil représentant 99.999% de la masse de notre Système Solaire, sa composition chimique nous donne une idée de la composition du Système Solaire dans sa globalité. Si l'on compare les abondances des éléments chimiques majeurs dans les chondrites de type CI et celles mesurées dans la photosphère solaire (Anders et Grevesse, 1989) (Figure 2.2), on constate que les abondances sont identiques dans les

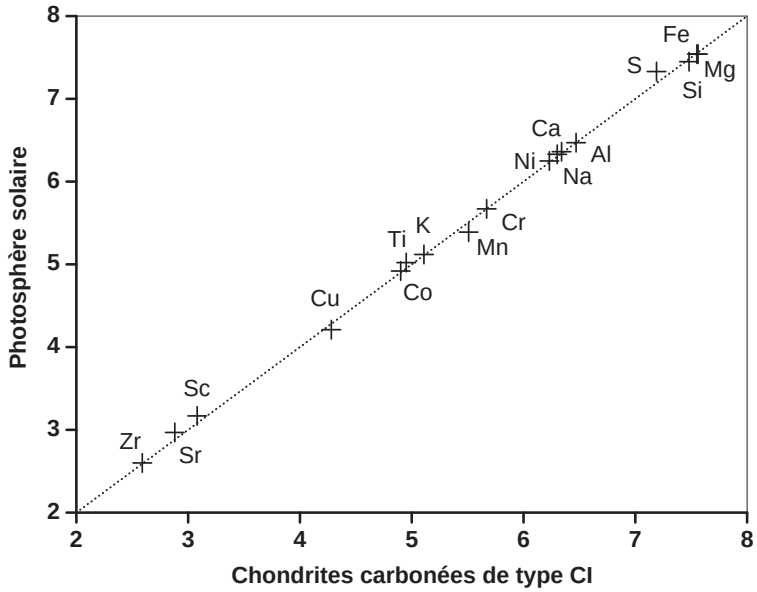


Figure 2.2 – *Comparaison entre les abondances solaires et les abondances des CI d'après Anders et Grevesse (1989).*

deux milieux. Les chondrites CI ont donc une composition qui est représentative de la composition du Système Solaire dans son ensemble pour les éléments non-volatils et sont ainsi considérées comme les météorites les plus primitives.

Les abondances chondritiques déterminées par Anders et Grevesse (1989) sont toujours très largement utilisées comme référence bien que des corrections aient de-

puis été apportées. Ces corrections concernent en particulier le soufre et le sélénium avec les travaux de Dreibus *et al.* (1995) qui ont mesuré des abondances de 5,41% (en masse) de soufre et 21,4 ppm de sélénium dans Orgueil, obtenant ainsi un rapport S/Se de 2540. Cette nouvelle abondance du soufre est légèrement supérieure à celle publiée par Palme et Beer (1993) et légèrement inférieure à celle de Anders et Grevesse (1989). L'abondance de Se était de 21,3 ppm dans Palme et Beer (1993) et de 18,6 ppm dans Anders et Grevesse (1989). Les abondances des CI reportées dans le Tableau 2.1 sont issues des travaux de Palme et Jones (2005), elles se basent sur les abondances publiées par Palme et Beer (1993) et tiennent compte des mises à jour publiées depuis.

Z	Element	Photosphère solaire	Météorite de type CI (a)	(b)
6	C	8,59	8,55	7,39
7	N	7,93	8,04	6,32
8	O	8,69	8,92	8,43
11	Na	6,33	6,30	6,30
12	Mg	7,54	7,58	7,56
13	Al	6,47	6,47	6,47
14	Si	7,54	7,55	7,55
15	P	5,45	4,93	5,44
16	S	7,33	7,26	7,19
17	Cl	5,5	5,27	5,26
19	K	5,12	5,12	5,11
20	Ca	6,36	6,33	6,34
22	Ti	5,02	4,93	4,95
24	Cr	5,67	5,68	5,67
25	Mn	5,39	5,53	5,51
26	Fe	7,45	7,50	7,48
27	Co	4,92	4,90	4,90
28	Ni	6,25	6,24	6,23
29	Cu	4,21	4,26	4,28
30	Zn	4,60	4,65	4,66
31	Ga	2,88	3,12	3,11
32	Ge	3,41	3,62	3,62

Tableau 2.1 – *Abondances des éléments mesurées dans la photosphère solaire (Allende Prieto* et al.*, 2001; Grevesse et Sauval, 1998; Holweger, 2001) et dans les météorites de type CI par Anders et Grevesse (1989) (a) et Palme et Jones (2005) (b). Les valeurs reportées dans le tableau sont égales au log de l'abondance de l'élément pour 10^{12} atomes d'hydrogène.*

2.2 Micrométéorites Antarctiques (MMAs)

Rechercher des micrométéorites à la surface de la Terre n'est possible qu'en des lieux où des effets d'accumulation vont augmenter le temps d'intégration. Les premières collections de météorites provenaient de roches sédimentaires, de sédiments lacustres ou des fonds marins. Maurette *et al.* (1986) ont montré la possibilité de trouver sur Terre une quantité importante de micrométéorites n'ayant pas fondu lors de leur entrée dans l'atmosphère. Actuellement, les principales collectes de micrométéorites se font dans les glaces et la neige antarctiques. Toutes ces collections présentent des biais notamment dus aux techniques de collectes elles-mêmes. Les principales collections de micrométéorites en Antarctique ont été réalisées dans des zones côtières où les poussières subissent des processus de concentration grâce au vent ou à la surface des champs de glace bleue[2] stagnante. L'équipe "Astrophysique du Solide" du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) d'Orsay dispose ainsi de l'une des plus vastes collections de micrométéorites antarctiques (MMAs) disponible pour l'ensemble de la communauté scientifique. Les processus d'accumulation permettent de collecter un grand nombre de micrométéorites mais ils présentent trois inconvénients majeurs : la date et le lieu de la chute ne peuvent pas être identifiés et les particules subissent une altération terrestre susceptible de détériorer les plus fragiles et l'origine précise (comètes, astéroïdes) n'est évidemment pas connue.

Depuis quelques années, des collectes effectuées en régions centrales Antarctiques permettent de réduire considérablement le biais introduit par le mode de collection tout en limitant les altérations terrestres. Dôme C (Figure 2.3), situé à 1100 km des

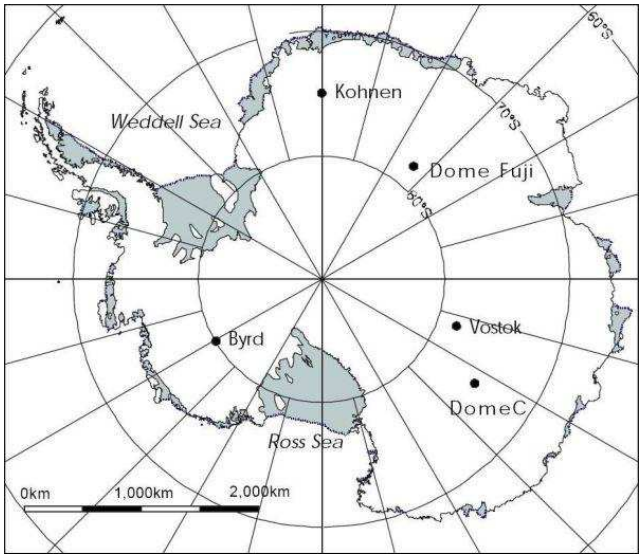


Figure 2.3 – *Carte de l'Antarctique montrant l'emplacement des différentes stations.*

[2]La glace bleue doit son nom au fait qu'elle est saturée d'eau liquide fondante.

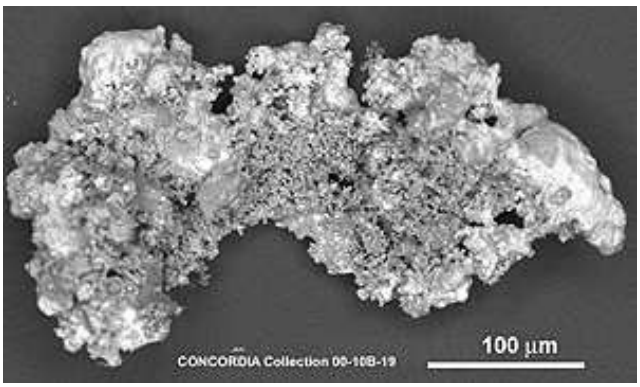


Figure 2.4 – *Une nouvelle famille de poussière interplanétaire : les micrométéorites friables de la Concordia-collection.*

côtes de Terre Adélie et à 3200 m d'altitude est extrêmement bien protégé des poussières terrestres amenées par les vents. La température y est inférieure à 0°C toute l'année, préservant ainsi les micrométéorites piégées dans la neige de toute altération aqueuse. Par ailleurs, le taux de précipitation y est faible et permet de trouver un grand nombre de particules en récoltant un faible volume de neige. Typiquement pour la CONCORDIA-Collection, environ 250 particules ont été identifiées en prélevant 40 m^3 de neige de surface. Trois programmes internationaux de collectes de micrométéorites en régions centrales Antarctiques existent à ce jour : le programme *Micrométéorites à CONCORDIA* de l'équipe "Astrophysique du Solide" du CSNSM, le programme américain qui exploite le puits d'eau potable de la station South-Pole-Admunssen-Scott (Taylor *et al.*, 1998) et le programme japonais à la station Dôme Fuji (Nakamura *et al.*, 2001).

Les particules collectées en 2000 et 2002 par l'équipe du CSNSM ont été caractérisées et 274 d'entre elles ont une origine extraterrestre sur la base de leur minéralogie et de leur composition en éléments majeurs et forment la CONCORDIA-Collection. Une nouvelle classe de micrométéorites a ainsi été découverte (Figure 2.4), caractérisée par une matrice à grains fins et une texture très friable (Duprat *et al.*, 2001) indiquant qu'elle n'a été que très peu altérée lors de son entrée dans l'atmosphère. La découverte de cette nouvelle famille de micrométéorites ayant une texture proche de celle des IDPs poreux collectés dans la stratosphère par la NASA (Cf section 2.4, partie I) permet de faire le lien entre les micrométéorites polaires et les IDPs .

Plus de 80% des micrométéorites de la CONCORDIA-Collection contiennent des inclusions de sulfures de fer alors que pour les collectes précédentes ces inclusions étaient plus rares (<15%). Pour la première fois la présence d'un carbonate, une dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), a été mise en évidence. Ces deux phases étant particulièrement solubles dans l'eau, ces découvertes montrent qu'il est possible de collecter des particules ayant subi une altération terrestre limitée (Duprat *et al.*, 2003). Par ailleurs, alors que les micrométéorites des collectes précédentes présentaient de larges appauvrissements en S, Ca et Ni, la composition en éléments majeurs des micrométéorites

de la CONCORDIA-Collection est en accord avec la composition des chondrites carbonées de type CI à un facteur deux près (Duprat *et al.*, 2007).

2.3 Collectes en Orbite Basse Terrestre

Une autre manière de se procurer des grains extraterrestres consiste à effectuer des collectes en Orbite Basse Terrestre (OBT) (ou LEO pour Low Earth Orbit). Celles-ci ont commencé au début des années 80 afin d'obtenir de la matière extraterrestre préservée de l'altération thermique due à l'entrée dans l'atmosphère et se font entre 300 et 800 km d'altitude à l'extérieur de stations orbitales.

Pour ces expériences, différents types de collecteurs peuvent être utilisés, destructifs ou non-destructifs. Les collecteurs destructifs sont composés de plaques métalliques (Au, Ni, ou Al). Les particules, arrivant à des vitesses relatives de quelques km/s, se volatilisent et une fraction fond au moment de l'impact. Le résidu fondu peut être analysé mais l'utilité principale de ces collecteurs est de pouvoir effectuer des mesures de flux et d'obtenir des informations sur les grains les plus petits ($<1\,\mu$m). Les collecteurs non-destructifs sont fabriqués en matériaux à basse densité ($<0{,}1\,\mathrm{g.cm^{-3}}$), ils permettent de ralentir progressivement les particules incidentes et de les piéger. Deux types de matériaux ont été particulièrement développés : une mousse composée d'un polymère organique (polymid) et l'aérogel (gel de silice expansé) d'une densité pouvant descendre jusqu'à $0{,}005\,\mathrm{g.cm^{-3}}$ actuellement. Ce dernier présente l'avantage d'être transparent au visible ce qui rend la localisation des grains piégés plus facile. C'est ce type de matériau qui a été retenu dans le cadre de la mission Stardust de la NASA (Cf section 2.5, partie I).

Les expériences de collecte à l'IAS ont débuté avec le projet COMET (Collecte en Orbite de Matière ExtraTerrestre) (Borg *et al.*, 1993) développé à Orsay au début des années 80 en collaboration avec les agences spatiales Soviétique puis Russe. Le principe était d'exposer les collecteurs, installés sur les stations Salyut 7 puis MIR, pendant la traversée d'essaims cométaires, ce qui présente l'avantage d'augmenter la probabilité de collecter un grain qui soit effectivement d'origine cométaire connue.

Figure 2.5 – *Collecteur d'aérogel de l'expérience ODCE de la NASA présentant une surface de 0,63 m^2, chaque cellule contenant un bloc d'aérogel de densité 0,02 $g.cm^{-3}$.*

D'autres collectes ont également été menées par différentes agences spatiales. La dernière en date est l'expérience ODCE (Orbital Debris Collection Experiment) de la NASA (Hörz *et al.*, 2000), placée elle aussi à l'extérieur de la station MIR. Ses

collecteurs d'aérogel de 0,63 m^2 (Figure 2.5) ont été exposés pendant 18 mois en 1996 et 1997.

Dans le cas de l'expérience ODCE, une inspection optique a révélé trois types d'impacts dans l'aérogel. La morphologie typique d'un impact dans l'aérogel (type 1) est une longue trace en forme de carotte (Figure 2.8). Le rapport de sa profondeur sur son diamètre d/D est supérieur à 10 et varie typiquement entre 20 et 30. Ce type d'impact est reproduit lors d'expériences d'impact en laboratoire. En bombardant des projectiles de silicates à 6 $km.s^{-1}$ dans de l'aérogel de densité 0,02 $g.cm^{-3}$, Horz *et al.* (1997) ont montré que la longueur de la trace mesure 300 à 500 fois le diamètre de la particule incidente. Un deuxième type d'impact est observé (type 2), formant un creux peu profond ($1<d/D<3$) (Figure 2.6) et qui n'a pas d'analogue dans les

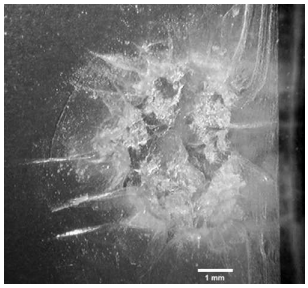


Figure 2.6 – *Morphologie typique des cavités observées dans les collecteurs de l'expérience ODCE (type 2).*

simulations faites en laboratoire. La présence de cavités cylindriques un peu plus profondes ($5 <d/D< 10$) suggère qu'il existe une transition entre les traces et les cavités. Un troisième type d'impact a été observé (type 3). Il se présente sous forme d'éclat très superficiel vraisemblablement formé par des impacts à très faible vitesse. Il est soupçonné provenir de l'impact de débris d'origine humaine qui orbitent sur la même orbite que la station MIR.

Par ailleurs, sur plusieurs blocs du collecteur 2, des groupes de petites traces ayant majoritairement une forme de carotte et présentant la même orientation et un angle d'incidence relativement faible ($\sim$30 à 40° par rapport à la surface du collecteur) ont été observés (Figure 2.7). Ceci suggère que toutes ces traces ont été formées par un événement unique consistant en un essaim de petites particules incidentes qui seraient des éjectas d'un même impact primaire ayant frappé la station. Les analyses ont révélé qu'il s'agirait d'une météorite de type CV2 (Hörz *et al.*, 2000).

Au cours de ma thèse, le travail que j'ai effectué sur les échantillons de l'expérience ODCE (trace de type 1) a surtout eu pour but de préparer le retour des échantillons de la mission Stardust pour lequels ils constituent de très bons analogues.

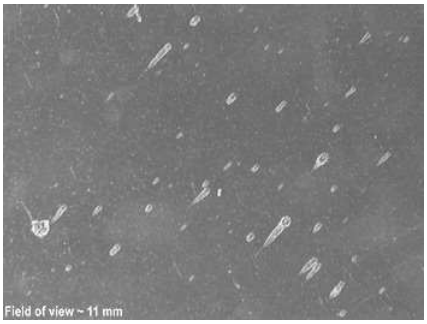


Figure 2.7 – *Bloc du collecteur 2 de l'expérience ODCE vu au microscope. Ces nombreuses petites traces, présentant toutes la même direction, suggèrent qu'elles seraient le resultat d'un événement unique et très probablement formées par les éjectas d'une météorite qui aurait frappé la station MIR.*

2.4 Interplanetary Dust Particles (IDPs)

2.4.1 Premières collectes, premiers résultats

On appelle *Interplanetary Dust Particles* (IDPs) les grains de poussière d'origine extraterrestre collectés dans la stratosphère à environ 20 km d'altitude. Ces grains d'une taille de l'ordre de la dizaine de microns sont d'origine astéroïdale ou cométaire. En raison de leur petite taille, ils sont freinés progressivement lors de leur entrée dans l'atmosphère sans être détruits. Certains de ces grains portent néanmoins des traces de fusion partielle ou d'élévation de température (vésiculation, formation d'une couronne de magnétite) (Fraundorf, 1981; Germani *et al.*, 1990). Leur temps de résidence dans l'atmosphère terrestre n'excède pas deux mois, ils ne sont donc pas détruits par l'érosion. En plus de la poussière extraterrestre, la stratosphère contient de la poussière d'origine terrestre provenant entre autres d'éruptions volcaniques, de tempêtes de poussière mais aussi des grains provenant de l'activité humaine (MacKinnon *et al.*, 1982; Zolensky et MacKinnon, 1985; Zolensky *et al.*, 1989).

A la fin des années 60 des ballons ont été utilisés afin de pouvoir placer des collecteurs de poussières à des altitudes pouvant atteindre 37 km. Ces collectes n'échappaient malheureusement pas à la contamination par les aérosols présents dans la haute stratosphère (Bigg *et al.*, 1970) et n'échantillonnaient pas un volume suffisant pour avoir une chance de collecter un grain d'origine extraterrestre. Les premières collectes dans la basse stratosphère commencent en 1974 (Brownlee *et al.*, 1976), la plupart des grains piégés ont une taille inférieure à $2\,\mu$m et la majorité des grains plus gros que $10\,\mu$m ont une composition chondritique (Brownlee *et al.*, 1977). Certains grains montrent une forme sphérique ou ovoïde, montrant ainsi qu'ils ont atteint leur température de fusion lors de l'entrée dans l'atmosphère. Depuis la fin des années 70, les IDPs font l'objet de collectes systématiques dans la basse stratosphère (entre 18 et 22 km d'altitude), expériences menées par D. Brownlee puis par la NASA (*Johnson Space Center*). Les collecteurs utilisés sont constitués de plaquettes de matière

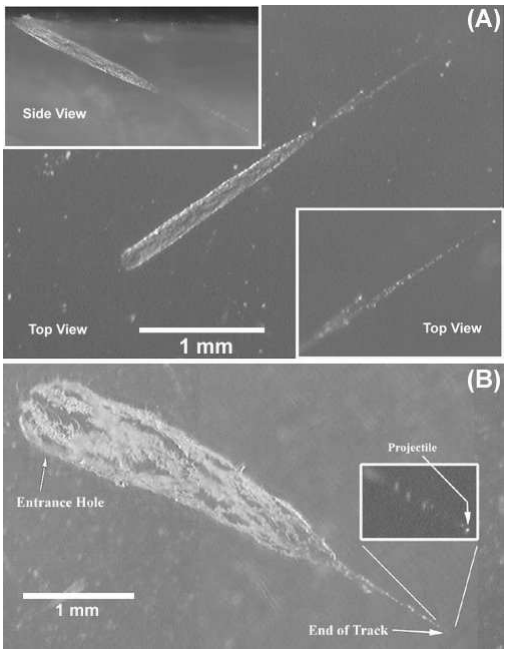


Figure 2.8 – *Morphologies typiques des traces observées dans les collecteurs de l'expérience ODCE (type 1) : (A) Trace en forme de carotte avec, en bas à droite, un zoom sur la particule finale qui apparait comme un point blanc, et en haut à gauche, une vue de coté de toute la trace. (B) Trace relativement plus large que précédement avec un zoom sur la particule finale à droite.*

plastique recouvertes de graisse de silicone. Ils sont préparés en salle propre et placés dans des conteneurs fermés hermétiquement. Ils sont ensuite montés sous les ailes d'avions stratosphériques pour n'être ouverts qu'une fois en altitude.

Les recherches effectuées jusqu'au début des années 80 ont montré que la poussière extraterrestre peut survivre à l'entrée dans l'atmosphère et qu'elle peut donc être collectée dans la basse stratosphère afin de pouvoir être analysée en laboratoire. Les IDPs chondritiques qui n'ont apparement pas subi de fusion présentent néanmoins des signatures minéralogiques et chimiques indiquant un chauffage durant l'entrée dans l'atmosphère, des nanocristaux de magnetite par exemple, et la perte d'éléments volatils. Le chauffage est supposé mineur lorsque les éléments volatils (Zn, Na, He) sont en abondances au moins égales aux abondances chondritiques (Ganapathy et Brownlee, 1979).

2.4.2 Classification

Les IDPs sont tout d'abord regroupés en fonction de leurs caractéristiques chimiques. Ils se répartissent en deux grandes familles : les **IDPs chondritiques** et

non chondritiques (Rietmeijer, 1998). Cette classification se base sur l'abondance des éléments Mg, Al, Si, S, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe et Ni en comparaison avec celles mesurées dans les chondrites carbonées de types CI, assimilées aux abondances cosmiques (Brownlee *et al.*, 1976).

Les IDPs peuvent également être classés en fonction de leur texture (Tableau 2.2). Cette classification permet de distinguer deux familles de particules : les **agrégats**

Agrégats poreux		**Particules compactes**
Chondritic porous (CP)	*Chondritic filled* (CF)	*Chondritic smooth* (CS)
IDPs (très poreux)	IDPs (assez poreux)	IDPs (compacts)

Tableau 2.2 – *Classification des IDPs chondritiques en fonction de leur texture (MacKinnon* et al.*, 1982)*

poreux et les **particules compactes** (Figure 2.9). Les agrégats sont très probablement les précurseurs des sphérules chondritiques, celles-ci se formant lorsque les grains non-sphériques atteignent leur température de fusion lors de l'entrée dans l'atmosphère. Parmi les IDPs chondritiques, environ 90% sont des agrégats, d'une masse allant de $5x10^{-11}$ à 10^{-8}g (Brownlee, 1978; Brownlee *et al.*, 1976, 1977). Les quantités d'^{4}He et d'autres gaz nobles provenant du vent solaire ainsi que la présence d'une couche amorphe en surface (épaisse de 40 nm) sur certains constituants des grains due à un effet de radiation (Brownlee, 1978), sont des preuves de l'origine extraterrestre des agrégats chondritiques. Ils indiquent en effet que ces derniers ont été exposés de 10 à 100 ans au vent solaire (Rajan *et al.*, 1977). Les IDPs non chondritiques sont pour la plupart composés d'olivines et de pyroxènes riches en magnésium et de sulfures de Fe-Ni. On trouve souvent de la matière chondritique à leur surface indiquant une relation entre les IDPs chondritiques et non chondritiques.

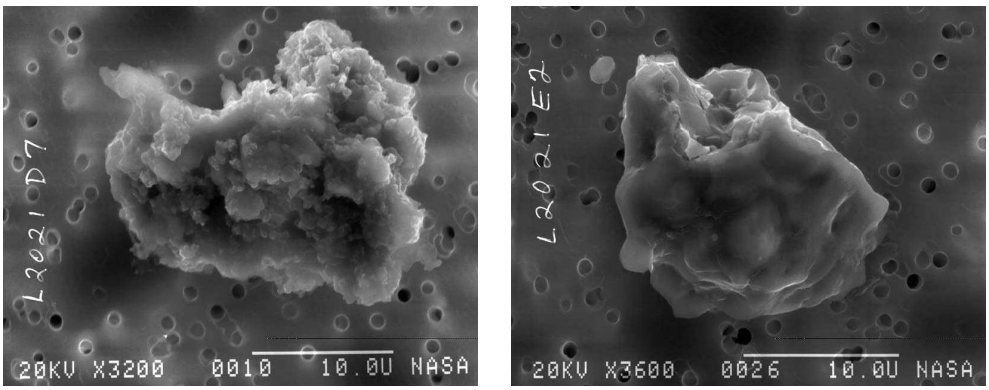


Figure 2.9 – *Images MEB de deux IDPs : de type poreux à gauche, de type lisse et compact à droite.*

La spectroscopie infrarouge (IR) étant une technique non destructive, elle constitue un bon moyen de classification des particules. Le minéral qui domine le spectre IR d'un grain va déterminer la classe IR à laquelle il appartient. Notons qu'un minéral

peut très bien dominer le spectre IR d'un grain sans pour autant être effectivement le minéral dominant la composition de celui-ci. Si on exclut les particules dominées par des sulfures qui constituent une famille à part, on distingue ainsi trois classes IR différentes : les particules riches en **olivine** (*olivine-rich*), riches en **pyroxène** (*pyroxene-rich*), riches en **silicates à feuillets** (*layer silicate-rich*) (Sandford et Walker, 1985). Il s'avère que les IDPs chondritiques dans lesquels dominent les silicates anhydres (olivine, pyroxène) ont tendance à être des agrégats (Bradley et Brownlee, 1986) alors que les IDPs riches en phyllosilicates sont plutôt des grains compacts (Sandford et Walker, 1985). Les silicates à feuillets présents dans les grains compacts appartiennent soit à la famille de la serpentine soit à la famille de la smectite ou des micas. La classification prenant en compte à la fois la texture et la signature IR des grains est donnée Tableau 2.3.

Agrégats (CP et CF IDPs)		**Grains compacts (CS IDPs)**	
olivine-rich IDPs	pyroxene-rich IDPs	serpentine-rich IDPs	smectite-rich IDPs

Tableau 2.3 – *Classification IR des IDPs (Rietmeijer, 1998).*

Les mesures de diffraction X (XRD pour *X-Ray Diffraction*) permettent de différencier les particules anhydres des particules hydratées. Les IDPs anhydres de 10 μm sont enrichis en éléments volatils d'un facteur 3-4 par rapport aux CI (Flynn *et al.*, 1993b) alors que les IDPs hydratés ont des abondances chondritiques pour ces éléments (Flynn *et al.*, 1994).

2.4.3 Composition des IDPs

Composante minérale

Les IDPs anhydres sont majoritairement composés de silicates cristallins (20 à 50% de leur volume). Ces silicates se présentent sous la forme de mono-cristaux mesurant de 0.1 à quelques microns. Typiquement, on y trouve des cristaux d'enstatite et de forstérite quasiment purs. Les microstructures observées dans l'enstatite laissent à penser que cette dernière s'est formée par condensation et, au moins pour le cas des *platelets* à des températures supérieures à la transition proto-orthopyroxène (1258 K) (Bradley *et al.*, 1983). La forstérite est supposée s'être formée par condensation également. Le rapport enstatite sur forstérite varie énormement d'un IDP à l'autre alors que la forstérite semble dominer dans les comètes (Crovisier *et al.*, 1997; Hanner *et al.*, 1997; Hayward et Hanner, 1997). Le rapport enstatite sur forstérite nous renseigne sur les conditions (par exemple la température) pour lesquelles la formation du grain devient possible. Dans les séquences de condensation à l'équilibre, le pyroxène se forme par réaction entre l'olivine et le SiO_2 contenu dans le gaz, pourtant les preuves d'une telle réaction n'ont jamais été identifiées dans les IDPs et l'enstatite se forme peut-être directement par condensation du gaz (Bradley *et al.*, 1983).

Les silicates peuvent également se présenter sous la forme d'agrégats polycristallins à l'équilibre (EAs pour *Equilibrated Aggregates*) formés de grains d'une taille inférieure à 0.5 μm . Ces agrégats représentent moins de 10% du volume total des IDPs anhydres et contiennent de nombreux grains d'enstatite et de pyrrhotite, quelques grains de forstérite ainsi qu'une phase interstitielle amorphe riche en silicium. Leur structure et leur composition chimique montrent qu'ils pourraient être des précurseurs des GEMS (*Glass with Embedded Metal and Sulfides*, Cf paragraphe sur les grains présolaires) recuits à des températures supérieures à 1000K pendant des heures (Brownlee *et al.*, 2005). L'autre composante majeure des IDPs anhydres est la composante silicatée amorphe, principalement sous la forme de GEMS.

Composante organique

La composante organique insoluble (IOM pour *Insoluble Organic Matter*) représente 5 à 40 % du volume d'un IDP. La présence de régions très riches en deutérium (D) et ^{15}N dans l'IOM des IDPs anhydres a pendant longtemps été une évidence qu'une grande partie de cette IOM est formée dans le MIS (Cf page 28). Les propriétés d'absorption en IR et UV confirment ce scénario. Cependant des calculs récents suggèrent que de larges enrichissements en D peuvent avoir lieu dans les molécules en phase gazeuse dans les disques protoplanétaires (Aikawa et Herbst, 2001). A l'heure actuelle, on ne sait pas si une quantité significative de l'IOM peut être produite dans les disques. Néanmoins, une origine interstellaire de l'IOM n'est plus aussi certaine qu'elle l'était auparavant. La cristallinité et le contenu en matière organique des IDPs anhydres montrent que ces derniers sont formés d'un mélange de matière interstellaire inaltérée et reprocessée thermiquement.

Comparaison avec les météorites CI et CM

Les chondrites carbonées de classes CI et CM présentent une texture à grains très fins comparable à celle des IDPs chondritiques. D'un point de vue chimique en revanche, les agrégats montrent des différences par rapport aux CI, aux CM et à la matrice des CI (Tableau 2.4). Le calcium est appauvri dans les IDPs en comparaison avec la composition globale des météorites CI et CM. Les IDPs sont en revanche enrichis en calcium si on les compare à la matrice des CI. Le rapport S/Si pour les IDPs est quant à lui intermédiaire entre celui de la matrice des CI et celui des météorites CI dans leur globalité.

Le manque de soufre et de calcium dans la matrice des CI est attribué à de l'altération aqueuse, qui a conduit, entre autre, à la formation de sulfate de calcium et de veines de carbonates. Les rapports S/Si et Ca/Si étant supérieurs dans les IDPs par rapport à la matrice des CI, l'altération aqueuse sur les corps parents des IDPs a été inexistante, ou alors très limitée, comparé aux corps parents des météorites.

Les IDPs anhydres ont donc échappé à une altération aqueuse significative sur leur corps parent (Bradley *et al.*, 1987) et sont plus riches en éléments volatils et en carbone que n'importe quelle classe de météorites (Flynn *et al.*, 1993b; Thomas

	IDPs agrégats	CI	matrice des CI	CM
Mg/Si	0.85 ± 0.15	1.06	0.92	1.04
Fe/Si	0.63 ± 0.26	0.90	0.54	0.84
S/Si	0.35 ± 0.13	0.46	0.13	0.23
Al/Si	0.063 ± 0.023	0.085	0.093	0.084
Ca/Si	0.048 ± 0.017	0.071	0.011	0.072
Na/Si	0.049 ± 0.048	0.060	0.016	0.035
Ni/Si	0.037 ± 0.020	0.051	0.047	0.046
Cr/Si	0.012 ± 0.0047	0.013	0.012	0.012
Mn/Si	0.015 ± 0.0017	0.009	0.005	0.006
Ti/Si	0.0022 ± 0.0006	0.002	0.001	0.002

Tableau 2.4 – *Composition chimique moyenne des agrégats chondritiques comparée avec la composition de la matrice des CI et les compositions globales des CI et des CM (Brownlee, 1978; Hudson* et al.*, 1981).*

et al., 1993).

Présence de grains présolaires

Les matériaux présolaires sont susceptibles d'avoir été détruits ou altérés au cours de processus ayant eu lieu dans la nébuleuse ou sur le corps parent. Les grains qui ont survécu sont d'un grand intérêt puisqu'ils peuvent nous donner une information directe sur des environnements astrophysiques anciens et distants. Les grains présolaires nous fournissent également un moyen d'évaluer dans quelle mesure différents objets primitifs ont réussi à préserver les matériaux originels de notre Système Solaire en formation. Les IDPs sont du point de vue de la chimie, de la minéralogie et de la texture, plus primitifs que les météorites (Bradley *et al.*, 1988) et les matériaux présolaires y ont donc été activement recherchés.

Le deutérium est un isotope de l'hydrogène qui n'a pu se former qu'au moment du Big Bang. Il est constamment détruit au sein des étoiles pour être transformé en ^{3}He, son abondance ne peut donc que diminuer. Le principal réservoir d'hydrogène dans l'Univers est l'hydrogène moléculaire (H_2) ou atomique. Les composés hydrogénés, comme l'eau, s'enrichissent en deutérium par suite de réactions qui conduisent à un fractionnement chimique. En ce qui concerne l'hydrogène moléculaire, le rapport D/H dans le milieu insterstellaire est de l'ordre de 2.10^{-5}. Dans le MIS, en raison des basses températures qui y régnent, la chimie est dominée par les réactions entre molécules neutres et les espèces ionisées. Des enrichissements d'un facteur 10 à 10000 en D y sont notamment observés dans l'eau (H_2O), l'acide cyanhydrique (HCN) et le méthanol (CH_3OH) par rapport à l'hydrogène moléculaire, principal réservoir de deutérium. Dans la nébuleuse solaire, la chimie est dominée par des réactions entre molécules neutres pas efficaces pour former HD^+ et H_2D^+ et donc pour favoriser l'enrichissement moléculaire en deutérium. L'enrichissement en deutérium dans l'eau n'a ainsi pas pu dépasser un facteur 3 par rapport à la valeur protosolaire. Cependant,

les travaux de Aikawa et Herbst (2001) ont montré que de forts enrichissements en deutérium peuvent néanmoins avoir lieu en phase gazeuse dans les molécules des disques protoplanétaires.

Les études de Messenger (2000) ont montré que les anomalies isotopiques de l'hydrogène et de l'azote dans les clusters IDPs sont plus élevées et plus répandues que ce qui est observé pour les autres IDPs ou les météorites. Dans certains cas, le rapport D/H atteint même les valeurs mesurées dans des molécules du milieu interstellaire, suggèrant ainsi que des matériaux du nuage moléculaire auraient pu survivre intacts.

Après quelques recherches infructueuses de grains présolaires dans les IDPs (Messenger, 1998, 1999), les avancées technologiques ont permis les premières découvertes de grains de silicates insterstellaires au sein des IDPs. L'apparition de la nanoSIMS a en effet permis les premières découvertes de ces grains présolaires en se basant sur les anomalies isotopiques de l'oxygène avec une résolution spatiale supérieure à 100 nm et une sensibilité au moins 50 fois plus élevée qu'avec la génération précédente d'instruments (Messenger *et al.*, 2003, 2002). Les grains présolaires sont particulièrement abondants dans les IDPs anhydres, ceux-ci ayant échappé à l'altération aqueuse sur leur corps parent. On estime que les silicates présolaires constituent 450 à 5000 ppm des IDPs (Messenger *et al.*, 2003; Floss et Stadermann, 2004), et 25 ppm de la météorite Acfer 094 (Nguyen et Zinner, 2004). Les larges enrichissements en ^{17}O associés à des déplétions modérées en ^{18}O sont caractéristiques de la combustion de l'hydrogène, les grains présentant ces anomalies isotopiques sont ainsi très certainement des résidus d'étoiles AGB (Asymptotic Giant Branch) de faible masse et riches en oxygène (Nittler *et al.*, 1997). Les grains présentant des enrichissements à la fois en ^{17}O et ^{18}O sont supposés provenir d'étoiles de forte métallicité (Zinner *et al.*, 2003; Nittler *et al.*, 1997). Un grain présentant des anomalies inhabituelles, enrichissement en ^{18}O et déplétion en ^{17}O par un facteur 14 et 1/4 par rapport aux valeurs solaires respectivement, a également été découvert (Messenger et Keller, 2004). Ce grain de silicate riche en magnésium pourrait venir d'une supernova de type II, comme suggéré précédement pour les grains de graphite présolaire riches en ^{18}O et un grain de Al_2O_3 (Amari *et al.*, 1995; Choi *et al.*, 1998).

Les GEMS

Les GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides)(Figure 2.10), jusque là jamais observés dans les météorites mais abondants dans les IDPs anhydres, auraient pour origine des silicates interstellaires (Bradley, 1994). Ils se composent de billes de métal et sulfures à base de fer et nickel d'une taille comprise entre 1 et 20 nm, enrobées dans une matrice silicatée amorphe, le tout entouré par de la matière carbonée (Bradley, 1994; Keller et Messenger, 2004; Dai et Bradley, 2005). Plusieurs hypothèses sont encore actuellement proposées pour expliquer la formation des GEMS. Pour Bradley (1994) ils proviennent de silicates interstellaires exposés à une radiation ionisante dans le MIS ou la nébuleuse solaire primitive. Keller et Messenger (2004) expliquent quant à eux que ces GEMS auraient pu se former par condensation hors équillibre

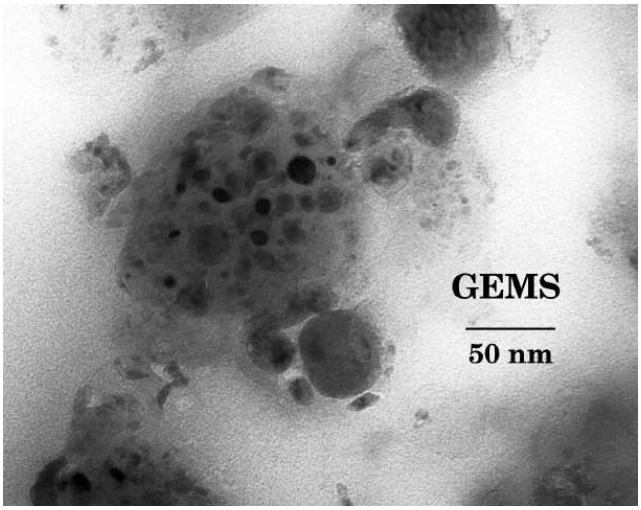


Figure 2.10 – *Image MET (champ brillant) d'un GEMS contenu dans un IDP. Les GEMS mesurent généralement quelques 100 nm de diamètre et sont composés de silicates amorphes renfermant des billes d'environ 10 nm, composées de métal et de sulfures à base de Fe et Ni.* ©*NASA.*

dans le Système Solaire interne. Pour Westphal et Bradley (2004), les GEMS ont pour origine des silicates cristallins formés par condensation dans les enveloppes des étoiles en fin de vie, accélérés par les ondes de choc de supernovae dans lesquels se seraient implantés des atomes du gaz chaud. Plus récemment, Davoisne *et al.* (2006) ont proposé que les GEMS aient un précurseur, silicate amorphe ferromagnésien, d'origine interstellaire qui aurait été incorporé dans les régions internes du disque d'accrétion dans lesquelles la température (∼950-1000 K) et l'environnement (matière carbonée, faible pression partielle d'oxygène) auraient permis la formation de billes métalliques au sein de la matrice silicatée amorphe. Les analyses isotopiques des GEMS montrent qu'une partie d'entre eux est présolaire (∼5%) (Messenger *et al.*, 2003). Ils se seraient alors formés dans des étoiles en fin de vie puis auraient été amorphisés dans le milieu interstellaire par bombardement ionique (Demyk *et al.*, 2001) et incorporés dans les disques proto-planétaires où ils auraient été chauffés et modifiés pour être ensuite redistribués dans les régions de formation des comètes.

2.4.4 Altération des IDPs

Séjour dans le Système Solaire

Une fois éjectés de leur corps parent, les IDPs sont soumis à un bombardement par les particules énergétiques du rayonnement cosmique et du vent solaire. Ce bombardement a pour conséquence d'altérer la chimie et la minéralogie du grain. Ce processus est connu sous le nom de *space weathering*. Les particules les plus lourdes (ie Fe) laissent des traces le long desquelles la structure cristalline est détruite (Brad-

ley *et al.*, 1984b). La densité de ces traces, comprise en 10^{10} et 10^{11}cm^{-2} (Thiel *et al.*, 1991), est proportionnelle à la fois au temps d'exposition au bombardement, à la distance au Soleil et au flux de noyaux éjectés lors des éruptions solaires. Les densités mesurées indiquent des temps d'exposition dans l'espace interplanétaire d'environ 10^4ans. Les orbites et les distances héliocentriques moyennes étant différentes pour les astéroïdes et les comètes, les IDPs provenant de ces sources et soumis à l'effet Poynting-Robertson vont suivre des trajectoires différentes. La densité de traces présentes va donc elle aussi être différente et peut être un moyen de contraindre l'origine des IDPs (Sandford, 1986). En se rapprochant de l'orbite de la Terre, les IDPs sont également chauffés par le Soleil mais à des températures probablement trop faibles ($<$300°C) pour que cela cause une altération significative, bien que les matériaux hydrocarbonés légers puissent subir une polymérisation. Dans tous les cas, quels que soient les effets thermiques que subissent les IDPs durant leur séjour dans le Système Solaire, ceux-ci ne sont que négligeables comparés aux effets thermiques dus à l'entrée du grain dans l'atmosphère terrestre.

Dans de nombreux IDPs, les cristaux sont entourés d'une couche amorphe ou polycristalline de 10 à 200 nm d'épaisseur due aux irradiations ioniques du vent solaire (Bradley *et al.*, 1994; Bradley et Brownlee, 1986; Christoffersen et Buseck, 1986; Thiel *et al.*, 1991). Cette couche pourrait en fait s'être recristallisée lors de l'élévation de température due à l'entrée dans l'atmosphère (Rietmeijer, 1996). Une couche d'une épaisseur supérieure à 200 nm a été identifiée autour d'un grain monocristallin, présentant une très forte densité de traces du rayonnement cosmique solaire et pourrait indiquer que le grain a pour origine une comète de la ceinture de Kuiper (Flynn, 1996). Un IDP de 10 μm d'une densité de 2 g.cm^{-3} provenant de la ceinture de Kuiper spiralera vers le Soleil sous l'effet Poynting Robertson pour atteindre 1 UA en environ 10^7ans, échelle de temps suffisamment longue pour que les particules solaires à haute energie ($>$10keV/nucléon), quoique peu abondantes, produisent cette couche amorphe (Christoffersen et McKay, 1995), environ cinq fois plus épaisse que ce qui est en moyenne observé pour les IDPs provenant de la ceinture principale d'astéroïdes ou de comètes actives.

Chauffage dans l'atmosphère terrestre

Durant leur entrée dans l'atmosphère terrestre, les IDPs subissent ce qu'on appelle un pyrométamorphisme dynamique, altération thermique ayant lieu sur des échelles de temps très courtes (de l'ordre de la seconde) pour laquelle les gradients dT/dt sont très importants lors du chauffage et du refroidissement. Les particules générées par des comètes ayant un périhélie situé à moins de 1 UA du Soleil auront une vitesse typique d'entrée dans l'atmosphère supérieure de 19 km.s^{-1} (Jackson et Zook, 1992). Les particules provenant d'astéroïdes ont une orbite présentant une faible excentricité et une faible inclinaison et rentrent dans l'atmosphère terrestre à une vitesse de 12 km.s^{-1}. Les grains sont ralentis grâce aux collisions avec les molécules de l'air entre 100 et 80 km d'altitude. L'énergie cinétique est convertie en énergie thermique provoquant un *flash heating* durant 5 à 15s. Une particule de

10-15 μm de diamètre établira un équilibre thermique entre son centre et sa surface. Une partie des particules incidentes, les plus grosses, se vaporise et est à l'origine du phénomène d'étoiles filantes. L'autre partie va survivre, soit apparement intacte (agrégats chondritiques et IDPs non chondritiques), soit en présentant des traces de fusion.

A partir des paramètres physiques qui contrôlent le *flash heating* (taille du grain, densité, vitesse, angle d'entrée dans l'atmosphère), Love et Brownlee (1991) ont calculé les profils temps-température dans les IDPs. Ces travaux montre que le pic de température atteint par des particules provenant de comètes est de ∼300°C plus élevé que pour des particules d'origine astéroïdale ayant la même taille et la même densité et que ce pic de température dépasse rarement 1700°C.

La plupart des réactions ayant lieu lors de l'entrée dans l'atmosphère sont caractérisées par une oxydation et une perte en éléments volatils. L'oxydation des sulfures et des silicates forme par exemple des cristaux de magnétite discontinus ou une couche de maghémite de 50 à 150 nm d'épaisseur (Germani *et al.*, 1990; Keller *et al.*, 1992, 1993). Cette couche de magnétite est particulièrement développée sur la pentlandite et la pyrrhotite et la perte de soufre s'accompagne de la formation de vésicules en-dessous de celle-ci (Rietmeijer, 1996; Thomas *et al.*, 1995).

L'entrée dans l'atmophère provoque également des dégâts dans la structure cristalline des silicates à feuillets (LLS pour *Layer Lattice Silicates*) (Zolensky et Lindstrom, 1992). Des expériences de simulation en laboratoire ont montré que les LLS contenus dans les IDPs se décomposent à une température de 810°C en un matériau ayant une signature infrarouge suggèrant la présence de pyroxènes (Sandford et Bradley, 1989). L'olivine et le pyroxène pourraient ainsi être produits par chauffage dans des IDPs dominés par de la serpentine ou de la smectite.

La détermination de la composition élémentaire des grains permet quant à elle d'évaluer le degré de chauffage en se basant sur le contenu en zinc et en germanium. Les particules ayant été chauffées présentent des déplétions en Zn et Ge qui sont corrélées avec d'autres indicateurs de chauffage comme le contenu en hélium (He) provenant du vent solaire (Kehm *et al.*, 2002) et la formation d'une couronne de magnétite (Flynn *et al.*, 1992). Les particules présentant un rapport Zn/Fe supérieur à 0.33 fois celui des CI seront ainsi considérées comme ayant subit une élévation de température très limitée lors de l'entrée dans l'atmosphère ou n'ayant pas du tout été chauffées.

Comme expliqué précédement, les particules du rayonnement cosmique causent des défauts dans les cristaux des IDPs exposés dans l'espace jusqu'à une profondeur d'environ 1 μm . La présence de défauts dans un IDP indique donc que celui-ci n'est pas le fragment d'une particule plus grosse et confirme son origine extraterrestre. Beaucoup d'IDPs ne présentent pas de dégâts dans les minéraux qui les constituent. Cette absence de dégâts ne signifie pas qu'ils n'ont pas séjourné dans l'espace interplanétaire. Ils peuvent en effet avoir été protégés par d'autres particules plus larges ou avoir subi une altération thermique ayant effacé les défauts. Les traces restent visibles au TEM jusqu'à une température de ∼600°C (Fraundorf *et al.*, 1982). La présence de traces indique donc que le pic de température n'a pas atteint 600°C.

La température d'échappement de l'hélium permet également de connaitre les pics de températures atteints par les grains lors de leur entrée dans l'atmosphère. Elle indique que la plupart des IDPs n'ayant pas fondu a atteint une température maximum située entre 485 et 1020°C (Nier et Schlutter, 1992, 1993).

En ce qui concerne la matière carbonée, bien qu'elle aussi subisse le *flash heating* lors de l'entrée dans l'atmosphère, la carbonisation et la graphitisation requièrent de hautes énergies d'activation (293 et 1087 kJ.mole^{-1} respectivement (Bonijoly *et al.*, 1982)), ce qui assure un large taux de survie. Sauf dans des cas favorables pour lesquels la composition en hydrocarbures permet de franchir la barrière cinétique, il est très peu probable que le carbone amorphe et faiblement graphitisé contenu dans les IDPs soit affecté par l'altération thermique durant l'entrée dans l'atmosphère. Les PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) sont quant à eux affectés par l'altération thermique. Ils subissent une évaporation et une recondensation in-situ, une fragmentation et une polymérisation en molécules plus lourdes (Thomas *et al.*, 1995). Le graphite est très peu abondant dans les IDPs chondritiques. On le trouve sous forme de carbone filamenteux (Bradley *et al.*, 1984a) et d'une couche mince (<10nm) entourant des grains piégés dans du carbone amorphe (MacKinnon *et al.*, 1987).

2.4.5 Composition des corps parents

Les mesures sur les IDPs ne fournissent pas de contraintes directes sur la composition chimique globale des corps parents des IDPs. Des expériences d'impacts supersoniques à ∼5 km.s^{-1}, vitesse moyenne des collisions dans la ceinture principale d'astéroïdes (Bottke *et al.*, 1994), avec des chondrites ordinaires et des chondrites carbonées ont été mises en place par Flynn et Durda (2004). Les résultats obtenus avec la météorite Allende (de type CV3) montrent que les débris de ∼10 μm sont dominés par de la matrice alors que les débris d'une taille supérieure à 25 μm sont dominés par des fragments de chondres. Ainsi, si les corps parents des IDPs ont une composition similaire à celle des chondrites, les IDPs de 10 μm sur-échantillonnent la composante à grains fins de leurs corps parents (Flynn *et al.*, 2007). L'étude de la matrice de quelques météorites à grains suffisamment fins pour pouvoir être des échantillons de corps parents d'IDPs n'a pour l'instant pas conduit à des similitudes avec les IDPs anhydres ou hydratés, du point de vue de la composition ou de la minéralogie. Si l'on ajoute à cela le fait que des cartographies de la distribution des éléments dans les échantillons indiquent que l'enrichissement en volatils mesuré n'est pas dû à une contamination en surface (Flynn *et al.*, 2004), les IDPs appaissent comme un nouveau type de matière extraterrestre.

Les expériences de collisions faites sur les météorites suggèrent que déterminer la composition d'IDPs de ∼10 μm ne permet de contraindre la composition chimique du corps parent de l'IDP que si l'échelle de taille des grains est très inférieure à 10 μm . Dans les collections stratosphériques, on trouve beaucoup de grains non-chondritiques, monocristallins, collectés en même temps que des grains chondritiques à grains fins. Certains de ces grains, comme les olivines ou les pyroxènes appauvris en volatils, ou encore les sulfures, ont des matériaux chondritiques à grains fins adhérant

à leur surface. Ceci suggère qu'au moins une partie des grains non-chondritiques piégés dans les collecteurs stratosphériques sont des fragments du même corps parent que les IDPs à grains fins. Ainsi, la composition globale du corps parent d'un IDP ne peut être estimée qu'en ajoutant aux IDPs chondritiques à grains fins, la quantité *suffisante* de ce matériau non-chondritique.

L'ajout de ces grains monocristallins n'est néanmoins pas simple, on ne peut en effet pas se contenter d'ajouter les grains non-chondritiques en proportion de leur occurence dans les collecteurs puisque :

- les olivines, les pyroxènes et autres grains mono-minéraux ne sont peut être pas tous d'origine extraterrestre.
- le taux de sédimentation d'une particule dans l'atmosphère dépend de sa forme et de sa densité. Le taux de concentration est plus faible pour les grains monocristallins, à l'altitude où sont collectés les grains, que pour les particules à grains fins.
- le taux de survie lors de l'entrée dans l'atmosphère dépend également de la densité, et les grains ayant une densité plus élevée (par exemple les sulfures) ont plus de chance de se vaporiser lors de l'entrée dans l'atmosphère même si ils ont la même vitesse que les agrégats à grains fins.

La collecte d'agrégats d'IDPs, certains ayant un diamètre supérieur à $50\,\mu$m , contenant à la fois des agrégats à grains fins et des grains monocristallins de $10\,\mu$m (parfois plus), fournit un moyen de caractériser la composition chimique et la minéralogie des IDPs et de leurs corps parents à une échelle significativement plus large qu'il était possible jusque là. En revanche, alors que la plupart des IDPs de $\sim 10\,\mu$m ne sont pas significativement altérés par la décélération dans l'atmosphère, il semblerait que seuls $\sim$10% des IDPs de $50\,\mu$m ayant une densité de $1\,\mathrm{g.cm^{-3}}$ ne sont pas chauffés à des températures supérieures à 1000 K (Flynn, 2001). Comme il n'est pas possible de savoir a priori quel agrégat a souffert ou pas de l'entrée dans l'atmosphère, il faut espérer trouver des agrégats montrant différentes intensités de chauffage dans le but de pouvoir identifier ne serait ce que quelques agrégats d'IDPs primitifs ayant conservé leurs abondances chimiques de *pré-entrée* dans l'atmosphère.

2.4.6 Informations sur la formation et l'évolution de la poussière

Parmi les IDPs chondritiques, nous avons vu que l'on peut distinguer trois classes minéralogiques, sur la base d'analyses par spectroscopie IR : la classe des **pyroxènes**, des **olivines** et des **silicates à feuillets** (Sandford et Walker, 1985). L'étude des IDPs de ces trois classes fournit des informations sur la formation et l'évolution de la poussière ainsi que des preuves de processus post-accrétionnels.

Des indices des réactions ayant conduit à la formation des grains de poussière dans la nébuleuse solaire primitive et même dans des environnements interstellaires présolaires peuvent être trouvés dans les IDPs de la classe des pyroxènes. Dès 1969, il est suggéré que la condensation est le mécanisme fondamental de formation des grains (Gilman, 1969; Fix, 1970) à relativement haute température et dans des environnements assez denses tels que les enveloppes d'étoiles AGB, qui produisent l'essentiel

de la poussière interstellaire. Les phases les plus caractéristiques et les plus facilement identifiables dans les IDPs riches en pyroxènes sont les *whiskers* et les *platelets* d'enstatite. Ces structures se sont très probablement formées par condensation du gaz de la nebuleuse à haute température (>1000°C) et relativement faible pression (Bradley *et al.*, 1983). Dans une étude de grains de FeNi et de la matière carbonée, un carbure basse-température (ϵ[FeNi]$_3$C) a été identifié dans plusieurs IDPs (Christoffersen et Buseck, 1983). Ce type de carbure n'a été synthétisé en laboratoire que par des réactions de type Fischer-Tropsch[3] (FT) entre des grains métalliques et un gaz contenant du carbone (CO, CH_4 par exemple). La présence de ϵ carbure dans ces IDPs suggère qu'une partie de la matière carbonée s'est formée par des réactions catalytiques à basse température (∼200°C) entre des grains de métal et du gaz contenant du carbone. Une telle possibilité a d'ailleurs aussi été mentionnée par Nuth et Johnson (2005) qui suggèrent d'étudier ces réactions spécifiques à la nébuleuse solaire en laboratoire. Une étude de la chimie des cristaux de pyroxène riches en magnésium présents dans les IDPs a montré qu'une partie d'entre eux présente des quantités de magnésium particulièrement élevées (jusqu'à 5 wt%) (Klock *et al.*, 1989). Ces abondances peuvent être expliquées par la condensation d'olivines et de pyroxènes à partir d'un gaz de composition solaire.

Les IDPs de la classe des silicates à feuillets sont des particules compactes qui contiennent des phyllosilicates (silicates hydratés) et parfois des carbonates de Fe-Mg. Puisqu'ils ont subi différents degrés d'altération post-accrétionnelle, principalement aqueuse, les preuves des processus responsables de leur formation peuvent avoir été partiellement, voire totalement effacées. On pense que les IDPs contenant des phyllosilicates proviennent des mêmes corps parents que les chondrites carbonées de type CI et CM (Bradley *et al.*, 1992; Rietmeijer, 1992). Il y a cependant de grandes différences pétrologiques entre cette classe d'IDPs et la matrice à grains fins des météorites CI/CM (Zolensky et McSween, 1988).

Les IDPs de la classe des olivines présentent beaucoup moins de dégats provoqués par les particules énergétiques du rayonnement cosmique lors de leur séjour dans le milieu interplanétaire que les IDPs de la classe des pyroxènes et des silicates à feuillets. Le flux de particules nécessaire pour endommager une olivine est en effet plus important que pour un pyroxène. Les particules de la classe des olivines présentent parfois des traces de chauffage et les sulfures de fer qu'elle contiennent sont souvent entourés d'une couche de magnétite. Ceci montre que cette classe d'IDPs est dominée par des objets ayant été chauffés. Les IDPs ayant subi le *flash heating* lors de leur entrée dans l'atmosphère sont clairement impropres à nous renseigner sur les réactions primordiales ayant conduit à leur formation.

Les IDPs riches en pyroxène semblent n'avoir subi que très peu d'altération post-

[3]La réaction de Fischer-Tropsch est une réaction chimique de catalyse du monoxyde de carbone et d'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbure.

accrétionnelle et apparaissent donc comme les échantillons les plus intéressants pour contraindre les modèles de formation des grains dans le Système Solaire primitif. Ils nous renseignent sur les conditions de formation des grains dans la nébuleuse solaire primitive ou dans des environnements interstellaires présolaires, que ce soit par condensation gaz-solide ou par d'autres processus. Il est plus difficile de déchiffrer l'histoire de la formation des IDPs riches en olivine ou en phyllosilicates, ceux-ci ayant subi des altérations post-accrétionnelles. Les IDPs riches en olivine semblent en effet avoir chauffé et subi une remise à l'équilibre, probablement lors de leur entrée dans l'atmosphère. Les IDPs riches en silicates à feuillets ont quant à eux subi une altération hydrique, soit sur leur corps parent, soit directement, comme suggéré par Brearley (2005).

2.5 Les grains de la comète 81P/Wild 2, la mission Stardust

2.5.1 Présentation

La mission Stardust est une mission du programme Discovery de la NASA qui finance les missions à forte composante scientifique et à faible coût (168.4 millions de dollars US, hors coût de lancement). C'est la première mission de retour d'échantillons depuis les missions Apollo. Lancée en février 1999 de Cap Kennedy, la trajectoire de la mission est présentée Figure 2.11. La sonde a survolé la comète 81P/Wild 2 le 2 janvier 2004. Durant ce survol, des grains de poussière de la coma ont été piégés dans des collecteurs en aérogel et des images du noyau ont été prises. Des grains interstellaires ont également été collectés, sur la face arrière du collecteur au cours du voyage vers la comète. De mars à mai 2000 et de juillet à décembre 2002, la sonde est en effet passée dans un flux de poussières provenant de l'extérieur de notre Système Solaire (Cf section 1.3, partie I). Les échantillons ont été rapportés sur Terre le 15 janvier 2006 à l'aide d'une capsule qui a atterri dans le désert de l'Utah.

Les apports de la mission Stardust par rapport aux collectes faites dans l'environnement terrestre présentées précédemment sont immenses. Nous disposons en effet pour la première fois d'échantillons dont l'origine cométaire est certaine. Ils pourront être étudiés à l'aide de l'ensemble des instruments de micro-analyse dont nous disposons sur Terre, aux performances bien plus grandes que celles des instruments qui peuvent être embarqués sur les sondes spatiales.

Quatre instruments étaient embarqués à bord de la sonde Stardust (Figure 2.12). Un spectromètre de masse **CIDA** (Cometary and Interstellar Dust Analyzer) qui a mesuré la masse des particules détectées pendant les phases de collecte de la poussière interstellaire et cométaire. Le **DFMI** (Dust Flux Monitor Instrument) a permis de compter les particules au moment de la collecte. Il était alors estimé que 2800±500 particules d'au moins 15 μm avaient impacté le collecteur (Tuzzolino *et al.*, 2004). Le nombre actuel de particules collectées (>15 μm) est plutôt de l'ordre de 200-250. **La caméra de navigation** a permis la conduite de la sonde notamment à l'approche

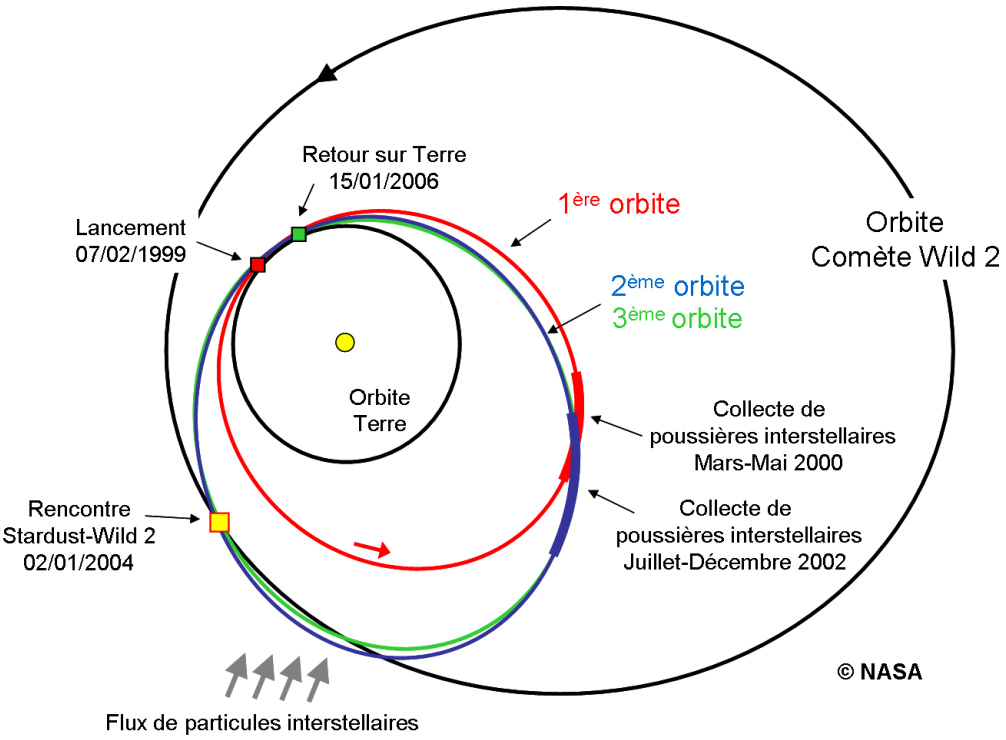


Figure 2.11 – *Trajectoire de la mission Stardust. Entre son lancement le 7 Février 1999 et le retour des échantillons sur Terre le 15 Janvier 2006, la sonde Stardust a effectué trois orbites autour du Soleil. Les collectes de poussières interstellaires ont été effectuées sur la première et la deuxième orbite et le survol de la comète 81P/Wild 2 sur la troisième orbite, le 2 Janvier 2004.*

de la comète. **Le collecteur en aérogel** (Aerogel Dust Collector) était destiné à capturer les grains de poussière interstellaire sur une face, les grains cométaires sur l'autre face. L'aérogel est un gel de silice expansé contenant 99.8% d'air. D'une densité pouvant descendre jusqu'à 0,005 g.cm^{-3}, il permet de ralentir progressivement les particules incidentes en les conservant relativement intactes et est utilisé pour la collecte de grains dans l'espace depuis septembre 1992 (Tsou *et al.*, 1993). Chaque face du collecteur est constituée de 132 cellules de $4\times2\,\mathrm{cm}^2$ soit environ $1000\,\mathrm{cm}^2$ de surface collectrice. Les blocs d'aérogel ont une épaisseur de 1 cm du côté interstellaire, 3 cm pour le côté cométaire. L'aérogel utilisé du côté cométaire a la particularité de présenter un gradient de densité, variant de 0,005 à 0,05 g.cm^{-3} de la surface à la face arrière du bloc, permettant de préserver les particules incidentes aussi intactes que possible. Le collecteur était placé dans la capsule **SRC** (Sample Return Capsule) équipée notamment d'un système de parachute et d'un bouclier thermique pour permettre le retour des échantillons sur Terre. La SRC a également été conçue pour protéger le collecteur d'aérogel en dehors des phases de collecte et le déployer lors du passage dans le flux de poussières interstellaires et du survol de la comète.

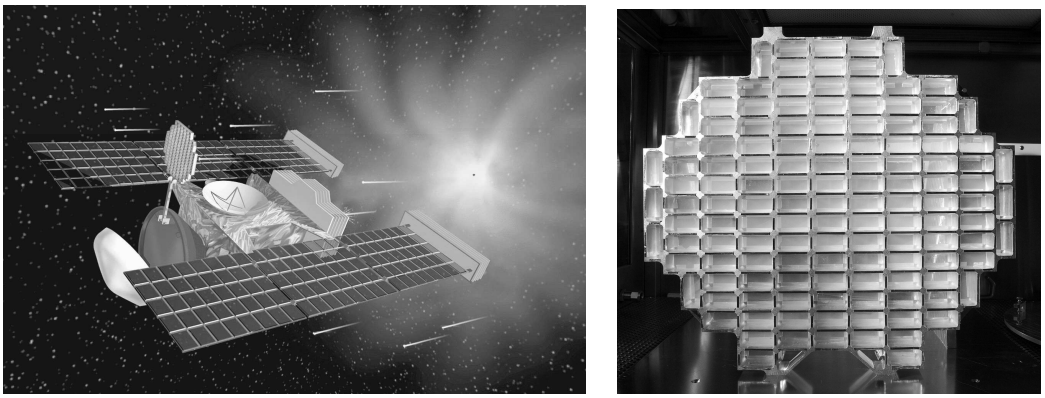


Figure 2.12 – *A gauche : vue d'artiste de la sonde lors du survol du noyau cométaire. A droite : le collecteur en aérogel.* ©*NASA.*

2.5.2 La comète 81P/Wild 2

La comète 81P/Wild 2 est une comète périodique (T=6.39 ans) qui suit une trajectoire elliptique autour du Soleil. Son noyau mesure 3.3×4×5.5 km. Jusqu'en 1974, l'orbite de Wild 2 se trouvait entre Jupiter et un point situé au délà d'Uranus mais son passage près de Jupiter a modifié sa trajectoire. Wild 2 se trouve désormais dans le Système Solaire interne, son périhélie se trouvant près de l'orbite de Mars et son aphélie proche de l'orbite de Jupiter. La comète a été découverte en 1978 par l'astronome Paul Wild lors de son premier passage près de la Terre. Lorsque Stardust a survolé la comète, celle-ci n'avait effectué que cinq révolutions autour du Soleil sur sa nouvelle orbite. En comparaison, la comète de Halley est passée plus de cent fois près du Soleil, s'en approchant suffisamment pour que sa composition originelle ait pu être altérée.

2.5.3 Survol et collecte des grains cométaires

La sonde Stardust a survolé Wild 2 le 4 janvier 2004, ne passant qu'à 236 km de son noyau et capturant les poussières cométaires à une vitesse relative de $\sim$6.1 km.s^{-1} à l'aide de son collecteur en aérogel. La caméra de navigation embarquée sur la sonde a permis d'obtenir des images du noyau (Figure 2.13) d'une précision jamais atteinte jusque là (Brownlee *et al.*, 2004b). Les images ont en particulier révélé que le relief du noyau de Wild 2 présente de nombreuses dépressions et que l'éjection des gaz et des poussières lors de la sublimation du noyau ne se fait pas de manière uniforme à la surface du noyau, mais sous forme de jets très localisés.

2.5.4 Retour sur Terre et préparation des échantillons

La capsule SRC a été libérée par la sonde le 15 janvier 2006 à $\sim$111 000 km de la Terre. Quelques heures plus tard la capsule est entrée dans l'atmosphère à 12.9 km.s^{-1}, ce qui est la vitesse d'entrée la plus élevée jamais atteinte par un objet

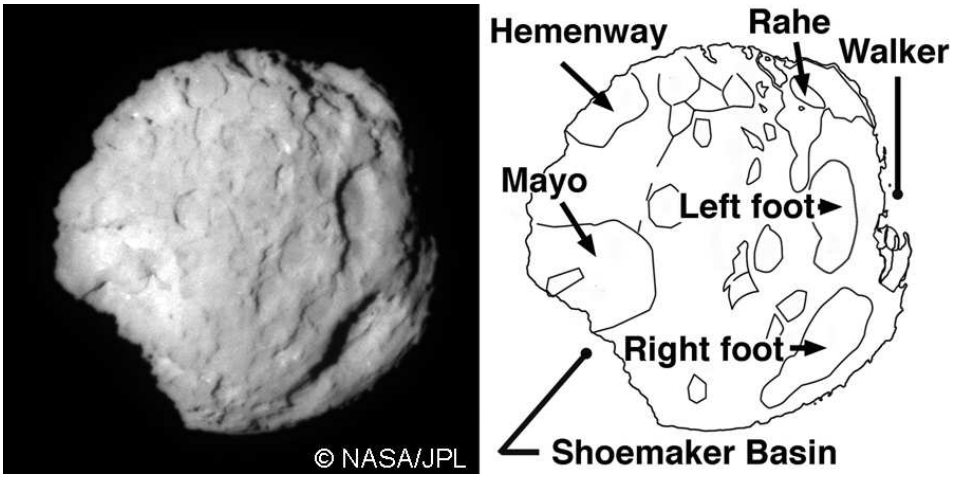


Figure 2.13 – *Image du noyau de la comète Wild 2 prise par la caméra de navigation de Stardust lors du survol de la comète le 4 janvier 2004. Aucune image d'un noyau cométaire n'avait jamais été obtenue à une telle résolution. Elle a permis de construire une carte des reliefs du noyau (à droite).*

conçu par l'Homme. Après les ouvertures successives de deux parachutes, la capsule s'est posée sur Terre dans la zone d'essais et d'entrainement de l'US Air Force dans le desert de l'Utah (Figure 2.14). Elle a ensuite été transportée au Johnson Space

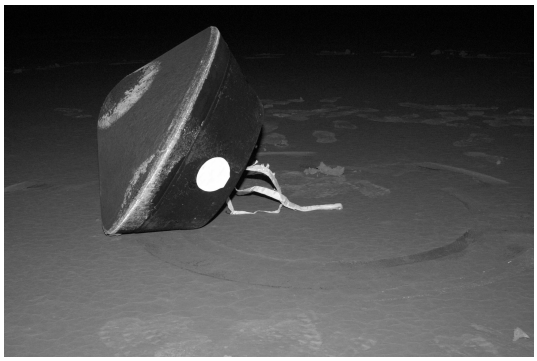


Figure 2.14 – *La capsule SRC à son arrivée sur Terre le 15 janvier 2006 dans le désert de l'Utah. ©NASA/JPL.*

Center (JSC) de la NASA à Houston où le collecteur a été placé en salle blanche. Après un premier examen visuel et une documentation complète du collecteur, a commencé une phase d'extraction des échantillons devant être analysés pendant la phase d'étude préliminaire qui a duré jusque juillet 2006.

Il existe en fait deux types de collecteurs : les collecteurs en aérogel et les feuilles d'aluminium qui recouvrent les armatures de ces collecteurs (Figure 2.15). Au nombre de 296, ces feuilles représentent une surface collectrice de 153 cm^2. Les blocs d'aérogel

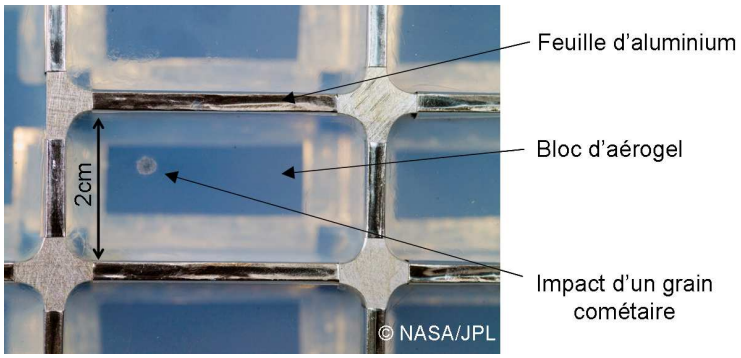


Figure 2.15 – *Gros plan sur une cellule d'aérogel du collecteur de la mission Stardust.*

ont été extraits des armatures. Une technique développée au Space Science Laboratory (SSL) de Berkeley (Westphal *et al.*, 2004) permet ensuite de découper à l'aide de micro-aiguilles, de fines tranches d'aérogel appelées *keystones*, contenant la trace d'entrée du grain ainsi que la particule finale (Figure 2.16). La matière cométaire

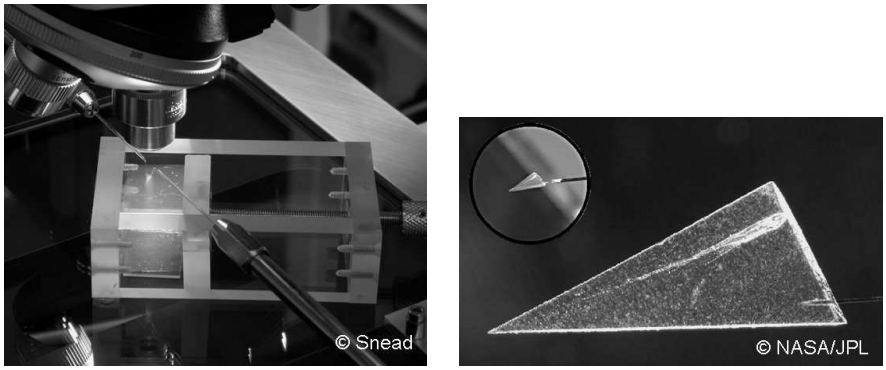


Figure 2.16 – *A gauche : Découpe d'un keystone dans un bloc d'aérogel à l'aide de micro-aiguilles au SSL (Berkeley) ; A droite : keystone dans lequel on voit un grain cométaire (au bout de la trace à gauche) et qui a pénétré dans l'aérogel par la droite.*

peut alors être analysée in situ dans l'aérogel. Certaines techniques nécessitent néanmoins que les grains présents dans les traces et les particules finales soient extraits pour être placés sur des porte-échantillons adaptés.

Les feuilles d'aluminium qui recouvraient les armatures du collecteur ont également été étudiées. Les particules incidentes y ont formé des cratères (Figure 2.17) dans lequel les résidus fondus peuvent être analysés. L'étude de ces cratères permet également de caractériser les flux des particules lors de la collecte, le diamètre des cratères étant directement lié à celui des grains incidents (Kearsley *et al.*, 2006, 2007).

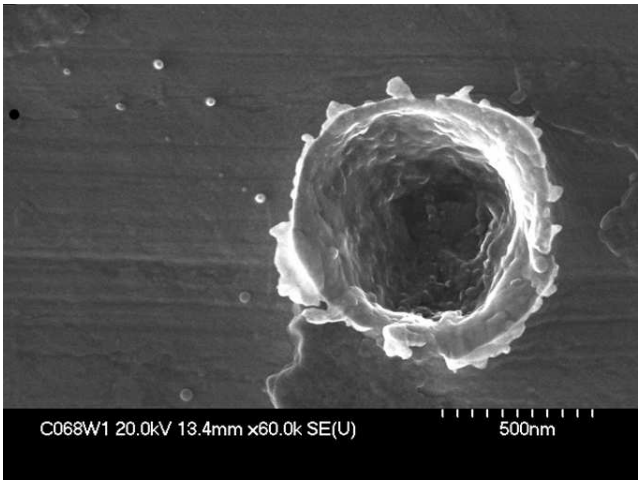


Figure 2.17 – *Image MEB d'un cratère d'impact formé dans une feuille d'aluminium de l'armature du collecteur de Stardust par un grain de la comète Wild 2. La taille du cratère (700 nm) est directement liée à la taille du grain incident, estimée à ∼200 nm.* ©*LSPES/IAS.*

2.5.5 Phase d'étude préliminaire

Une phase d'étude préliminaire de six mois a suivi le retour des échantillons, durant laquelle environ 10% de la matière collectée ont été analysés. Pour ces analyses, six PETs (*Preliminary Examination Teams*), équipes de recherches internationales, ont été constituées, chacune ayant un objectif bien déterminé (Tableau 2.5). L'ensemble des PETs avait notamment pour but de comparer les échantillons Stardust avec les autres matières extraterrestres primitives connues, de déterminer dans quelle mesure les échantillons ont pu être altérés par la collecte et de caractériser l'aérogel.

J'ai personnellement été membre de trois PETs (*Organics*, *Bulk Composition* et *Spectroscopy*). Avec les membres de l'équipe "Astrochimie et Origines" et en collaboration avec le Laboratoire des Sciences de la Terre de l'ENS Lyon et l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble, six keystones et deux grains extraits de l'aérogel ont été analysés.

PET	Responsable	Objectifs
Mineralogy and petrology	M. Zolensky	Caractérisation des phases minérales présentes Détermination du rapport silicates cristallins/silicates amorphes Présence de matériaux réfractaires de types CAI ?
Isotopes	K. MacKeegan	Recherche d'anomalies isotopiques
Organics	S. Sandford	Caractérisation des sources de pollution possible Caractérisation de la matière organique des échantillons
Craters	F. Hörz	Statistiques sur le flux des particules Analyses des résidus fondus
Bulk Composition	G. Flynn	Détermination de la composition élémentaire de Wild 2 Caractérisation de la composition de l'aérogel
Spectroscopy	L. Keller	Analyses des échantillons par des méthodes spectroscopiques

Tableau 2.5 – *Liste des Preliminary Examination Teams et de leurs objectifs respectifs.*

Deuxième partie

Méthodes analytiques

Les techniques d'analyse utilisées au cours de cette thèse comprennent principalement la microscopie X synchrotron (SXRM pour *Synchrotron X-Ray Microscopy*) et la microspectrocopie infrarouge à Transformée de Fourier (μFTIR pour *micro Fourier Transform InfraRed*). Les analyses SXRM ont permis d'étudier le ralentissement dans l'aérogel des grains collectés par la mission Stardust et d'en déterminer la composition élémentaire. La μFTIR a quant à elle fourni une information sur la composition moléculaire des échantillons analysés. Ces deux techniques ont des résolutions spatiales très différentes. La microscopie X descend à une résolution de $1\,\mu$m permettant de voir des hétérogénéités au sein des échantillons. La microspectroscopie IR a une résolution spatiale beaucoup moins bonne, $\sim 15\,\mu$m lorsqu'elle est utilisée avec la source interne du spectromètre. Elle permet donc d'avoir une information globale sur les grains analysés. Le principe théorique de chaque technique est présenté dans cette partie, suivi de la description du dispositif utilisé pour les analyses. Un chapitre sera également consacré à la description de la mise au point d'une nouvelle technique de préparation des échantillons pour la μFTIR utilisant une cellule à compression.

Chapitre 1

Spectroscopie X

Sommaire

1.1 Principes théoriques 46
1.1.1 Microfluorescence X 46
1.1.2 Spectroscopie d'Absorption des rayons X 47
1.2 Dispositifs expérimentaux 51
1.2.1 Sources de rayonnement synchrotron 51
1.2.2 Lignes de lumière utilisées 51
1.3 Traitements des données 53
1.3.1 Cartographies de microfluorescence X 53
1.3.2 Analyse du seuil et du pré-seuil des spectres Fe-XANES . . 54

Afin d'étudier les grains cométaires de la mission Stardust, piégés dans de l'aérogel, et tout particulièrement la fraction la plus petite ($<4\,\mu$m) qui ne peut pas être extraite, des techniques d'analyse in-situ sont nécessaires. Parmi les techniques non destructives pouvant être utilisées, celles basées sur la microscopie X synchrotron (SXRM) sont favorisées pour plusieurs raisons. L'aérogel est transparent aux rayons X, aux énergies utilisées (de l'ordre d'une dizaine de keV), ceux-ci ne sont absorbés que par les grains qui y sont piégés. Cette technique permet donc à la fois de localiser les grains et d'en donner la composition chimique. De plus la résolution spatiale peut descendre jusqu'à $1\,\mu$m sur la ligne ID21 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) et il est donc possible de cartographier les grains mesurant quelques microns. Par ailleurs avec les synchrotrons dits de *troisième génération*, des flux très importants sont disponibles et permettent de diminuer considérablement le temps d'intégration.

Les techniques synchrotron ont pour la première fois été utilisées pour l'analyse *in-situ* par Flynn *et al.* (1996b). Leurs travaux sur des grains de la météorite Allende implantés dans de l'aérogel ont permis de déterminer la composition chimique et minéralogique des particules piégées. Ces techniques d'analyses ont alors été développées pour différentes cibles de faible densité, incluant l'aérogel et les

mousses de polymères (Flynn *et al.*, 2000; Flynn, 2001; Borg *et al.*, 2002, 2004b,a, 2006). Avec les progrès techniques réalisés, il est aujourd'hui possible de coupler la micro-fluorescence X synchrotron (μ-SXRF) à la diffraction X (XRD pour X-Ray Diffraction) et à la spectroscopie d'absorption des X. La composition minéralogique de grains micrométriques peut donc être étudiée à une résolution spatiale de 1 μm (Simionovici *et al.*, 2000; Golosio *et al.*, 2003; Lemelle *et al.*, 2004).

1.1 Principes théoriques

1.1.1 Microfluorescence X

Le principe de la microfluorescence X est le suivant : lorsqu'un photon a une énergie suffisante, il y a une certaine probabilité qu'il arrache un électron des couches internes d'un atome, celui-ci se trouve alors dans un état très instable. Il va chercher à retrouver sa stabilité en réarrangeant ses électrons : des électrons des couches externes vont venir combler les trous, libérant la différence d'énergie entre les couches de départ et d'arrivée de l'électron, sous la forme de rayonnement électromagnétique de haute énergie (photon X). Ce mécanisme est illustré Figure 1.1. Pour nommer

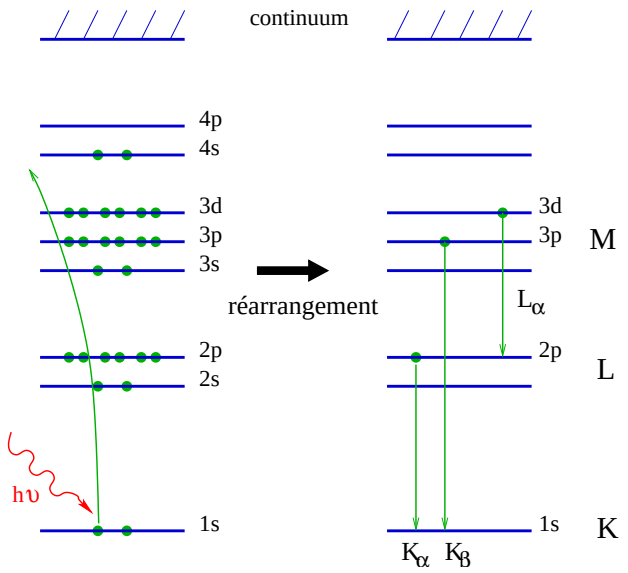


Figure 1.1 – *Un photon énergétique $h\nu$ vient arracher un électron du cœur de l'atome. Les électrons vont alors se réarranger, produisant ainsi différentes raies comme par exemple les raies K_α, K_β et L_α. (Dans la partie de droite, seuls les électrons mis en jeu dans les transitions K_α, K_β et L_α ont été représentés).*

les raies, on adopte les régles suivantes : une lettre majuscule correspond au nom de la couche "d'atterrissage" de l'électron, un indice grec permet d'identifier la couche dont provient l'électron. Ainsi par exemple la transition (couche M) → (couche L) se

Elément		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	$L_{\alpha 1}$
11	Na	1.041	1.041	1.071	
12	Mg	1.254	1.254	1.302	
13	Al	1.487	1.486	1.557	
14	Si	1.740	1.739	1.836	
15	P	2.014	2.013	2.139	
16	S	2.308	2.307	2.464	
17	Cl	2.622	2.621	2.816	
18	Ar	2.958	2.956	3.191	
19	K	3.314	3.311	3.590	
20	Ca	3.692	3.688	4.013	0.341
21	Sc	4.091	4.086	4.461	0.395
22	Ti	4.511	4.505	4.932	0.452
23	V	4.952	4.945	5.427	0.511
24	Cr	5.415	5.406	5.947	0.573
25	Mn	5.899	5.888	6.490	0.637
26	Fe	6.404	6.391	7.058	0.705
27	Co	6.930	6.915	7.649	0.776
28	Ni	7.478	7.461	8.265	0.852
29	Cu	8.048	8.028	8.905	0.852
30	Zn	8.639	8.616	9.572	1.012
31	Ga	9.252	9.225	10.264	1.098
32	Ge	9.886	9.855	10.982	1.188
33	As	10.544	10.508	11.726	1.282
34	Se	11.222	11.181	12.496	1.379

Tableau 1.1 – *Energie en keV des raies de fluorescence K_{α}, K_{β} et L_{α} pour 11≤Z≤34. Le niveau P étant dédoublé en $P_{\frac{3}{2}}$ et $P_{\frac{1}{2}}$ (j=l+s ou j=l-s), la raie K_{α} est en fait un doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$.*

nomme L_{α}. Pour chaque élément présent, une suite de pics K_{α}, K_{β}, L_{α}...va apparaître à des énergies caractéristiques de l'atome excité (Tableau 1.1).

1.1.2 Spectroscopie d'Absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X met en jeu un phénomène d'interaction entre un rayonnement X monochromatique et la matière. Plus précisément, le principe repose sur l'effet photoélectrique par absorption d'un photon X et éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L, etc.) de l'atome absorbeur vers le continuum interatomique. L'atome absorbeur est alors excité, et différents mécanismes vont permettre de le relaxer, comme l'émission d'un rayonnement de fluorescence X, d'électrons Auger ou encore d'électrons secondaires.

Spectre d'absorption des rayons X Un spectre d'absorption des rayons X (XAFS : X-ray Absorption Fine Structure) est défini par une fonction de l'énergie μ(E), appelée coefficient d'absorption linéaire. D'un point de vue expérimental, ce coefficient est proportionnel à l'intensité du rayonnement X incident (I_0), ainsi qu'aux intensités des rayonnements transmis (I_t) ou émis par fluorescence (I_f) selon le mode de détection choisi. Pour un échantillon homogène d'épaisseur x, la loi de Beer-Lambert permet de déterminer le coefficient d'absorption linéaire (ou absorbance) de la façon suivante :

$$\mu(E).x = ln\left(\frac{I_0(E)}{I_t(E)}\right)$$

Lorsque l'échantillon homogène est supposé infiniment épais, le coefficient d'absorption linéaire peut aussi être obtenu à partir de l'intensité de fluorescence :

$$\mu(E) = \frac{I_f(E)}{I_0(E)}$$

La fonction μ(E) ainsi obtenue présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, correspondant aux énergies de liaison des électrons du solide. Ces discontinuités, appelées seuils d'absorption, sont associées à l'excitation d'un électron depuis un niveau de cœur particulier vers un état vide ou vers le continuum interatomique. La Figure 1.2 présente l'allure d'un spectre d'absorption des rayons X au voisinage du seuil K d'absorption du fer. Selon l'énergie du photon incident, différents

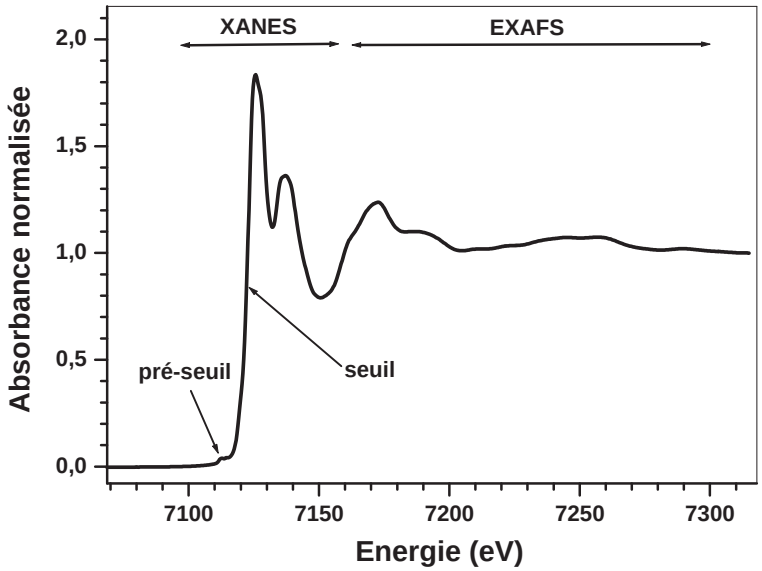


Figure 1.2 – *Spectre d'absorption au le seuil K du Fer de la fayalite. On distingue ici les différentes régions : le pré-seuil, le seuil, la partie XANES et la partie EXAFS.*

processus physiques vont produire différentes structures du spectre d'absorption X. En effet comme le montre la Figure 1.2, un spectre XAFS est composé de trois régions d'intérêt (pré-seuil, XANES et EXAFS).

Pré-seuil Quand l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron d'un niveau profond de l'atome absorbeur tout en restant inférieure à l'énergie d'ionisation E_0, des transitions électroniques se produisent vers les premières orbitales complètement ou partiellement vides (généralement 1s $\rightarrow$ 3d pour les seuils K des métaux de transition). Ceci correspond à la région du pré-seuil.

Etant donné la nature locale du phénomène, dans une approche monoélectronique, le moment de transition est gouverné par les régles de sélections atomiques. En spectroscopie atomique, pour une transition dipolaire électrique, les transitions autorisées suivent les règles de selection :

$$\Delta s = 0,\ \Delta l = \pm 1, \text{et}\ \Delta j = 0, \pm 1$$

où Δs représente la variation d'état de spin de l'atome absorbant, Δl représente la variation de moment orbital et Δj celle du moment total. Au seuil K, un électron s(l=0) n'est donc excité que vers des orbitales atomiques de symétrie p (Δl = +1). Par ailleurs, les transitions vers les états d sont théoriquement interdites (Δl= $\pm$ 2). Cependant, des transitions quadripolaires sont autorisées pour les sites centrosymétriques de types octaèdre, plan carré, etc. (Heumann *et al.*, 1997; Sipr *et al.*, 2001). De plus, pour les sites non-centrosymétriques, une combinaison partielle des orbitales p et d est possible. La transition dipolaire devient donc partiellement autorisée. La transition électrique est alors mixte "dipolaire-quadripolaire", ce qui implique une intensité du pré-seuil plus importante.

En se basant sur des composés de références dont la coordinence de l'atome étudié est connue, il est possible de corréler le degré de centrosymétrie du site à une coordinence moyenne dans une structure donnée (Cals et Petiau 1983 ; Galoisy et Cales 1993 ; Farges et al. 2001a). Lorsque l'atome absorbant est dans un environnement centrosymétrique (cas d'un octaèdre pur), le pré-seuil est moins intense que si l'atome absorbant est dans un environnement non centrosymétrique (cas d'un tétraèdre pur). Prenons par exemple le cas du fer. Pour les composés contenant du fer sous forme Fe^{2+}, l'énergie moyenne du pré-pic est d'environ 7112.1 eV mais l'intensité du pré-pic varie de 0,022 (pour le périclase, coordinence 6, symétrie octaédrique) à 0,2258 (pour la hercynite, coordinence 4, symétrie tétraèdrique).

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) La partie du spectre d'absorption qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au dessus est appelée spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Le seuil d'absorption correspond à l'éjection d'un électron d'une couche profonde vers le continuum interatomique. La discontinuité K d'un seuil d'absorption correspond à l'ionisation de la couche n =1 (électron 1s). Les discontinuités d'absorption L sont au nombre de trois, L_I, L_{II} et L_{III} et correspondent à l'ionisation des sous-couches pour lesquelles

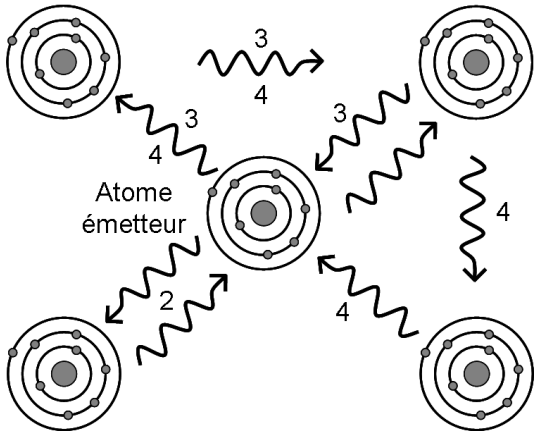


Figure 1.3 – *Schéma représentant les phénomènes d'interférence de l'onde associée à l'éjection d'un électron du cœur : (2) diffusion simple (aller-retour), (3) diffusion multiple d'ordre 3, (4) diffusion multiple d'ordre 4 (d'après Muñoz (2003)).*

n =2, l =0 et 1, et $j = l \pm 1/2$ (soit $2s_{1/2}$,$2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$). Les discontinuités K, L, M, etc. d'un élément donné correspondent à des domaines d'énergie bien différents. Par ailleurs, le potentiel d'ionisation d'un électron de cœur varie avec le numéro atomique Z de l'atome excité et varie également de quelques électron-volts en fonction de sa charge électrique. L'énergie du seuil d'absorption du spectre XANES renseigne donc sur le dégré d'oxydoréduction au sein du matériau sondé.

Dans la région du spectre XANES située juste après le seuil, l'énergie du photon incident est légèrement supérieure à l'énergie d'ionisation E_0 et des transitions électroniques vers des états du continuum apparaissent. Un photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen important. Il va ainsi subir des diffusions multiples avec les atomes environnants. Cette région du spectre est donc particulièrement sensible à l'environnement atomique de moyenne distance (de 3 à 15 Å). Les oscillations présentes dans cette région du spectre sont essentiellement dues à des phénomènes d'interférences en "diffusion simple" couplés à des phénomènes de "diffusions multiples". Les phénomènes d'interférences en diffusion simple se produisent entre l'onde émise associée à l'électron éjecté de son nuage électronique et l'onde correspondante directement rétrodiffusée par les atomes voisins. L'onde parcourt donc un aller-retour entre l'atome excité et les atomes voisins, on parle de chemin d'ordre 2. Les diffusions multiples correspondent à des interférences plus complexes de l'onde et mettent en jeu des chemins d'ordre 3, 4, 5, etc. (Figure 1.3). La région après-seuil du spectre XANES est donc très complexe mais extrêmement sensible à l'environnement atomique local autour de l'atome excité. Elle fournit donc une signature spectrale particulièrement fine qui permet, grâce à une base suffisante de spectres XANES enregistrés pour des composés de références connus, d'identifier des phases structurales.

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) Le spectre EXAFS correspond à la région du spectre XAFS située entre quelques dizaines d'électron-volts et environ 1000 eV après le seuil d'absorption (Figure 1.2). A cette énergie, l'électron est éjecté avec une énergie cinétique importante. Le photoélectron est alors essentillement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. Cette zone du spectre nous fournit donc des informations sur les atomes voisins de notre élément absorbant. Cette partie du spectre n'a pas été exploitée dans les travaux présentés ici, qui vont se limiter à l'étude du pré-seuil et du seuil d'absorption.

1.2 Dispositifs expérimentaux

1.2.1 Sources de rayonnement synchrotron

La réalisation d'expériences de microscopie X nécessite l'utilisation d'une source de rayonnement particulièrement intense, générée à l'aide de dispositifs expérimentaux appelés synchrotrons. Les synchrotrons présentant des caractéristiques techniques les plus optimisées et dits de troisième génération sont composés de différentes parties :

- Le *pré-injecteur* : à partir d'un tube cathodique, il génère un faisceau de positrons ou d'électrons accélérés linéairement. Le faisceau atteint une énergie pouvant atteindre 450 MeV avant d'être injecté dans le "booster".
- Le *booster* : anneau de stockage de quelques centaines de mètres de circonférence, il accélère le faisceau jusqu'à ce qu'il atteigne une énergie de quelques GeV (6 GeV à l'ESRF, 2,75 Gev à SOLEIL). Le faisceau est alors injecté dans l'anneau de stockage.
- *L'anneau de stockage* : mesurant environ un kilomètre de circonférence, il permet de maintenir l'énergie du faisceau pendant plusieurs heures. Il comprend plusieurs centaines d'aimants de courbures permettant de diriger et de focaliser le faisceau.
- Les *lignes de lumière* : elles permettent la canalisation du rayonnement produit. Chaque ligne de lumière est caractérisée par sa *brillance*, traduisant à la fois l'intensité et la focalisation du faisceau. Diverses applications sont alors possibles, comme des expériences d'absorption, mais aussi de diffraction, d'imageries, etc...

1.2.2 Lignes de lumière utilisées

Mes expériences de spectrocopie d'absorption des rayons X et de micro-fluorescence X ont été effectuées sur les lignes de lumière **ID21** et **ID22** de l'**ESRF**. La ligne ID21 fournit un faisceau de l'ordre du micron à différentes énergies (inférieures à 7 keV) avec un flux pouvant aller jusqu'à 10^9 ph.s^{-1} au seuil du fer. Le SXM (Scanning X-ray Microprobe) d'ID21 (Figure 1.4), conçu pour offrir une gamme spectrale relativement

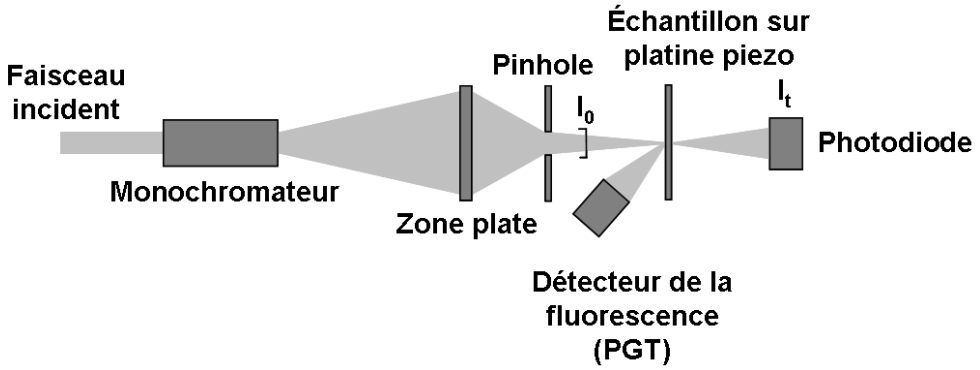


Figure 1.4 – *Schéma optique de la ligne ID21 de l'ESRF.*

large (de 2 à 7.5 keV), utilise des zones plates de Fresnel comme système de focalisation et génère un faisceau d'analyse inférieur au micron. L'échantillon peut être scanné en combinant une platine piezo et une platine mécanique qui permettent de cartographier une surface de $10\times10\,\mathrm{mm}^2$, ou $100\times100\,\mu\mathrm{m}^2$ en utilisant uniquement la platine piezo. L'intensité du faisceau est mesurée très précisement avant (I_0) et après l'échantillon (I_t) par deux photodiodes silicium, l'une en mode fluorescence, l'autre en mode transmission. Un détecteur en Germanium (Princeton Gamme-Tech) monté dans le plan horizontal, à 45° par rapport au faisceau, est utilisé pour collecter les photons de fluorescence émis par l'échantillon après irradiation par le faisceau. Cette géométrie permet de réduire la contribution des diffusions de Compton et de Rayleigh. A condition que l'échantillon soit suffisament mince, une photodiode silicium placée derrière l'échantillon peut mesurer le signal transmis. Pour les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer, un monochromateur double cristal Si(200) a été utilisé, donnant une résolution en énergie de 0.25 eV. L'énergie du monochromateur a été calibrée à l'aide d'une feuille de fer d'une très grande pureté (>99.99%, premier point d'inflexion du seuil K du fer à 7112 eV).

La ligne ID22 (Figure 1.5) est conçue pour travailler à plus haute énergie, entre 6.5 et 18 keV, avec un flux pouvant atteindre $10^{12}\mathrm{ph.s}^{-1}$. Le faisceau est rendu monochromatique à l'aide d'un double cristal Si(111) et est focalisé par une optique de type Kirkpatrick-Baez (K-B) générant un faisceau de $3.5\times1.5\mu m^2$. Un détecteur 13 éléments Gresham Si(Li) placé dans le plan horizontal à 90°par rapport à la direction du faisceau permet de détecter la fluorescence. L'intensité du faisceau est mesurée avant (I_0) et après (I_t) l'échantillon par deux PIN diodes[1]. L'échantillon est placé sur une platine XYZ pilotée par des moteurs pas à pas qui permettent un positionnement et un balayage de 25 mm à une résolution de 100 nm. Une caméra CCD Photonics Science permet des mesures de diffraction X (XRD pour *X-ray Diffraction*).

[1]Une PIN (*Positive Intrinsic Negative*) diode est une diode constituée d'une zone non-dopée, intercallée entre deux zones dopées P et N.

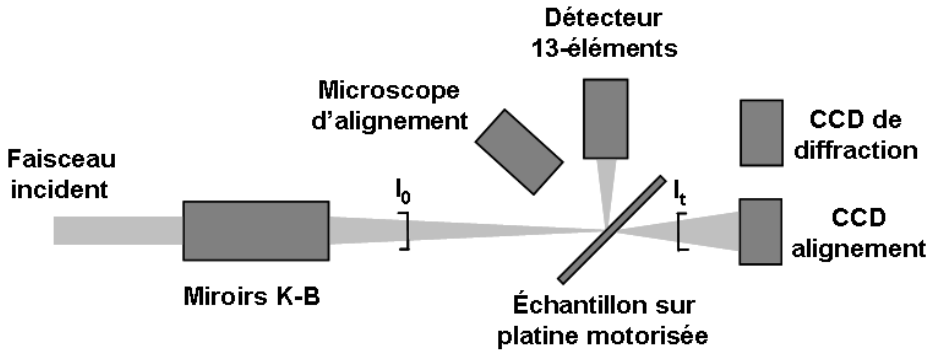


Figure 1.5 – *Schéma optique de la ligne ID22 de l'ESRF.*

1.3 Traitements des données

1.3.1 Cartographies de microfluorescence X

Pour chaque échantillon analysé, une image hyperspectrale est obtenue, on dispose ainsi d'un spectre de fluorescence complet pour chaque pixel de l'image. A l'aide d'ARTEMIS[2], logiciel développé par l'ESRF pour le traitement d'images hyperspectrales, on peut obtenir une carte 2D de la répartition de chaque élément dans l'échantillon. Un exemple est donné Figure 1.6, qui présente une image optique d'un échantillon de l'expérience ODCE (Cf section 2.3, partie I) et la répartition du fer dans celui-ci.

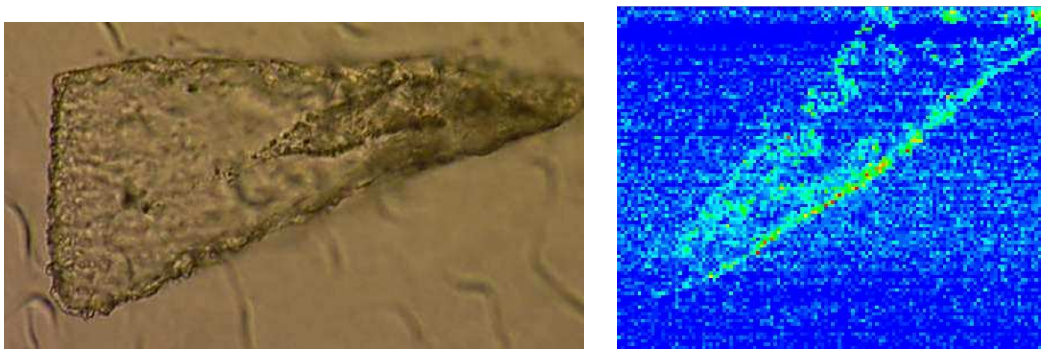


Figure 1.6 – *Echantillon LC01B2 (expérience ODCE) : (a) Photo de l'échantillon prise au microscope optique (b) Carte de l'intensité de la bande de fluorescence K_α du fer sur laquelle on reconnait la trace d'entrée.*

La microfluorescence X a été utilisée pour déterminer les abondances élémentaires des échantillons Stardust. Pour de plus amples détails sur le calcul de ces abondances se reporter section 2.2, partie III.

[2] ftp ://ftp.esrf.fr/pub/bliss/Artemis1.1bSetup.exe

1.3.2 Analyse du seuil et du pré-seuil des spectres Fe-XANES

Normalisation des spectres Avant de pouvoir extraire l'information des pré-seuils, il est nécessaire de normaliser les spectres XANES (Wilke *et al.*, 2001; Berry *et al.*, 2003). Cette normalisation se fait en deux temps. La partie avant-seuil est modélisée par une fonction linéaire ou polynomiale du second degré à l'aide du logiciel XOP[3] (Sánchez del Rio et Dejus, 2004). Cette fonction est alors soustraite de façon à amener la partie basse énergie du spectre à zéro et à redresser horizontalement le spectre. Le spectre est ensuite normalisé en le divisant par la valeur du saut d'absorption (Figure 1.7).

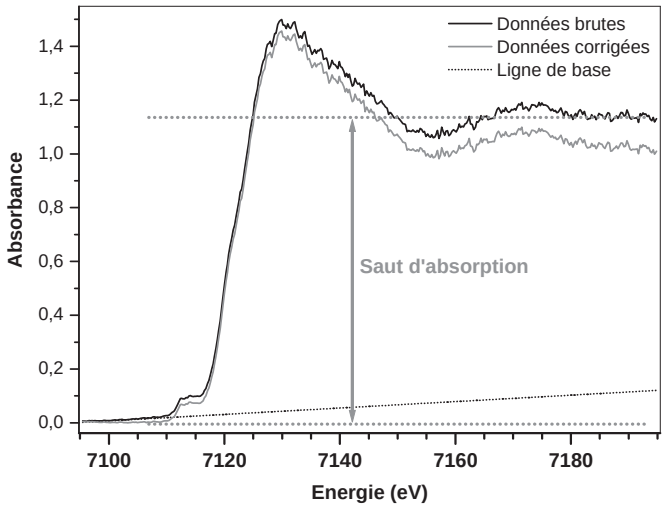


Figure 1.7 – *Normalisation d'un spectre XANES.*

Energie du pré-seuil et du seuil d'absorption Les énergies du seuil d'absorption et du pré-seuil sont déterminées à partir des spectres normalisés. Le seuil correspond au point d'inflexion lors de l'augmentation de l'absorption. L'énergie du seuil est donc l'abscisse du maximum de la dérivée première du spectre d'absorption (ou l'énergie pour laquelle la derivée seconde s'annule) (Figure 1.8). Pour déterminer l'énergie du pré-seuil, on soustrait la contribution du seuil en le modélisant par une fonction cubique pour qu'elle s'ajuste aux données quelques eV avant et après le pré-seuil (Figure 1.9). Le pré-seuil est ensuite déconvolué en deux gaussiennes (Figure 1.9) dont on détermine les hauteurs (h_1 et h_2) et centres respectifs (E_1 et E_2). L'énergie du pré-seuil est calculée en effectuant la moyenne des centres de chaque gaussienne pondérés par leur hauteur :

$$E_{pré-seuil} = \frac{E_1 \cdot h_1 + E_2 \cdot h_2}{h_1 + h_2} \tag{1.1}$$

[3]http ://www.esrf.eu/computing/scientific/xop2.1/

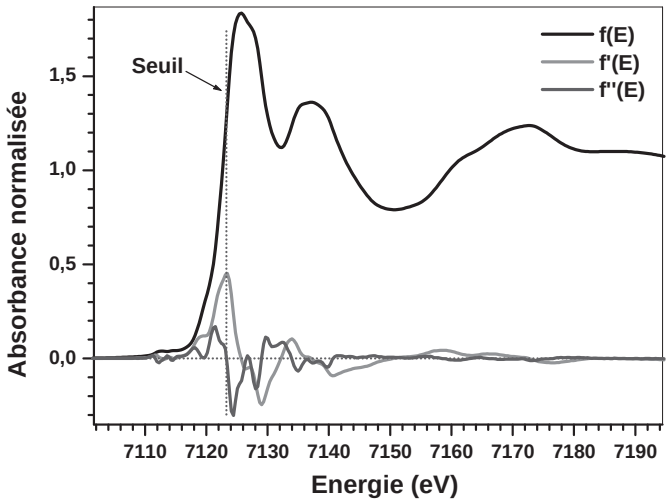


Figure 1.8 – *Détermination de l'énergie du seuil d'absorption. Ce graphique présente en noir le spectre XANES, en gris clair sa dérivée première et en gris foncé sa dérivée seconde. L'énergie du seuil d'absorption correspond à l'abscisse du point d'inflexion du saut d'absorption. Cette énergie est donc déterminée en prenant l'abscisse du maximum de la derivée première (ou zéro de la dérivée seconde).*

Les énergies du seuil et du pré-seuil sont alors comparées aux énergies de référence pour les composés ferreux et ferriques (Tableau 1.2).

Etat d'oxydation	Fe^0	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Seuil d'absorption	7112 eV	∼7119 eV	∼7123 eV
Pré-seuil	-	7112.1 eV	7113.5 eV

Tableau 1.2 – *Energies de références des seuils et des pré-seuils des spectres Fe-XANES pour les composés métalliques, ferreux et ferriques (Wilke* et al.*, 2001).*

Précision de la mesure Lorsque l'on fait une analyse de spectres XANES basée sur la position en énergie du pré-pic, il est nécessaire de s'assurer que l'on a une précision suffisante sur la mesure de ce paramètre pour pouvoir conclure quant à d'éventuelles variations dues à un changement d'état d'oxydation de l'atome excité. Les pré-pics du fer Fe^{2+} et Fe^{3+} ne sont en effet séparés que de 1.4 eV (Wilke *et al.*, 2001). Il existe en fait deux sortes d'erreurs susceptibles d'affecter la précision de nos mesures : des erreurs statistiques et des erreurs systématiques.

Il est avant tout nécessaire de rappeler comment est "construit" le spectre XANES au seuil du fer (Figure 1.10). Les spectres XANES sont ici obtenus en mode fluo-

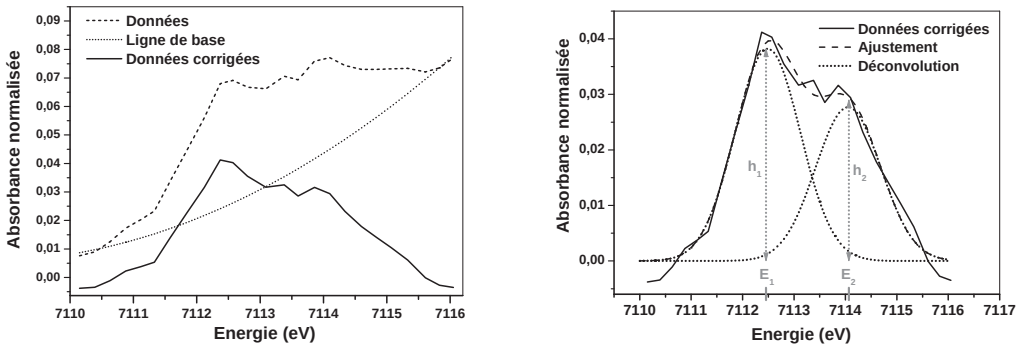


Figure 1.9 – *A gauche : La contribution du seuil d'absorption est soustraite du pré-seuil en la modélisant par une fonction cubique pour qu'elle s'ajuste aux données quelques eV avant et après le pré-seuil. A droite : Déconvolution du pré-seuil en deux gaussiennes.*

rescence, en faisant varier l'énergie incidente de 7100 à 7280 eV, autour de l'énergie du seuil du fer (7125 eV). Pour chaque pas en énergie, un spectre de fluorescence est enregistré et l'absorption du spectre XANES est obtenue en sommant tous les coups enregistrés dans les canaux du détecteur encadrant la bande K_α du fer. La définition de ces canaux correspond à ce qui est appelé la ROI (*Region Of Interest*) du fer. Lorsque l'énergie du faisceau incident est inférieure à l'énergie du seuil d'absorption, elle n'est pas suffisante pour pouvoir faire passer des électrons du cœur vers les orbitales vacantes, la raie de fluorescence K_α n'est donc pas observée et le spectre XANES est à zéro. Lorsque l'énergie du faisceau est proche de l'énergie du seuil d'absorption ou supérieure, des électrons du cœur sont éjectés vers les premières orbitales vacantes ou vers le continuum et la raie K_α est alors observée.

Une première source d'erreur (statistique) vient donc de l'approximation de la bande K_α, qui a un profil gaussien, avec un histogramme (somme du nombre de coups enregistrés dans chaque canal). Pour 4 spectres XANES différents, j'ai donc évalué l'erreur commise en approximant la gaussienne à un histogramme pour 5 énergies différentes. En moyenne, l'erreur faite sur le calcul de la surface est de 5%.

Une erreur (systématique) peut également être introduite par une mauvaise définition de la ROI. Il faut bien veiller à ce que la région ne soit pas trop large (surestimation de la fluorescence) ni trop étroite (sous-estimation de la fluorescence).

Une deuxième source d'erreur systématique vient du fait que la raie de fluorescence K_β du manganèse (Mn) a une énergie qui est comprise dans la ROI du fer (6.49 keV) et contribue donc à sur-estimer la fluorescence due au fer. Sachant que la raie de fluorescence K_α de Mn a une énergie de 5.90 keV et une intensité 7.46 fois supérieure à celle de la raie K_β, il est possible d'estimer quelle est l'erreur introduite dans l'estimation de l'aire de la bande K_α du fer à partir de l'aire de la bande K_α de Mn. La valeur de l'absorbance est ainsi systèmatiquement surestimée de $\sim$1.5%.

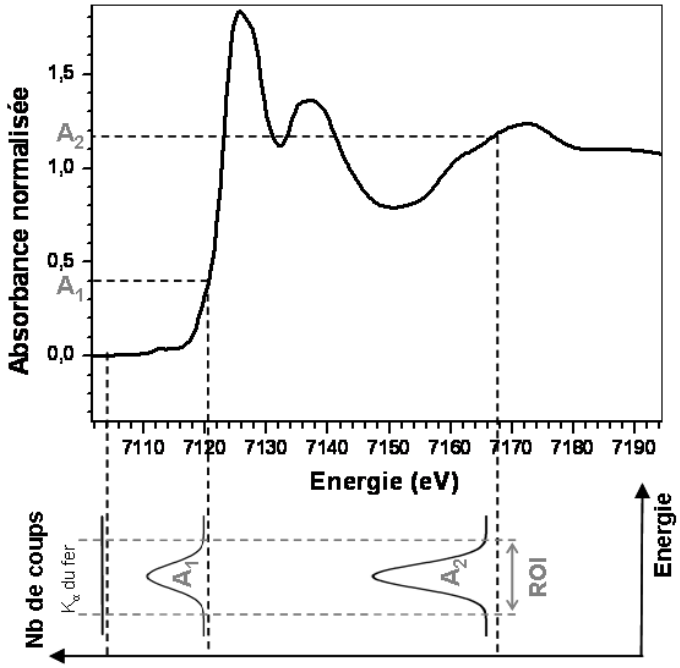


Figure 1.10 – *Spectre XANES au seuil K du fer.*

Nous obtenons donc pour l'incertitude sur l'absorbance :

$$\delta A = A(1 - 0.015) \times 0.05 \tag{1.2}$$

$$soit \, \frac{\delta A}{A} \simeq 4.9\% \tag{1.3}$$

Intéressons nous maintenant à l'incertitude sur l'énergie. Une première source d'erreur (statistique) vient du positionnement des moteurs qui déplacent le monochromateur afin de faire varier l'énergie. Les pas du moteur ne sont en fait pas tous égaux mais cette erreur est directement répercutée sur la valeur de l'énergie et les points du spectre ne sont pas non plus à intervalles d'énergie constants. La précision est donc liée à la précision du positionnement des moteurs et l'énergie est connue à 0.0001 eV près. Une seconde source d'erreur est introduite par notre traitement des données, lors de la soustraction de la ligne de base en vue de redresser le spectre. L'intervalle d'énergie choisi pour ajuster la partie basse énergie à une droite introduit une erreur sur la détermination de l'énergie du centroïde du pré-pic et du seuil d'absorption de 0.05 eV. C'est donc cette erreur qui domine l'incertitude que l'on a sur l'énergie et nous constatons que cette incertitude est suffisamment faible pour que l'écart de 1.4 eV qui sépare les pré-pics de Fe^{2+} et Fe^{3+} soit significatif.

Chapitre 2

Microspectroscopie IR à Transformée de Fourier

Sommaire

2.1 Principe **59**
2.2 Dispositif expérimental **61**
2.3 Méthode d'analyse **62**

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR, Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La microspectroscopie IR fournit en particulier des informations sur la minéralogie (notamment des silicates), l'état physique de l'eau (H_2O, OH lié et/ou libre) et la composante organique de la phase carbonée, et ce sur des échantillons de très petite taille comme les IDPs (Raynal *et al.*, 2000). Cette technique permet par ailleurs une comparaison directe avec les données astronomiques sur la matière solide, surtout disponible dans le domaine IR.

2.1 Principe

Lorsque la longueur d'onde λ du faisceau lumineux incident est voisine de la longueur d'onde de vibration de la molécule, cette dernière va absorber de manière résonante le rayonnement et l'intensité transmise va diminuer. Les longueurs d'onde auxquelles les molécules vont vibrer correspondent au domaine IR, compris entre 0.8 et 1000 μm (i.e. nombre d'onde $\nu = 1/\lambda$ compris entre 12500 et 10 cm^{-1})[1]. D'après

[1]Les spectroscopistes ont pour habitude d'utiliser comme unité le cm^{-1}, contrairement aux astrophysiciens qui préfèrent adopter le μm. $\nu[cm^{-1}] = \dfrac{10000}{\lambda[\mu m]}$

la loi de Planck :

$$E = h\nu,\ avec\ h = 6,62.10^{-34} J.s \tag{2.1}$$

Les énergies mises en jeu varient donc de 1,5 à 1,2.10^{-3} eV. Elles vont permettre d'activer les mouvements de vibration, mais aussi de rotation des molécules. Dans la région de l'IR moyen (4000 à 400 cm^{-1} soit 2,5 à 25 μm de longueur d'onde), on détecte les transitions vibrationnelles fondamentales des molécules ou, dans un solide, les groupements chimiques fonctionnels (CH_2, CH_3, C=O par exemple). Dans l'IR proche (12500 à 4000 cm^{-1}) on peut observer les bandes harmoniques ($2\nu_m$, $3\nu_m$) ou de combinaison moléculaire, généralement très faibles et, pour les minéraux des bandes électroniques (une transition électronique de Fe^{2+} ou Fe^{3+} par exemple). Finalement, l'IR lointain correspond, pour un solide, à un accès à des vibrations moléculaires de pliage mettant en jeu des atomes lourds contenus dans les minéraux (Fe, Mg, S) et surtout peut aider à mieux comprendre certains aspects structuraux des solides observés (mode de vibration collective, phonon). Enfin à plus basse énergie encore, les transitions de rotation moléculaire, non mises en jeu dans un solide, interviennent.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en IR grâce à la Théorie des Groupes. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes, donc de la force de rappel entre les atomes et de leur masse si l'on considère un mode d'élongation (C-H), la fréquence des oscillations étant proportionnelle à la racine carrée de la masse réduite des deux atomes[2]. A un matériau de composition chimique et de structure données va donc correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement IR et mesure les fréquences auxquelles le matériau absorbe et les intensités de ces absorptions. Le schéma d'un spectromètre à Transformée de Fourier est donné Figure 2.1. Le faisceau IR provenant de la source est envoyé sur une séparatrice, la moitié du faisceau est alors dirigée sur un miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur un miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructrives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. L'interféromètre de Michelson va donc moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau modulé est alors envoyé vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparait comme un interférogramme, i.e. une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Il est converti en un spectre par Transformée de Fourier.

[2] $\nu \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}}$ avec $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ est la masse réduite des deux atomes A et B mis en jeu dans la liaison.

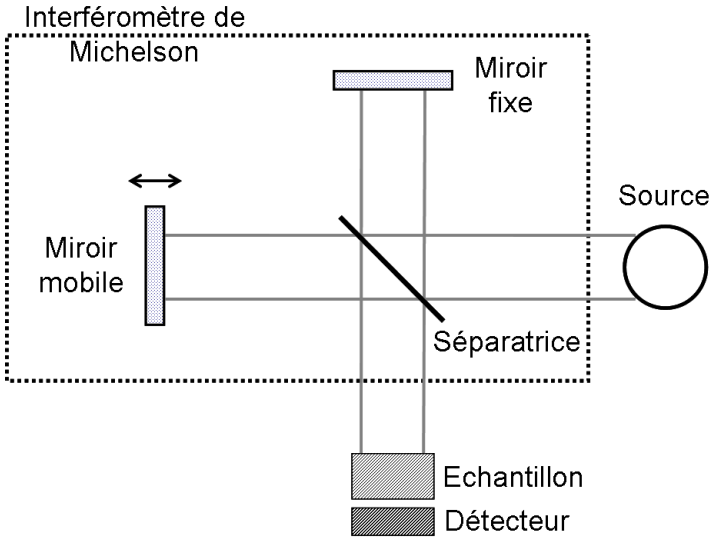


Figure 2.1 – *Schéma d'un spectromètre à Transformée de Fourier.*

2.2 Dispositif expérimental

La microspectroscopie IR a été réalisée à l'Institut d'Astrophysique Spatiale à l'aide d'un microspectromètre Nicolet (Figure 2.2). Elle permet, en couplant un microscope IR à un spectromètre à Transformée de Fourier, de tirer partie des capacités de la spectroscopie IR pour l'étude d'échantillons de très petite taille ($\sim$5-100 μm). Le dispositif expérimental est constitué d'une optique de microscope NicPlan, un objectif 32x et un condenseur 10x, couplé à un spectromètre IR à Transformée de Fourier Magma 860 FT-IR, possèdant une source interne de type corps noir (*Globar*), et équipé d'une séparatrice en KBr lui permettant de travailler de 4000 à 650 cm^{-1} (IR moyen). Le microscope, conçu pour être utilisé en mode transmission ou en mode réflexion, abrite un détecteur de type MCT (Mercure-Cadmium-Tellure) refroidi à l'azote liquide. Le domaine de longueur d'onde est malheureusement limité et ne permet pour l'instant pas de couvrir l'IR proche, en particulier pour la minéralogie du fer, ni l'IR lointain pour la minéralogie des silicates cristallins. Ce domaine de longueur d'onde, très peu accessible en microspectroscopie IR, le sera bientôt sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL, jusqu'à environ 50 μm .

Le système optique étant achromatique, la mise au point sur l'échantillon et l'alignement du système se font en lumière visible et restent valables pour l'IR. Le principe de fonctionnement en mode transmission du microscope est illustré Figure 2.3. Le faisceau de la source est focalisé sur l'échantillon à l'aide de l'objectif. Le diaphragme supérieur, placé juste avant l'objectif, permet de délimiter la zone à analyser sur l'échantillon. Après la traversée de celui-ci, le rayonnement est collecté par le condenseur puis envoyé vers le détecteur. Un second diaphragme permet de définir

Figure 2.2 – *Microscope IR (à gauche) couplé au spectromètre à Transformée de Fourier (à droite).*

approximativement de quelle région provient le rayonnement transmis effectivement collecté. La taille du diaphragme supérieur est choisie de manière à éclairer tout l'échantillon, en veillant à ne pas obtenir une fenêtre d'analyse trop petite. En effet des études précédentes (Raynal, 2003) ont montré que, lorsque l'on utilise la source interne, une ouverture trop petite diminue fortement le rapport signal sur bruit. Avec cet instrument, nous disposons ainsi d'une résolution spatiale de 12x12 μm^2. En mode réflexion la partie située sous le plan de l'échantillon n'est plus utilisée. Un système de miroirs vient diviser l'objectif en deux parties. Une partie sert à focaliser le faisceau incident sur l'échantillon. L'autre partie sert à collecter le faisceau réfléchi qui est ensuite dirigé vers le détecteur.

Lorsque l'on fait une acquisition sur l'échantillon que l'on souhaite analyser, on enregistre également la contribution du substrat, de l'air traversé par le faisceau IR et des éventuelles pollutions présentes sur les miroirs. Pour s'en affranchir, il est nécessaire d'effectuer, pour chaque mesure, ce qu'on appelle une *référence* (un blanc), qui consiste à lancer une acquisition en se plaçant sur le substrat. La division du spectre de l'échantillon par la référence permet de s'affranchir de la fonction de transfert propre au spectromètre et de n'enregistrer que le spectre d'absorption propre à l'échantillon.

2.3 Méthode d'analyse

Les informations que l'on peut tirer des spectres sont de deux ordres :

Informations qualitatives Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Bien qu'à chaque fonction corresponde un intervalle de vibration relativement

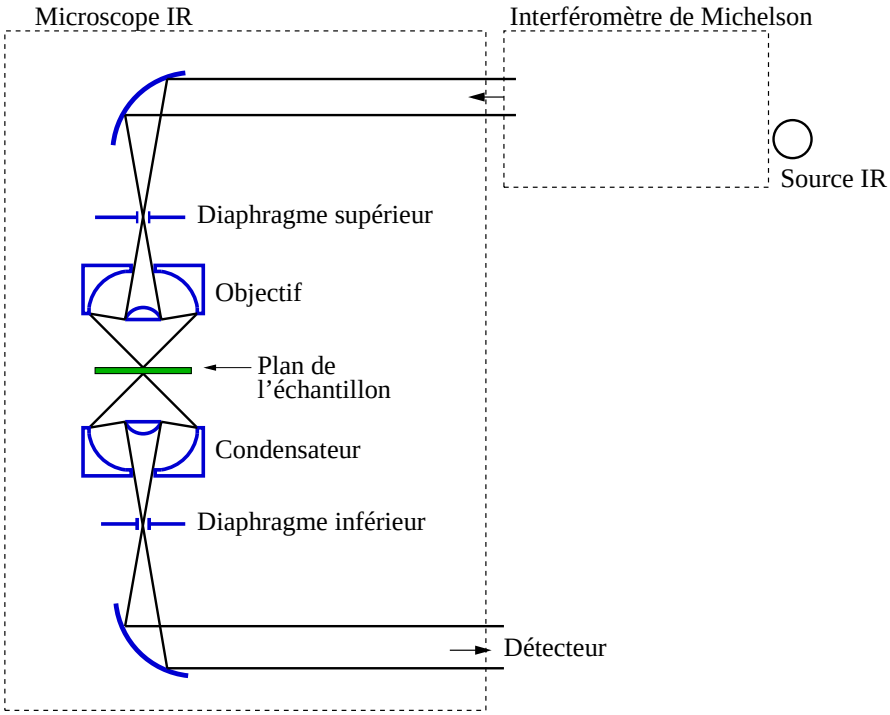


Figure 2.3 – *Principe de fonctionnement du microscope IR en mode transmission.*

étroit, des interférences ou des perturbations dues à l'électronégativité des groupes ou atomes voisins ou à la géométrie de la molécule, peuvent faire varier les caractéristiques des bandes. Une fonction a parfois plus d'une bande d'absorption caractéristique et plusieurs fonctions peuvent absorber dans la même région du spectre IR, ne peuvant donc être différenciées que par d'autres bandes caractéristiques présentes dans d'autres régions du spectre pour lesquelles il n'y a pas de recouvrement. Les bandes d'absorption sont dues soit aux vibrations des groupes fonctionnels (ex. C=O, C=C, C≡N, -CH_2-, -CH_3) soit aux vibrations du squelette de la molécule (ex. C-C-C-C). Il existe différents modes de vibration : les vibrations d'élongation (*stretching*), impliquant une variation de la longueur de la liaison, et des vibrations de déformation (*bending*), impliquant une variation de l'angle de la liaison. Chacun de ces modes peut par ailleurs être symétrique ou asymétrique. Pour illustrer cela, les modes de vibrations du groupement méthylène CH_2 sont donnés Figure 2.4. N'importe quel atome, lié à deux autres atomes, va subir des modes de vibrations comparables (ex. NH_2, NO_2). Les bandes de vibration dues à l'élongation des liaisons vont apparaitre à plus haute fréquence que les bandes dues aux déformations pour un groupement donné. L'étirement des liaisons requiert en effet plus d'énergie que leur déformation.

Composé	**Vibrations caractéristiques**	**Fréquence (cm^{-1})**
Alcane	CH_2, CH_3 stretching	2950-2850
	CH_2, CH_3 bending	1500-1400
Insaturé	CH_2, CH_3 stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	aromatique substitué (CH)	1900-1700
	aromatique bending	800-750
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	O-H bending	1410-1330
Cétone	C=O	1690-1680
Aldéhyde	**H-C**=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O stretching	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	O-H bending	950-900
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300
	NH bending	1650-1550
	C-N stretching	1350-1250
Amide	NH stretching	3350-3070
	C=O	1680-1630
	NH bending	1650-1515
	C-N stretching	1180-1040
Nitrile	C≡N	2250
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S stretching	740-690
	SO_2	1380-1300

Tableau 2.1 – *Fréquences de vibration des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.*

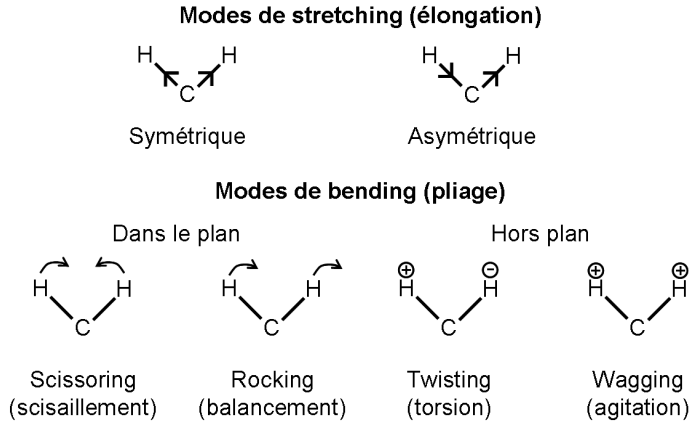


Figure 2.4 – *Modes de vibration du groupement méthylène CH_2.*

Le Tableau 2.1 présente les bandes de vibration caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques. Les signatures des minéraux présents dans les échantillons se trouvent essentiellement vers $10\,\mu$m ($1000\,\mathrm{cm}^{-1}$), dans cette gamme de longueurs d'onde et correspondent au mode d'élongation de Si-O. Les échantillons analysés dans le cadre de ma thèse contiennent généralement un mélange de différents minéraux, présents sous formes amorphe et cristalline. On trouve ainsi souvent dans la région à $10\,\mu$m une bande large (silicates amorphes) sur laquelle se superposent des bandes plus étroites (silicates cristallins). La superposition de ces différentes signatures rend l'interprétation de la bande à $10\,\mu$m difficile. Le Tableau 2.2 présente l'identification des trois classes IR d'IDPs (olivine, pyroxène

Classe IR	Sandford et Walker (1985)	Bradley *et al.* (1992)
Olivine	840	893-885
	885	930
	990	991
Pyroxène	1064-1075	1064-1099
	925	930-953
	1010	
Silicate à feuillets	1020	1031
	3333	
	1667	

Tableau 2.2 – *Identification des trois classes IR d'IDPs d'après Sandford et Walker (1985) et Bradley* et al. *(1992).(Nombre d'onde en cm^{-1}.)*

et silicate à feuillets) (Cf section 2.4.2, partie I) d'après les travaux de Sandford et Walker (1985) et Bradley *et al.* (1992).

Informations quantitatives L'intensité de l'absorption à une longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal on peut, si on connaît l'épaisseur de l'échantillon, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou, si on a une composition constante, avoir une idée de l'épaisseur des échantillons les uns par rapport aux autres. L'épaisseur de nos échantillons n'étant pas connue, une analyse quantitative des spectres n'est jamais possible. Il est en revanche possible de comparer les proportions de deux groupements chimiques différents au sein du même échantillon, en corrigeant du rapport des forces de bande.

Chapitre 3

Développement technique pour la microspectroscopie IR

Sommaire

3.1	**Description de la cellule à compression**	**67**
3.2	**Tests sur des grains de la météorite d'Orgueil**	**68**
3.3	**Influence de la pression**	**70**
3.4	**Conclusions**	**72**

Lorsque l'on étudie en microspectroscopie IR des objets de quelques microns, la dimension de l'échantillon se trouve être comparable à la longueur d'onde incidente. Ceci engendre des processus de diffusion complexes susceptibles d'altérer l'information spectrale (Bohren et Huffman, 1983). Des études précédemment menées (Raynal, 2003) ont montré que pour s'affranchir de ce phénomène, il est nécessaire d'écraser les grains de manière à obtenir un matériau dont la texture est submicronique. Dans la continuation de ces travaux préliminaires j'ai donc mis en place un nouveau protocole d'écrasement des échantillons plus efficace, utilisant une cellule à fenêtres en diamant.

3.1 Description de la cellule à compression

La cellule *Diamond EX'Press*[1] est constituée de deux fenêtres en diamant synthétique de 2.1 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur (Figure 3.1). Les fenêtres sont fixées à l'aide de résine époxy sur deux supports percés en leur centre afin de permettre le passage du faisceau infrarouge. Elle supporte des températures comprises entre -190 et 100°C et la pression maximum pouvant être appliquée est de $\sim$10 kgf/mm^2, soit environ 0.1 GPa.

[1] Cellule à compression Eurolabo, modèle *P.N. STJ-0137E.*

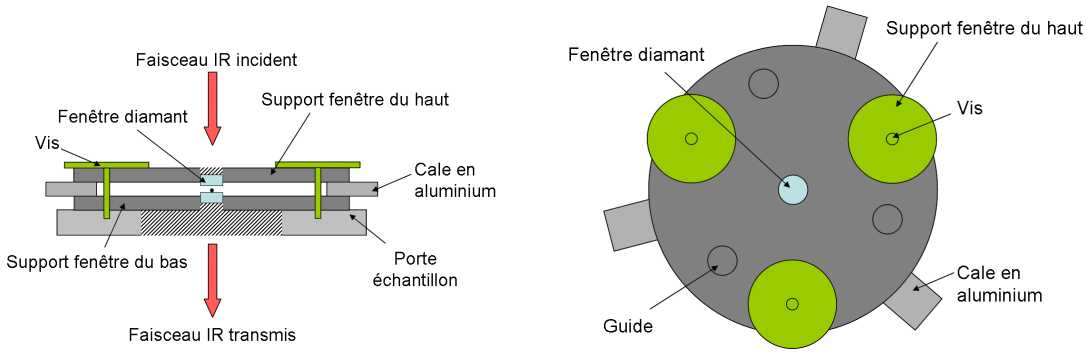


Figure 3.1 – *Schéma de la cellule à fenêtres en diamants.*

La préparation des échantillons se fait en salle blanche sous une binoculaire. Le grain que l'on souhaite écraser est placé au centre de la fenêtre inférieure. Trois cales sont ensuite placées avant d'installer la fenêtre supérieure. Les fenêtres dépassant de 150 μm de leur supports, les cales évitent que les diamants n'entrent en contact avant que les vis commencent à être serrées. Les cales sont en aluminium de manière à ce qu'elles soient suffisament élastiques pour ne pas empêcher l'écrasement du grain. Trois guides permettent de maintenir les fenêtres alignées pendant l'écrasement. Les vis sont serrées sucessivement d'un quart de tour afin de répartir les forces d'écrasement et que les faces des diamants restent bien parallèles. L'évolution de l'écrasement du grain peut être suivie en direct grâce à la binoculaire.

3.2 Tests sur des grains de la météorite d'Orgueil

Les tests de mise en place du protocole ont été effectués sur des grains de la météorite d'Orgueil (CI1). Afin de démontrer l'efficacité de la méthode, une série de spectres a été obtenue pour différentes étapes de l'écrasement. Les photos du grain à ces différentes étapes sont présentées Figure 3.2 et les spectres IR correspondants Figure 3.3. Lorsque la cellule est fermée sans que les vis soient serrées, on constate que le spectre est dominé par des interférences (spectre 01). L'oscillation observée dans le spectre est en fait la résultante de deux phénomènes d'interférence qui ne se compensent pas : celui qui a lieu dans la couche d'air entre les deux fenêtres (lorsque l'on fait le spectre de référence) et celui qui a lieu dans le grain entre les deux fenêtres (lorsqu'on se place sur l'échantillon). La période de ces interférences $\Delta\nu$ est liée à la distance e séparant les deux fenêtres par l'équation (3.1) :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2ne} \tag{3.1}$$

$$avec \begin{cases} n : \text{ indice du matériau entre les deux fenêtres} \\ e : \text{ distance séparant les fenêtres} \\ \Delta\nu : \text{ période des interférences} \end{cases}$$

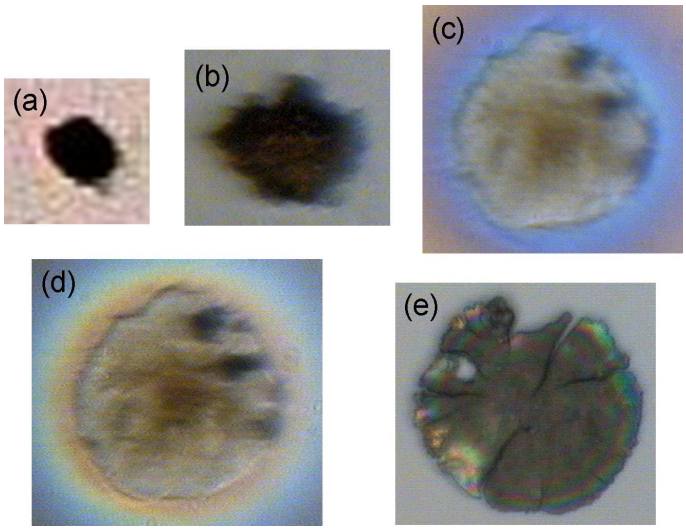


Figure 3.2 – *Image optique d'un grain de la météorite d'Orgueil au cours de l'écrasement. (a) Grain avant écrasement (∼20µm). (b) Début de l'écrasement du grain (spectre 02). (c) Apparition des franges d'interférence sur la photo (spectre 03). (d) Cellule serrée à son maximum (spectre 04). (e) Grain écrasé une fois la cellule ouverte (spectre 05). Toutes les photos sont à la même échelle.*

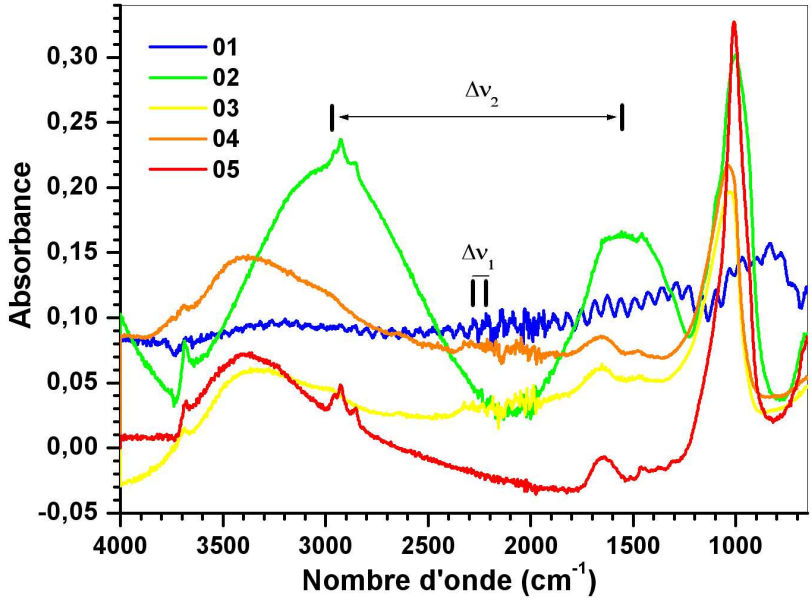


Figure 3.3 – *Spectres de l'écrasement d'un grain de la météorite d'Orgueil obtenus par µ-FTIR (128 scans, résolution de 4 cm^{-1}, diaphragmme de 40×40 μm^2). Spectres de l'écrasement progressif du grain (spectres 01 à 04) et spectre du grain une fois la cellule ouverte (spectre 05).*

La période des interférences va donc augmenter ($\Delta\nu_2 > \Delta\nu_1$) au fur et à mesure de l'écrasement (spectre 02) pour finir par quasiment disparaître (spectres 03 et 04), la période devenant supérieure à la gamme du spectre. Le spectre 05 a été obtenu, une fois la cellule ouverte, sur le grain écrasé dont la totalité est restée sur la fenêtre de diamant supérieure.

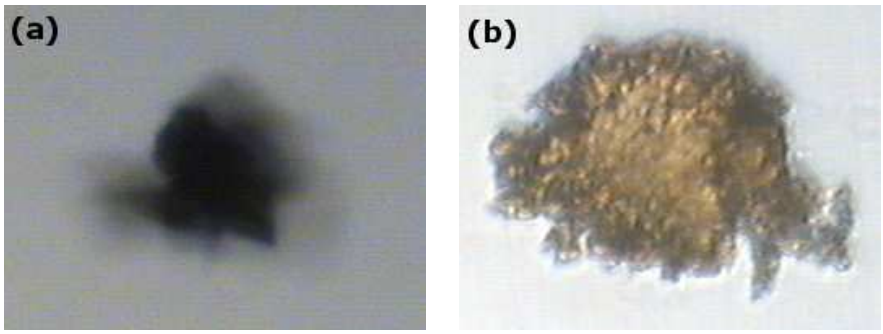


Figure 3.4 – *Images optiques d'un grain de la météorite d'Orgueil. (a) Grain avant écrasement (∼30×30μm^2). (b) Grain après écrasement (∼35×49μm^2).*

Un deuxième exemple d'écrasement est donné Figures 3.4 et 3.5. Le grain d'Orgueil mesure initialement $\sim 30\times 30\,\mu m^2$ et mesure $\sim 35\times 49\,\mu m^2$ après écrasement. Les spectres avant et après écrasement sont comparés Figure 3.5(a). Nous constatons ici trés nettement ici l'effet de l'écrasement sur le spectre IR, et notamment l'apparition des bandes à 3.4 et 10 μm, totalement absentes du spectre IR initial.

Lorsque les vis sont serrées à leur maximum, on observe un décalage en énergie des bandes de stretching symétriques et anti-symétriques de CH_2 et CH_3. Ce phénomène, lié à l'application de hautes pressions, est observé sur des polymères dans des enclumes à diamants mais a priori pour des pressions d'au moins un ordre de grandeur supérieur aux pressions appliquées ici. Bien que ne disposant pas de moyen de mesurer la pression exercée, les caractéristiques de la cellule indiquent que le système ne peut supporter plus de 1000 bars de pression. La présence de minéraux très durs dans le grain pourrait localement jouer le rôle de mini-enclume, modifiant ainsi les énergies de vibration de certaines liaisons. Il s'avère donc que durant l'écrasement, le grain peut subir une pression très élevée. Pour cela, des tests permettant d'évaluer l'influence de la pression sur l'allure des spectres ont été mis au point.

3.3 Influence de la pression

Des tests de l'influence de la pression sur l'énergie et la largueur des bandes du spectre IR ont été effectués sur un film de polyéthylène de 10 μm d'épaisseur. Tous les spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales avec une fenêtre d'analyse du faisceau IR de $22\times 22\,\mu m^2$ et une résolution de $4\,cm^{-1}$. Nous avons constaté lors des tests effectués sur le grain d'Orgueil que la pression influence principalement la bande des aliphatiques. Les Figures 3.6(a) et (b) présentent les spectres

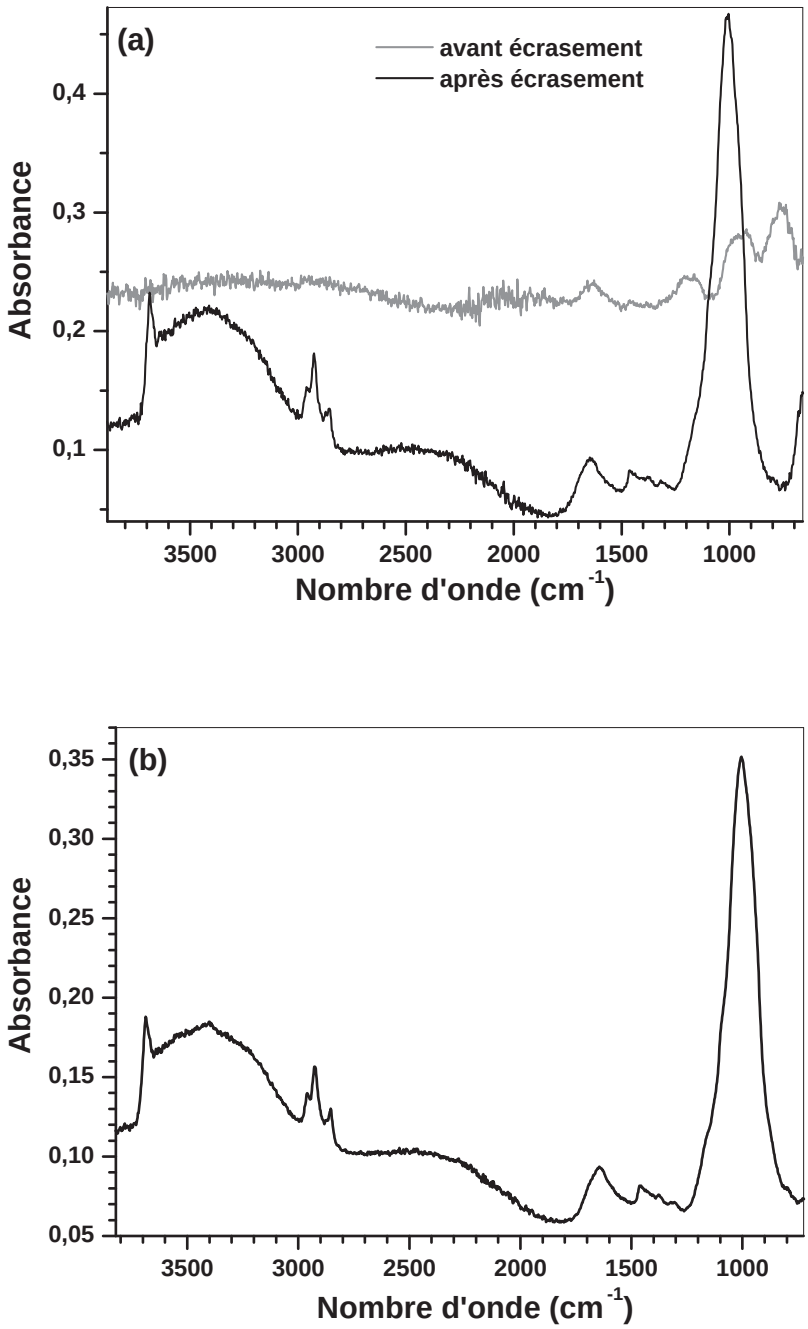


Figure 3.5 – *Spectres μ-FTIR d'un grain de la météorite d'Orgueil obtenus par μ-FTIR. (a) Comparaison des spectres avant et après écrasement (256 scans, résolution $4cm^{-1}$, fenêtre de 30×30μm). On note que le niveau d'absorbance avant écrasement est élevé mais qu'aucune raie intense n'est présente, le grain est optiquement épais et diffuse le pinceau IR. Le contraste est nettement amélioré après écrasement. (b) Spectre IR du grain écrasé, moyenne de 5 spectres des 256 scans à une résolution de $4cm^{-1}$.*

obtenus pour la bande à 3.4 μm (2940 cm^{-1}) pendant le serrage et le déserrage de la cellule à compression respectivement. Les spectres avant et après écrasement sont comparés Figure 3.6(c).

Le spectre 01 est obtenu lorsque la cellule est ouverte. L'écrasement commence à partir du spectre 02. Sur les spectres 01 à 03, la bande à 2922 cm^{-1} est saturée et son intensité ne peut donc pas être comparée à celle de la bande à 2850 cm^{-1}. Lorsque l'écrasement continue, le film s'amincissant, la colonne de densité diminue et pour le spectre 04, la bande n'est plus saturée. Le spectre 06 est obtenu au maximum de la pression. Du spectre 07 au spectre 10, la cellule est progressivement désserrée. Le spectre 11 est obtenu après avoir ré-ouvert la cellule. Lorsque l'écrasement commence, on constate une diminution de l'aire de la bande liée à diminution de la colonne de densité (spectres 02 à 04). Lorsque la pression continue d'augmenter, on observe un élargissement de la bande à 3.4 μm et un décalage d'environ 31 cm^{-1} comparable à ce qui a été observé pour le grain d'Orgueil. D'après les travaux de Emmons *et al.* (2007) sur du Poly(Méthyl Methacrylate), ce décalage correspondrait à une pression d'environ 5 GPa (Figure 3.7).

Lorsque qu'on relâche la pression, le décalage a lieu dans le sens opposé et la bande retrouve sa structure originale. Si on compare les spectres avant et après écrasement, on constate que l'allure de la bande à 3.4 μm a gardé la même forme, un décalage de $\sim$4 cm^{-1} est néanmoins observé pour la bande à 2922 cm^{-1} et une baisse de l'intensité de celle-ci par rapport à la bande à 2850 cm^{-1}.

La Figure 3.8 compare la bande à 3.4 μm du grain d'Orgueil au tout début de l'écrasement (spectre 02), quand la pression est maximum (spectre 04) et lorsque la cellule est ouverte (spectre 05). Sur le spectre 04 la bande s'est tellement élargie qu'elle n'est plus visible. En revanche la bande à 3.4 μm après écrasement est rigoureusement identique à celle du spectre obtenu en tout début d'écrasement, lorsque la pression est encore trop faible pour en avoir modifié la structure. Ceci montre que la pression n'a pas induit de modifications permanentes sur la structure de la bande des aliphatiques.

3.4 Conclusions

L'ensemble de ces résultats confirme l'importance de l'écrasement des grains afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion altérant l'information spectrale. Les tests effectués sur des grains de la météorite d'Orgueil et sur un film de polyéthylène ont montré que lorsque la cellule est fermée, la pression déforme les bandes du spectre IR et plus particulièrement la bande à 3.4 μm des aliphatiques. Nous avons montré qu'après avoir relaché la pression, la bande des aliphatiques retrouvait sa structure initiale. L'acquisition des spectres IR ne doit donc pas se faire lorsque la pression est appliquée mais une fois la cellule ouverte.

Cette technique d'écrasement des échantillons permet de coupler la microspectroscopie IR à la microspectroscopie Raman. Chaque cellule ne permettant d'écraser qu'un grain à la fois (ou au maximum quelques uns) tout en gardant un contrôle de

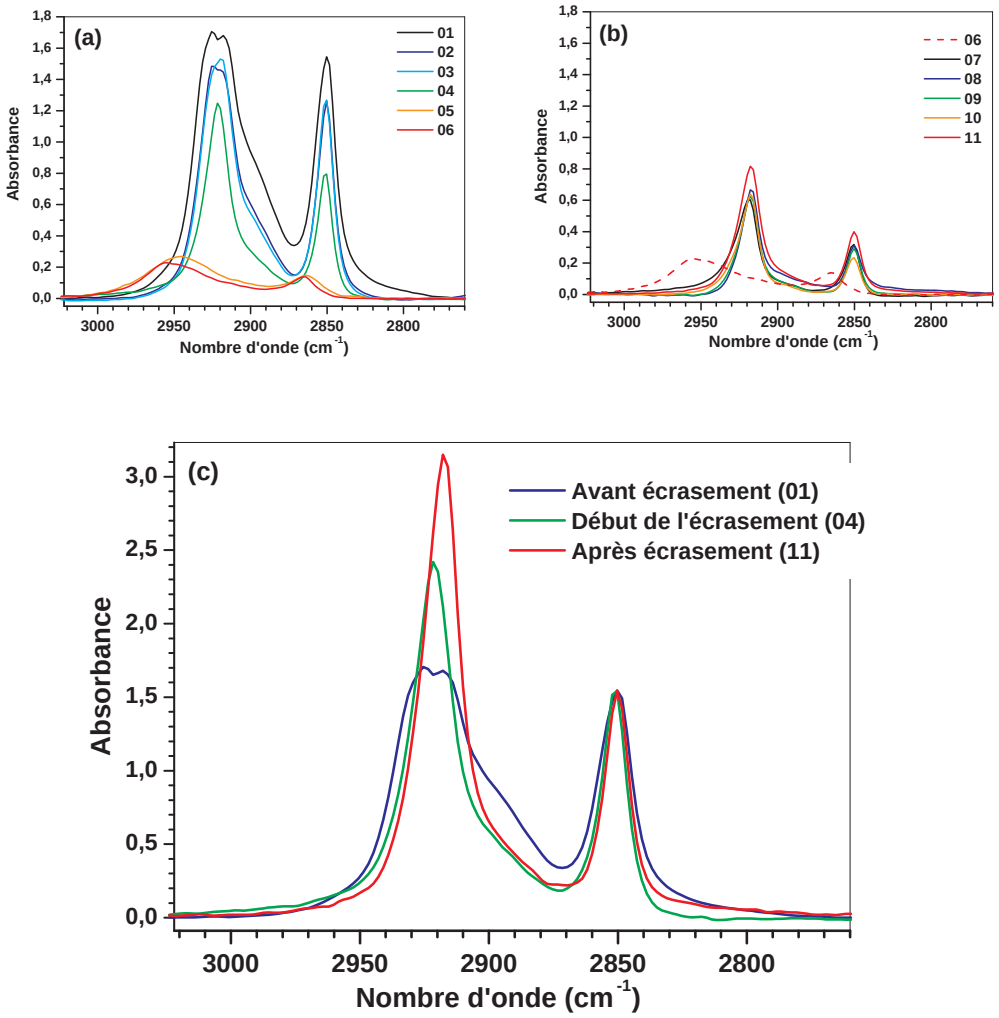


Figure 3.6 – *Etude de l'influence de la pression sur un film de polyéthylène. (a) Le spectre 01 est obtenu lorsque la cellule est encore ouverte. Les spectres 02 à 06 ont été obtenus lors du serrage progressif de la cellule. La bande à 2922 cm^{-1} est saturée pour les spectres 01 à 03. (b) Spectres 06 à 10 obtenus lors du désserrage progressif de la cellule. Le spectre 11 a été obtenu une fois la cellule ré-ouverte. (c) Comparaison des spectres avant, pendant et après écrasement. Les spectres ont été normalisés à la bande à 2850 cm^{-1}.*

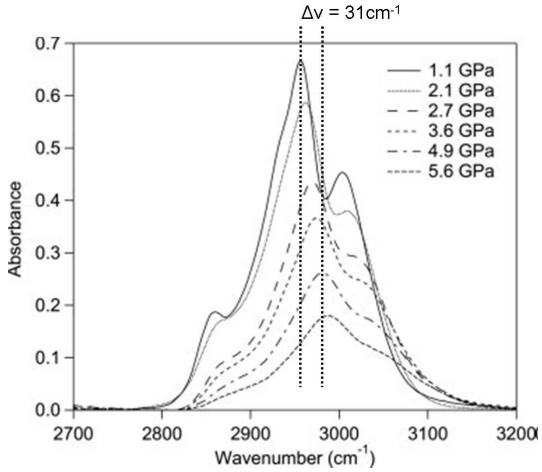


Figure 3.7 – *Figure extraite de Emmons* et al. *(2007). Spectres IR en absorption de PMMA (Poly(Méthyl Methacrylate)) en fonction de la pression dans la région à 3.4 µm des modes d'élongation de C-H. Un décalage vers les hautes fréquences est observé pour tous les modes de vibration lorsque la pression augmente. Un décalage de 31 cm^{-1} correspond ici à une pression de ∼5 GPa.*

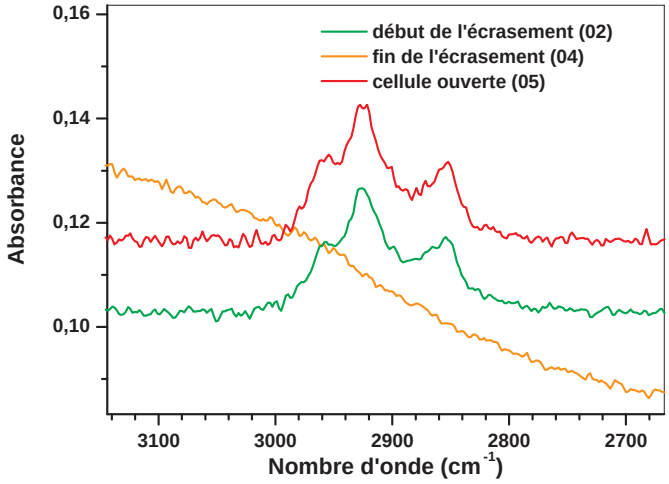


Figure 3.8 – *Bande à 3.4 µm au cours de l'écrasement d'un grain de la météorite d'Orgueil. Les numéros des spectres correspondent aux numéros de la Figure 3.3. Les spectres ont été décalés en absorbance pour une meilleur comparaison.*

l'étalement induit, se pose la question du transfert de l'échantillon sur un autre support permettant d'autres analyses complémentaires à la spectroscopie IR. Au cours de son écrasement, le grain se brise en une multitude de grains qui adhèrent très fortement à la fenêtre de diamant. Il est ainsi impossible de simplement le déplacer sur un autre porte-échantillon. Une feuille d'or pourrait en revanche être pressée sur le grain en vue d'en récupérer ne serait ce qu'une partie pour des analyses à la nano-SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). De la résine ou de l'Indium pourraient également être coulés sur le grain afin de l'emprisonner et de le décoller du diamant. Il serait alors possible d'en faire des couches minces pour des analyses TEM (Transmission Electron Microscopy).

Bien qu'il reste encore un large travail préparatoire concernant le transfert sur un autre substrat des échantillons écrasés, cette nouvelle technique de préparation des échantillons pour la microspectroscopie IR est déjà prometteuse. De manière très simple et sans risque de perte de l'échantillon, elle permet d'obtenir des spectres IR exempts de tout phénomène de diffusion. Elle permettra à terme d'analyser le même grain par 2 ou 3 techniques d'analyses différentes en plus de la spectroscopie IR : la microspectroscopie Raman, la nano-SIMS et le TEM pour une caractérisation la plus exhaustive possible de la matière. Aucune manipulation n'étant autorisée sur les grains de Stardust, cette technique n'a pas pu être utilisée pour les grains de la comète Wild 2. Elle a en revanche permis l'analyse de grains de poussière interplanétaire (IDPs).

Troisième partie

Composition élémentaire de la poussière de 81P/Wild 2

En Janvier 2004, la sonde Stardust a traversé la coma de la comète Wild 2 à une vitesse relative de $6.12\,\mathrm{km.s^{-1}}$, capturant des grains de poussière dans ses collecteurs en aérogel (Brownlee *et al.*, 2004a). L'aérogel utilisé pour la mission Stardust présente un gradient de densité de manière à faciliter le ralentissement des grains qui sont ainsi collectés aussi intacts que possible. Il n'y a eu que peu de travaux d'étalonnage préliminaires au retour des échantillons et, avant d'analyser les grains piégés, la première étape consiste donc à étudier les éventuelles modifications subies par ceux-ci après leur impact dans l'aérogel. A l'aide de techniques basées sur la spectroscopie d'absorption des rayons X, je présenterai dans un premier temps les effets sur l'état d'oxydation du fer dus au ralentissement de grains supersoniques dans l'aérogel.

Dans le cadre des études préliminaires, j'ai participé à l'analyse élémentaire de 6 des 23 échantillons étudiés par le PET (*Preliminary Examination Team*) *Bulk Composition*, dirigé par G. Flynn (SUNY Plattsburgh). Ces échantillons, appelés "*keystones*" sont de fines tranches d'aérogel extraites du collecteur et contenant à la fois la trace d'entrée du grain dans l'aérogel et la particule finale. Je présente ici les analyses faites à l'ESRF ainsi que les résultats obtenus pour les six échantillons. La discussion sera faite sur l'ensemble des résultats obtenus pour les 23 traces durant la période d'étude préliminaire, la composition moyenne déduite des six grains ne permettant pas de conclure quant à la composition de la comète Wild 2. L'ensemble des études présentées dans cette partie ont été effectuées en collaboration avec le Laboratoire des Sciences de la Terre de l'ENS-Lyon et l'ESRF de Grenoble.

Chapitre 1

Intégrité des grains collectés

Sommaire

1.1 Analyses Fe-XANES d'analogues 79
1.1.1 Description de l'expérience et des échantillons 79
1.1.2 Etat d'oxydation du fer dans la matière collectée 81
1.1.3 Modèle empirique de l'entrée d'un grain dans l'aérogel . . . 83
1.2 Analyses Fe-XANES des échantillons Stardust 86
1.3 Ralentissement dans l'aérogel 87
1.4 Conclusion 90

1.1 Analyses Fe-XANES d'analogues

1.1.1 Description de l'expérience et des échantillons

L'étude du ralentissement des grains dans l'aérogel s'est faite sur des analogues des échantillons de la mission Stardust. Trois des quatres keystones analysés, 2D0401, LC01B2 et 2D0403 (Figures 1.1a et b) proviennent de l'expérience ODCE pour laquelle un aérogel d'une densité uniforme de 0,02 g.cm^{-3} a été utilisé. Plus précisement, ce sont tous des impacts secondaires provenant de l'impact d'un grain météoritique sur la station MIR (Hörz *et al.*, 2000) (Cf section 2.3, partie I). Par ailleurs, 2D0401 est un keystone qui a été coupé en deux le long de la trace d'entrée du grain de telle sorte que les grains qui pourraient s'être déposés le long de la trace sont à l'air libre. Le quatrième échantillon, 8JUN05B (Figure 1.1c) contient un grain de la météorite d'Allende (CV3) bombardé à l'aide d'un canon à poussière dans le même aérogel que celui qui constitue le collecteur cométaire de Stardust. Le tir a été fait à la même vitesse que la vitesse de rencontre de la sonde Stardust avec la coma de Wild 2 (6.1 km.s^{-1}). Comme expliqué précédemment, l'aérogel de Stardust est caractérisé par un gradient de densité afin de favoriser une collecte non-destructive. Sa densité varie de 0,005 à 0,05 g.cm^{-3} depuis la face avant jusqu'à la face arrière du bloc d'aérogel, épais de 3 cm.

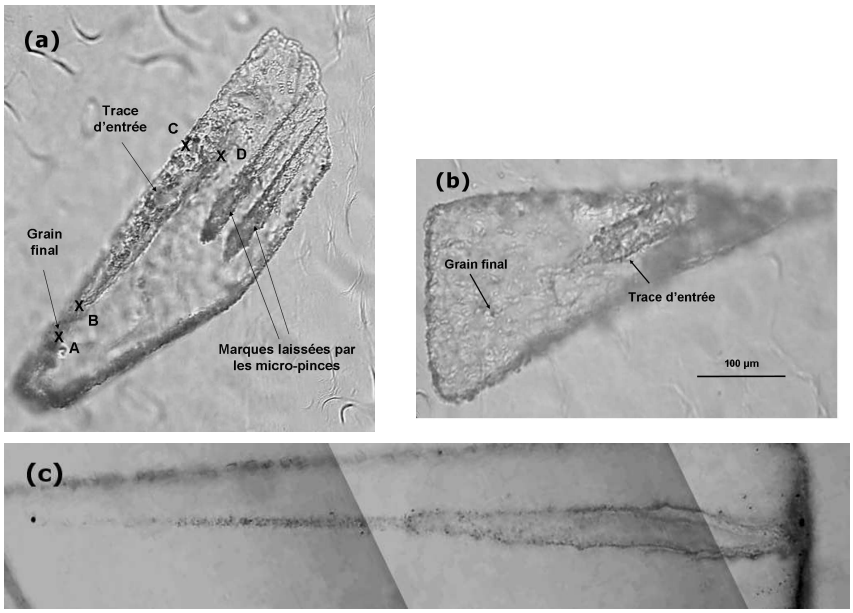


Figure 1.1 – *(a) Image optique du keystone 2D0401, les points A-D correspondent aux points de la Figure 1.2. (b) Echantillon LC01B2. (c) 8JUN05B, grain de la météorite d'Allende bombardé dans de l'aérogel à l'aide d'un canon à poussière.*

Les échantillons ont été cartographiés sur la ligne ID21 de l'ESRF à une énergie incidente de 7.2 keV permettant d'exciter les raies K des éléments plus légers que le fer (Z=26). Pour réduire la quantité d'air entre l'échantillon et le détecteur et ainsi augmenter l'efficacité pour les éléments les plus légers, la chambre a été mise sous vide, permettant la détection de tous les éléments jusqu'au magnésium (Z=12). Chaque keystone a ainsi été placé entre deux films d'ultralène maintenus par deux supports en *PEEK*[1], adaptés au porte échantillon de ID21 et aux analyses de fluorescence X. Pour chaque échantillon, le pré-alignement est assuré à l'aide d'un microscope optique situé dans la chambre. Dans un premier temps, nous avons effectué une cartographie à basse résolution avec des pas de 3-8 μm et des taux de comptage de 150 à 200 ms/pix. A partir de la répartition en fer, un des éléments a priori le plus abondant dans les échantillons et préférentiellement excité pour l'énergie incidente utilisée, une zone a été sélectionnée pour en faire des analyses plus précises avec une cartographie à plus haute résolution spatiale et meilleur taux de comptage (pas de 0.5-2 μm , taux de comptage de 2 s/pix). Pour chaque cartographie, une répartition des éléments présents dans l'échantillon peut être obtenue et un spectre X peut être extrait de chaque pixel de la carte. La quantité de Si dans le grain ne peut pas être connue ici en raison du fond de Si dû à l'aérogel. Pour cette expérience, les cartographies ont principalement été utilisées pour localiser et sélectionner les régions les plus riches en fer afin d'y acquérir des spectres XANES

[1]Le PEEK, pour PolyEthylEtherKetone, est un thermoplastique aux propriétés mécaniques remarquables et compatible avec les techniques d'ultra-vide.

au seuil K du fer spatialement résolus. Ces derniers ont été obtenus en faisant varier l'énergie incidente de 7.1 à 7.28 keV par pas de 0.25 eV pour couvrir le seuil K du fer. Cette gamme d'énergie a été scannée grâce au monochromateur Si(220) situé en amont du microscope.

Des spectres XANES du fer ont également été obtenus sur des standards pour être utilisés comme références. Nous avons choisi des minéraux pour lesquels l'énergie du pré-seuil est connue (Wilke *et al.*, 2001) de manière à pouvoir directement comparer les énergies de leurs pré-seuils à ceux des spectres de nos échantillons. Six minéraux contenant des états d'oxydation du fer allant de Fe^{2+} à Fe^{3+} (sidérite, diopside, enstatite, fayalite, goethite et hématite) ont été réduits en poudre très fine (taille des grains inférieure à 12 μm) pour obtenir, en mode défocalisé, un spectre XANES représentatif d'une moyenne de toutes les phases cristallines présentes.

Chaque spectre XANES a été obtenu en enregistrant l'émission de fluorescence X et a été traité comme décrit section 1.3.2, partie II.

1.1.2 Etat d'oxydation du fer dans la matière collectée

A partir des cartographies de micro-fluorescence obtenues pour les échantillons ODCE (LC01B2, 2D0403 et 2D0401), il est possible de localiser les particules finales ainsi que des grains présents tout le long de la trace d'entrée, mesurant environ 200 μm de long et 30 μm de large. Dans chacun de ces trois échantillons la particule finale mesure environ 4 μm et les grains situés dans la trace sont encore plus petits ($< 2\,\mu$m). La Figure 1.2 montre la distribution du fer dans 2D0401. Bien que celui-ci ait été coupé en deux le long de la trace, une grande quantité de matériau est toujours présente et le grain final a pu être identifié.

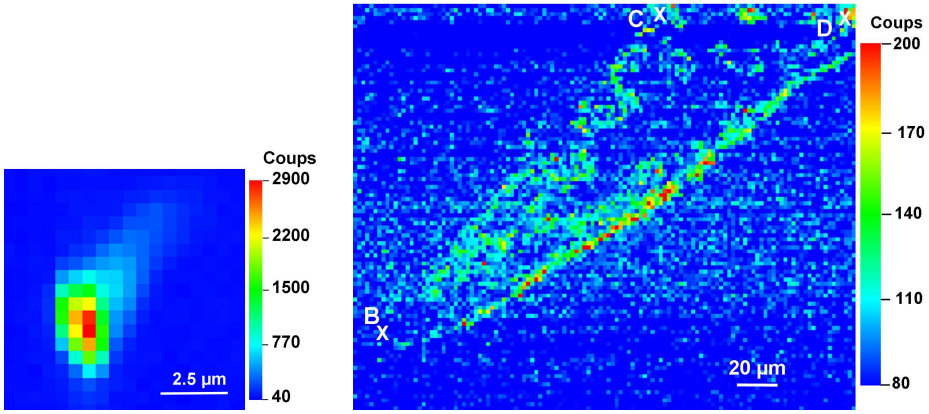


Figure 1.2 – *Distribution du fer dans 2D0401. A droite : la particule finale (point A de la Figure 1.1) mesurant environ 3 μm. A gauche : la trace d'entrée, longue d'environ 250 μm, résolution spatiale de 2 μm . Echelle de couleur en nombre de coups pour 2 s de comptage. Les points B,C et D correspondent aux points de la Figure 1.1.*

La trace d'entrée de 8JUN05B est très longue comparée à celle des autres échan-

tillons (environ 1.5 mm), indiquant que le grain incident était vraisemblablement assez gros, ce qui est en accord avec la taille du grain situé en fin de trace (13 μm). A l'entrée et le long de la trace, contrairement à ce qui a été observé pour les échantillons ODCE, aucun matériau perdu par le grain d'Allende n'a été trouvé. Seules des billes de fer d'une taille de 5 μm provenant très probablement du barillet du canon à poussière ont été identifiées. Elles sont en effet parfaitement sphériques et elles ne contiennent du fer que sous forme métallique (Fe^0). Elles sont principalement présentes dans les 100 premiers microns de la trace mais certaines ont été identifiées jusqu'à 1 mm de profondeur.

Pour chaque échantillon, des spectres XANES ont été obtenus dans différentes régions : des régions riches en fer à l'entrée, au milieu et en fin de trace et sur la particule finale. A chaque fois, les énergies du seuil d'absorption et le centroïde du pré-seuil ont été déterminés selon la méthode décrite section 1.3.2, partie II. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.1.

Echantillon	Région	Energie du seuil (eV)	Energie du pré-seuil (eV)
2D0401	(a)	7122.7	7113.2
	(b)	7118.6	7112.9
	(c)	7118.9	7112.4
	grain final	7118.5	7112.4
2D0403	(b)	7118.2	7113.0
	(c)	7117.3	7112.4
	grain final	7118.7	7112.5
LC01B2	(a)	7112.2	7113.6
	(c)	7118.6	7112.6
	grain final	7118.7	7112.1
8JUN05B	grain final	7118.5	7112.5

Tableau 1.1 – *Energies du seuil d'absorption et du pré-seuil des spectres XANES du Fer.(a) : Entrée de la trace, (b) : Milieu de la trace, (c) : Fin de la trace.*

Les pré-seuils obtenus pour différentes zones de l'échantillon 2D0401 sont présentés Figure 1.3. On constate que le pré-seuil se décale vers les basses énergies depuis l'entrée de la trace jusqu'au grain final. Le pré-seuil passe de 7113.2 eV à l'entrée de la trace à 7112.4 eV dans le grain final, soit un décalage en énergie de 0.8 eV, la précision en énergie étant suffisante pour que ce décalage soit significatif. La Figure 1.4 montre les énergies des pré-seuils en fonction de la position dans l'échantillon pour l'ensemble des quatre échantillons. On constate que le décalage en énergie est observé pour les trois échantillons de l'expérience ODCE. Les seuils et les centroïdes des pré-seuils montrent que pour ces trois échantillons, le fer évolue vers une forme réduite (Fe^{2+}) depuis l'entrée de la trace jusqu'à la fin de la trace et la particule finale. L'énergie du seuil (7118.6 eV) et le centroïde du pré-seuil (7112.3 eV) indiquent que le fer du grain final et des grains présents en fin de trace est sous forme Fe^{2+} dans tous les échantillons. En revanche, à l'entrée de la trace, le fer est en grande partie sous forme Fe^{3+} (centroïde du pré-seuil à 7113.3 eV et seuil à 7122.5 eV). Ce

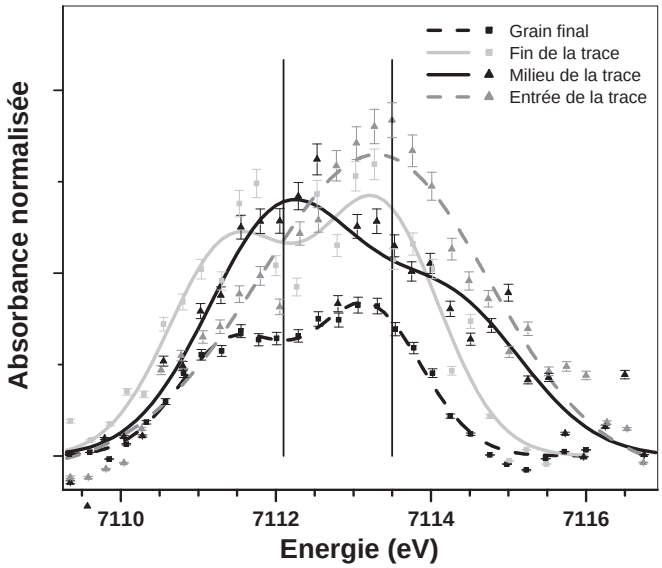


Figure 1.3 – *Pré-seuils normalisés des spectres d'absorption de différentes régions du keystone 2D0401. Les deux lignes noires verticales indiquent les deux énergies moyennes des pré-seuils des composés ferreux (Fe^{2+}) et ferriques (Fe^{3+}) (7112.1 et 7113.5 eV). Les points correspondent aux données, les lignes pleines et pointillés à l'ajustement aux données.*

décalage ne peut pas être dû à une réduction induite par le faisceau. En effet, pour le vérifier, plusieurs spectres XANES ont été enregistrés au même endroit et ceux-ci n'ont montré aucun décalage vers les basses énergies en fonction du temps d'irradiation. En ce qui concerne l'échantillon contenant le grain d'Allende, seule la particule finale a été identifiée comme provenant de la particule incidente et contient du fer sous forme Fe^{2+}. Toutes les régions riches en fer le long de la trace contiennent du fer sous forme métallique (Fe^0), confirmant ainsi que ces grains sphériques sont des billes de fer provenant du barillet du canon à poussière.

1.1.3 Modèle empirique de l'entrée d'un grain dans l'aérogel

Les spectres XANES du fer obtenus pour différentes régions riches en fer le long de la trace d'entrée et pour la particule finale indiquent que le fer dans la particule finale et en fin de trace est toujours sous forme de Fe^{2+}. A l'inverse, à l'entrée de la trace, quand des grains provenant de l'érosion du grain incident ont pu être identifiés comme c'est le cas pour les échantillons ODCE, le fer est majoritairement sous forme Fe^{3+}.

Toutes les études d'impact de projectiles dans de l'aérogel, soit après exposition dans l'espace (Hörz *et al.*, 2000) ou lors d'expériences d'impact super sonique (Kitizawa *et al.*, 1999), montrent qu'à des vitesses de l'ordre de 6 $km.s^{-1}$, le grain

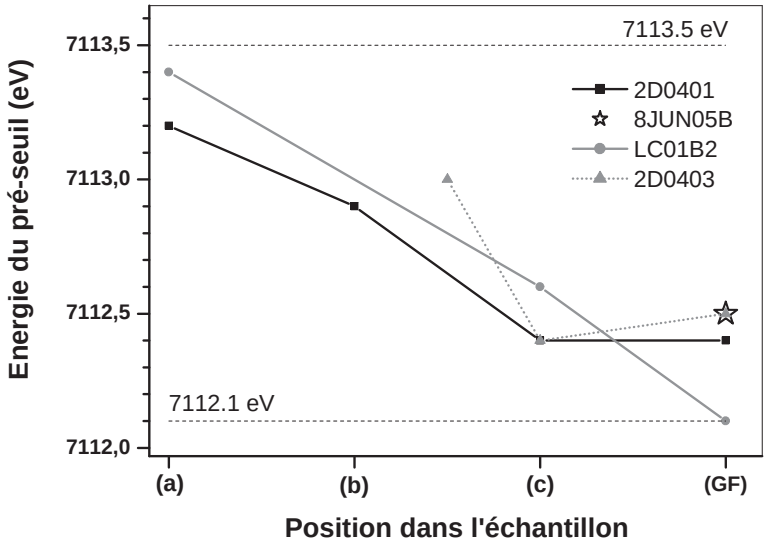


Figure 1.4 – *Energies des pré-seuils des spectres d'absorption en fonction de la position dans l'échantillon : (a) entrée de la trace, (b) milieu de la trace, (c) fin de la trace, (GF) grain final. Les deux lignes horizontales en pointillés indiquent les deux énergies moyennes des pré-seuils pour les composés ferreux (7112,1 eV) et ferriques (7113,5 eV).*

incident se fragmente et des grains sont retrouvés tout au long de la trace en forme de "carotte" que laisse le résidu en ralentissant. Les résultats présentés ici semblent indiquer que le grain incident est réduit au cours de son ralentissement dans l'aérogel, mais une réduction est difficile à expliquer dans ce contexte. En effet le chauffage et la présence d'oxygène provenant de l'aérogel (SiO_2) sont supposés avoir un effet opposé et on s'attend plutôt à ce que le grain soit oxydé selon l'équation :

$$4Fe^{2+} + O_2 \longrightarrow 4Fe^{3+} + 2O^{2-} \tag{1.1}$$

Il existe cependant une alternative pour expliquer la variation du rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} le long de la trace, alternative qui est suggérée par les résultats concernant le grain d'Allende. Des analyses Mössbauer (Oliver *et al.*, 1984; Hoffman *et al.*, 1999, 2000) de 150 mg de la météorite d'Allende réduits en poudre révèlent que le fer est majoritairement sous forme Fe^{2+} (environ 80%) dans Allende, compatible avec du fer Fe^{2+} contenu dans de l'olivine. Le fer présent dans le grain incident de notre échantillon est donc sans doute dominé par du Fe^{2+}. Comme le fer de la particule finale est sous forme ferreuse, son état d'oxydation n'a donc pas été modifié lors du ralentissement dans l'aérogel. Le scénario suivant est donc proposé pour expliquer la réduction apparente du fer (Figure 1.5). La particule incidente est constituée de fer sous forme

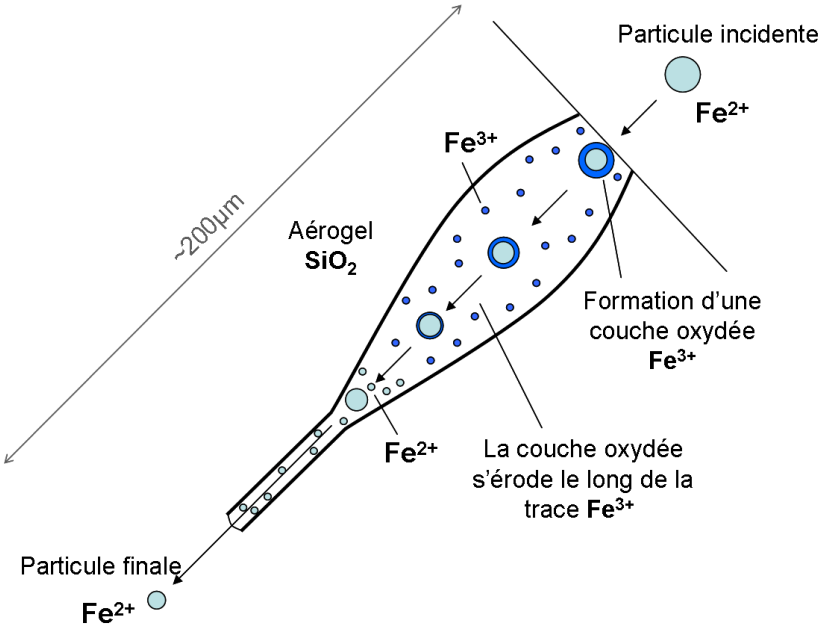


Figure 1.5 – *Illustration du scénario proposé pour le ralentissement des particules dans de l'aérogel expliquant les différents états d'oxydation du fer observés le long de la trace d'entrée et pour la particule finale.*

Fe^{2+}, lorqu'elle impacte la surface de l'aérogel, une "coquille" externe de fer oxydé se forme à la surface du grain par réaction avec l'oxygène libéré par l'aérogel fondu. Des preuves de la formation d'une telle coquille peuvent être trouvées dans Bunch *et al.* (1991) qui a étudié la possibilité que certains bords de chondres se forment par altération thermique et mécanique au cours d'impact dans des matériaux de basse densité. Le grain venant impacter l'aérogel est donc abrasé à l'entrée de la trace, tout particulièrement dans le cas de grains polycristallins qui n'ont pas une très grande force de cohésion. Le reste du grain poursuit sa course dans l'aérogel, plus ou moins protégé thermiquement du milieu environnant par un mélange d'aérogel fondu et compressé. La présence d'aérogel n'est en revanche pas suffisante pour éviter que le grain ne se fragmente, déposant le long de la trace des grains secondaires partiellement oxydés. Le grain finit sa course en bout de trace alors que sa coquille oxydée a totalement été érodée. Les particules finales préservent ainsi la même structure que les particules incidentes et leur caractérisation permet donc la caractérisation minéralogique des grains incidents. Comme souligné dans Burchell *et al.* (2006), aucun modèle simple ne peut facilement rendre compte de tels résultats expérimentaux. Cette nouvelle information qui suggère que la structure minéralogique du grain final n'a pas été altérée par le ralentissement dans l'aérogel, doit donc être considérée comme un nouveau point à prendre en compte dans les modèles qui tentent de rendre compte du comportement relatif du collecteur et du projectile.

1.2 Analyses Fe-XANES des échantillons Stardust

Durant la phase d'étude préliminaire, une étude XANES au seuil K du fer a été faite sur cinq échantillons Stardust : C2009 04apr06, C2009 03apr06, C2009 27mar06, C2009 29mar06 et C027 (Cf section 2.1, partie III). Ces analyses ont été menées sur les lignes ID21 et ID22 de l'ESRF et avaient pour principal but de déterminer la composition élémentaire des grains piégés. Le temps imparti pour cette étude étant restreint, nous n'avons une information sur les grains présents dans la trace que pour deux échantillons. Les spectres ont été corrigés et traités comme décrit section 1.3.2, partie II. Les résultats sont résumés Figure 1.6. L'énergie a été calibrée

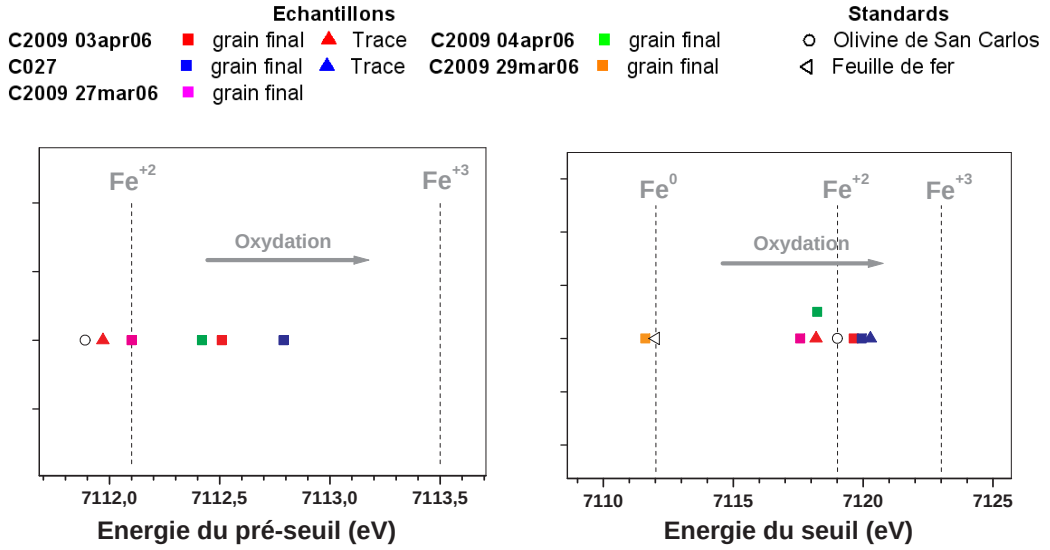


Figure 1.6 – *Energies des pré-seuils et des seuils d'absorption de 5 échantillons Stardust. Les lignes en pointillés verticales indiquent les valeurs de référence pour Fe^{2+},Fe^{3+} et Fe^{0}. Les énergies du seuil et du pré-seuil de l'olivine de San Carlos et de la feuille de fer métallique sont également reportées.*

à l'aide d'une feuille de fer métallique (Fe^0, pas de pré-seuil et seuil à 7112.02 eV) et de l'olivine de San Carlos (Fe^{2+}, pré-seuil à 7111.89 eV et seuil à 7119.01 eV). Le fer est observé sous forme Fe^{2+} dans toutes les particules finales et les traces sauf pour l'échantillon C027 qui semble plutôt contenir un mélange de Fe^{2+} et de Fe^{3+}, et C2009 29mar06 dont la particule finale est dominée par la présence de fer métallique (Tableau 1.2). L'analyse XANES des échantillons Stardust au seuil K du fer montre que le fer contenu dans les particules finales est plutôt sous forme Fe^{2+}, ce qui est en accord avec l'étude faite sur les analogues et le scénario proposé pour le ralentissement des grains dans l'aérogel. Du fer sous forme métallique a été identifié dans une des particules finales. La présence de ce fer métallique pourrait être due à du *smelting*, réduction du fer par du carbone, malheureusement présent dans l'aérogel (A. Westphal, communication personnelle) ou par le carbone contenu

Echantillon	Grain final	Trace
C2009 04apr06	Fe^{2+}	-
C2009 27mar06		
C2009 03apr06	Fe^{2+}	Fe^{2+}
C027	Fe^{2+}/ mélange Fe^{2+}-Fe^{3+}	Fe^{2+}
C2009 29mar06	Fe^{0}	-

Tableau 1.2 – *Synthèse des résultats obtenus sur les cinq échantillons Stardust.*

dans la particule incidente (Leroux *et al.*, 2008). Nous pouvons également émettre l'hypothèse que la particule incidente contenait du fer sous forme métallique et que ce fer n'a pas été oxydé, conformément au scémario proposé. Pour conclure quant à cet échantillon, il serait intéressant d'étendre la fenêtre d'analyse à d'autres régions de l'échantillon, en début de trace et dans la trace.

1.3 Ralentissement dans l'aérogel

Afin d'estimer l'élévation de température subie par le grain lors de son entrée dans l'aérogel, nous avons considéré le cas d'un grain sphérique incident de 20μm, de densité d égale à 2, qui impacte l'aérogel à une vitesse de 6.1 km.s^{-1}, puis freiné dans l'aérogel sur une distance l de 200 μm (Figure 1.7).

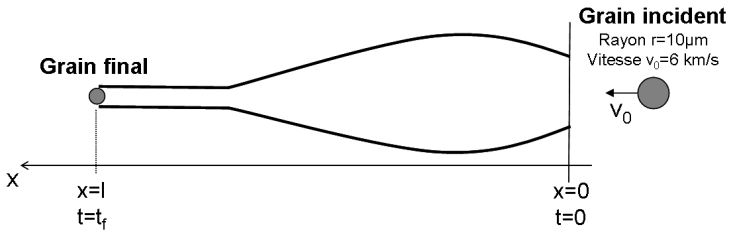


Figure 1.7 – *Schéma de l'entrée d'un grain cométaire dans l'aérogel.*

Nous pouvons calculer l'énergie cinétique initiale du grain :

$$\left.\begin{array}{c} E_C = \frac{1}{2}mv^2 \\ m = \rho V = \rho \times \frac{4}{3}\pi r^3 \end{array}\right\} \Rightarrow E_C = 1,44.10^{-4} J \tag{1.2}$$

En prenant l'axe Ox le long de la trace d'entrée du grain dans l'aérogel et l'origine de l'axe Ox à la surface de l'aérogel, nous pouvons écrire les équations du mouvement du grain, sachant que le grain s'arrete en x=l en un temps t_f :

$$\dot{x}(t) = v_0 - \gamma t \quad \text{où} \left\{ \begin{array}{l} v_0 : \text{ vitesse initiale} \\ \gamma : \text{ décélération} \end{array} \right. \tag{1.3}$$

$$\Rightarrow x(t) = v_0 t - \frac{1}{2}\gamma t^2 \tag{1.4}$$

En écrivant les équations (1.3) et (1.4) à l'instant t=t_f, nous pouvons calculer la décélération γ et le temps d'arrêt dans l'aérogel t_f :

$$\left.\begin{array}{r} \grave{a}\, t = t_f,\, \dot{x}(t_f) = 0 \\ x(t_f) = l \end{array}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} t_f = \dfrac{v_0}{\gamma} \\ l = v_0 t_f - \frac{1}{2}\gamma t_f^2 \end{array}\right. \tag{1.5}$$

$$(1.5)\ \Big\} \Rightarrow l = \frac{1}{2}\frac{v_0^2}{\gamma} \Leftrightarrow \gamma = \frac{v_0^2}{2l} \tag{1.6}$$

Avec ce modèle très simplifié nous obtenons :

$$\gamma \simeq 9.10^{10} m.s^{-2} \quad \text{et} \quad t_f \simeq 6.10^{-8} s \tag{1.7}$$

Nous constatons donc que l'énergie déposée par l'aérogel dans le grain lors de l'impact à la surface du collecteur est dépensée en un temps très bref. En considérant la chaleur spécifique C d'un silicate moyen (C=1050 J.kg^{-1}.K^{-1}) et en supposant que 10% de l'énergie se transforment en chaleur (η = 0,1), nous pouvons estimer la température à laquelle est chauffé le grain :

$$\frac{1}{2} m v_0^2 \times \eta = mC\Delta T \tag{1.8}$$

$$\Rightarrow\ \Delta T = \frac{\eta v_0^2}{2C} = 1700\, K \tag{1.9}$$

Nous remarquons donc qu'en supposant que seuls 10% de l'énergie cinétique sont transformés en chaleur, la particule incidente peut tout de même chauffer à ∼1700 K. Notons qu'il y a bien entendu des effets cinétiques à prendre en compte puisque le chauffage instantané est élevé mais le refroidissement instantané peut être très rapide. Il est également à noter que le gradient de température dans le grain et la conduction de la chaleur sont importants pour les gros corps mais pas pour des particules submillimétriques. L'importance de la conduction de la chaleur peut être estimée à partir du nombre de Biot B_i :

$$Bi = \frac{hL}{K} \tag{1.10}$$

où h est le coefficient de transfert de la chaleur en J/(m.s.K), K la conductivité thermique et L l'échelle de taille du grain (r/3 pour une sphère). Le grain sera isotherme si B_i est inférieur à 0,1. En prenant h=σT^3 et K=0,2 W/(m.K) (Love et Brownlee, 1991), nous obtenons :

$$B_i(1700K) = \frac{\sigma T^3 r}{3K} \tag{1.11}$$

$$\text{soit } B_i(1700K) = 0,2321.10^{-3} D(\mu m) \tag{1.12}$$

Nous pouvons ainsi calculer le diamètre limite pour que le grain soit isotherme :

$$B_i = 0.1 \Rightarrow D \sim 430 \mu m \tag{1.13}$$

Une particule incidente ayant un diamètre inférieur à 430 μm ne présentera donc pas de gradient thermique. Dans le cas de Stardust, les particules sont vraisemblablement poreuses et la conductivité thermique est surement beaucoup plus faible que celle adoptée pour ce calcul, ce qui va avoir tendance à diminuer sensiblement cette limite en taille, mais en principe l'intégralité des grains devrait fondre. Des effets vont néanmoins venir modérer ce calcul et sont décrits ci-dessous.

Différents mécanismes vont permettre de dissiper l'énergie cinétique du grain incident : la transition de phase (fusion, évaporation), le rayonnement et la fragmentation et une étude comparable à celle faite par Love et Brownlee (1991) pour l'entrée des micrométéorites dans l'atmosphère terrestre peut être faite pour le ralentissement des grains de la comète Wild 2 dans l'aérogel. Nous avons montré équation (1.2) que l'énergie cinétique d'un grain incident de 10 μm est d'environ $1{,}44.10^{-4}$J, soit $1{,}44.10^{3}$erg. En adoptant une capacité thermique C de $\sim 10^6$ erg/(g.K), l'énergie nécessaire pour chauffer ce même grain de 0 à 1700 K est :

$$E_{th} = mC\Delta T \sim 14\text{erg} \tag{1.14}$$

ce qui ne représente même pas 1% de l'énergie cinétique du grain. L'énergie nécessaire pour vaincre la capacité thermique du grain peut donc être ignorée.

Les transitions de phase peuvent elles aussi jouer un rôle pour absorber une partie de l'énergie (Bonny, 1987). La fusion nécessite un apport de chaleur pour vaincre l'énergie de structure du solide caractérisée par une chaleur latente de fusion H_f. Les calculs faits pour les micrométéorites par Opik (1958) montre que cette énergie est elle aussi négligeable par rapport à l'énergie cinétique du grain incident. La chaleur d'évaporation H_v est plus important que H_f pour un matériau donné. Pour les météorites, H_v=$6{,}05.10^{10}$ erg/g (Opik, 1958) ce qui représente environ le tiers de l'énergie cinétique.

Lors du ralentissement dans l'aérogel, la particule se fragmente et des grains se déposent tout le long de la trace d'entrée dans l'aérogel. Les taux de perte de masse sont très importants puisque l'on trouve pratiquement autant de matière dans la trace que de matière constituant le grain final trouvé en fin de trace. La fragmentation est donc également un processus permettant de ralentir rapidement les grains, amenant leur vitesse à des valeurs pour lesquelles la puissance fournie par friction avec les molécules de l'aérogel n'est plus suffisante pour maintenir une température élevée.

Les résultats préliminaires obtenus montrent que les grains terminaux ne sont pas complètement fondus. Des expériences effectuées sur des analogues des échantillons Stardust par Okudaira *et al.* (2004) montrent que les parties internes de grains de serpentine et de cronstedite restent intactes après impact dans l'aérogel (densité 0,03 g.cm^{-3}) à une vitesse de 4 km.s^{-1} et que les particules s'entourent d'une couche d'aérogel fondu mixé au grain. Un phénomène identique est observé pour les grains de Stardust (Brownlee *et al.*, 2006; Zolensky *et al.*, 2006). La serpentine et la cronstedtite se décomposant à $\sim$630 et 470°C respectivement, ces résultats montrent que les

régions internes des grains n'ont pas atteint des températures élévées. L'ensemble de ces résultats est en accord avec nos expériences XANES au seuil K du fer et le scénario proposé pour rendre compte des différents états d'oxydation observés pour le fer.

1.4 Conclusion

Ces résultats sont cruciaux pour l'interprétation des analyses, présentes et à venir, des échantillons Stardust. Ils montrent en effet que malgré le chauffage dû à l'entrée de la particule dans l'aérogel, les informations concernant la particule incidente, en particulier pour la minéralogie, sont préservées dans la particule finale. Ils montrent par ailleurs qu'il convient d'être prudent quant à l'analyse des grains présents dans la trace, et notamment à son entrée, puisque les spectres XANES montrent que ces grains ont subi une oxydation. L'information sur la minéralogie des grains cométaires est bien sûr principalement obtenue par des études MET (Microscopie Electronique en Transmission) de sections minces de grains. Dans le cas de grains trop petits ou trop fragiles pour être extraits facilement de l'aérogel, les mesures XANES ainsi que la diffraction X ont un rôle important à jouer pour l'identification minéralogique des grains cométaires et également dans un futur proche, des grains interstellaires.

Chapitre 2

Composition élémentaire des grains de 81P/Wild 2

Sommaire

2.1 Description de l'expérience et des échantillons 91
2.2 Méthode de calcul des abondances élémentaires 92
2.3 Cartes de fluorescence des échantillons 96
2.4 Hétérogénéité des échantillons 97
2.5 Abondances élémentaires des six échantillons 105
2.6 Abondances élémentaires des grains de Wild 2 déterminées par les PETs 107
2.6.1 Techniques d'analyse utilisées 107
2.6.2 Estimation des incertitudes 108
2.6.3 Résultats et comparaison aux abondances chondritiques . . 108
2.7 Comparaison aux abondances mésurées dans les cratères d'impacts 109
2.8 Conclusion 111

2.1 Description de l'expérience et des échantillons

La microscopie X synchrotron (SXRM pour *Synchrotron X-Ray Microprobe*) utilise un faisceau de rayons X très intense afin d'exciter les raies de fluorescence des atomes de l'échantillon et d'en collecter le spectre X. Elle permet une quantification de l'abondance des éléments dans la zone analysée. Aux énergies incidentes utilisées, les photons X traversent l'aérogel et l'excitation est relativement uniforme quelle que soit la profondeur des grains dans celui-ci. La réabsorption des raies de fluorescence X est la principale limite de cette technique et seuls les éléments ayant un numéro atomique Z supérieur à 16 (soufre) peuvent être détectés.

Les photos de chaque keystone prises au microscope optique sont présentées Figures 2.1 à 2.6. Les traces mesurent de 250 à 1500 μm de long et ont des morphologies

très différentes, allant du bulbe d'entrée très arrondi à une forme plus étroite. Ces formes sont parfaitement reproduites dans les simulations effectuées par Burchell *et al.* (2007) avec différents projectiles bombardés à 6 km/s dans de l'aérogel. Pour un des échantillons, aucune particule finale n'a été identifiée.

Les lignes ID22 et ID21 de l'ESRF dédiées à la microspectroscopie à haute et basse énergie respectivement, ont été utilisées pour l'analyse des six keystones. Dans un premier temps, l'intégralité des traces a été analysée sur ID22, à une énergie incidente de 13 keV avec une résolution spatiale de 2x2 ou 2x4 μm^2 (pour les cartes les plus grandes) et un flux de 1x10^{11} ph/s dans la zone analysée. Le faisceau de rayons X est rendu monochromatique à l'aide d'un double cristal Si(111) et focalisé à l'aide d'une optique de type Kirkpatrick-Baez (K-B). Un détecteur 13 éléments Gresham Si(Li) placé dans le plan horizontal à 90° par rapport à la direction du faisceau a été utilisé pour la détection de la fluorescence et deux PIN diodes placées avant et après l'échantillon ont permis de mesurer l'intensité du faisceau X. Des cartes à haute résolution spatiale de 20x20 μm^2 autour des particules finales ont été effectuées avec une résolution d'un micron et un taux de comptage de 1s/pixel. Pour certains keystones, des spectres XANES au seuil du fer et du soufre ont été obtenus sur la ligne ID21, équipée d'un monochromateur Si(111). Le faisceau est alors focalisé à l'aide d'une lentille de Fresnel qui produit un spot de 1x1 μm^2 pour le Fe-XANES et 0.3x0.3 μm^2 pour le S-XANES et un flux de 1x10^9 ph/s. Une fine feuille de Kapton couplée à une PIN diode de silicium a été utilisée pour enregistrer l'intensité du faisceau incident et un détecteur haute résolution HpGe pour la fluorescence.

2.2 Méthode de calcul des abondances élémentaires

Les impacts des grains cométaires dans l'aérogel produisent des cavités allongées appelées **traces** au bout desquelles se trouvent les **particules finales**. Pendant le ralentissement le grain incident, ayant un certain degré de porosité et des structures ayant des cohésions plus ou moins fortes, se brise en une multitude de petits grains qui se déposent sur les parois de la trace. Afin de déterminer la composition élémentaire du grain incident, il est donc nécessaire d'analyser à la fois les grains présents dans la trace et la particule finale.

Toutes les traces et particules finales, ainsi que l'aérogel environnant les traces, ont été cartographiés et pour chaque échantillon, une image hyperspectrale a été obtenue. On dispose ainsi d'un spectre de fluorescence pour chaque pixel de l'image. A l'aide d'un logiciel adapté au traitement d'images hyperspectrales ARTEMIS[1], on peut déduire de l'analyse des données brutes une carte 2D de la répartition de chaque élément dans l'échantillon.

Le signal du fer a été utilisé pour identifier les régions d'intérêt. L'intensité de la fluorescence est proportionnelle au flux de photons incidents et celui-ci n'est pas constant au cours de l'expérience. C'est donc sur les cartes de fluorescence normalisées par le flux de photons incidents que nous avons travaillé pour le calcul des abondances

[1] ftp ://ftp.esrf.fr/pub/bliss/Artemis1.1bSetup.exe

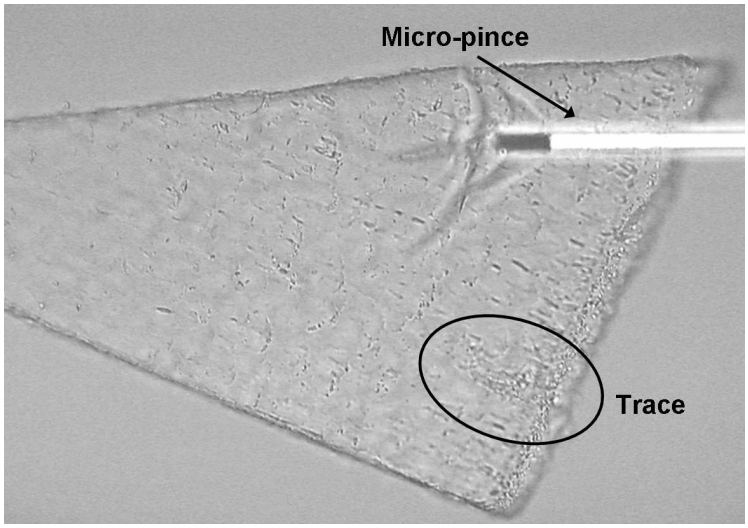


Figure 2.1 – Echantillon C2009 03apr06. La trace, longue de $\sim$400 μm, est à peine visible au microscope optique.

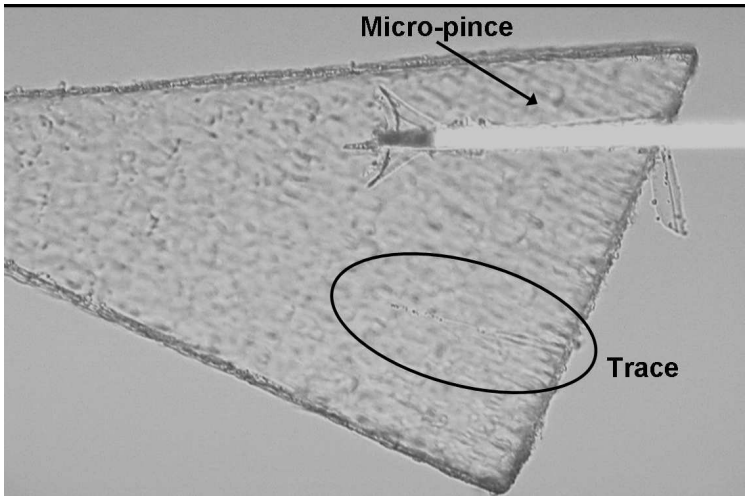


Figure 2.2 – *Echantillon C2009 04apr06. La trace d'entrée est très étroite et mesure $\sim$250 μm de long. On distingue la particule finale en bout de trace.*

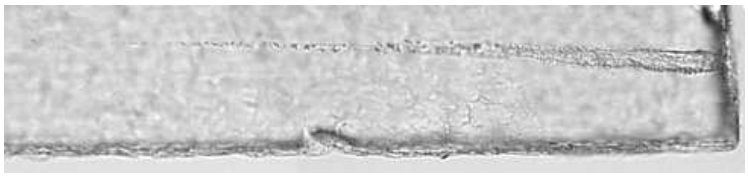


Figure 2.3 – *Echantillon C2009 29mar06. La trace mesure $\sim$1500 μm de long. On distingue très clairement sur cette photo les grains qui se sont déposés dans la trace ainsi que la particule finale.*

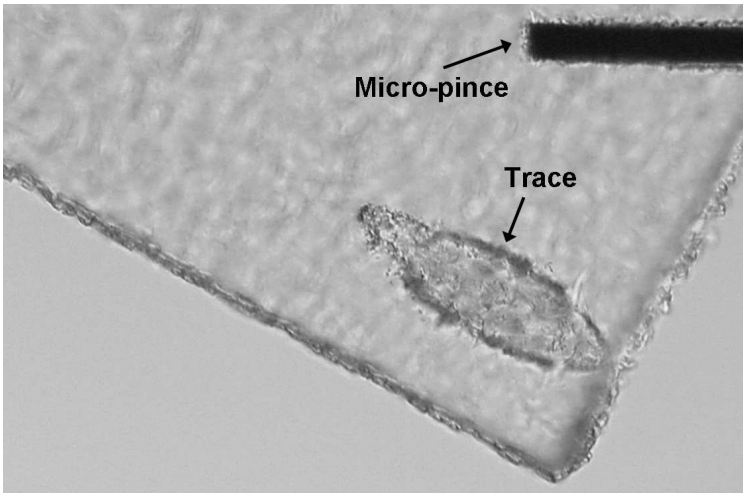


Figure 2.4 – *Echantillon C2009 track2 24mar06. La trace d'entrée, longue de ∼550 µm est très large (∼100µm). Aucun grain final n'a pu être identifié.*

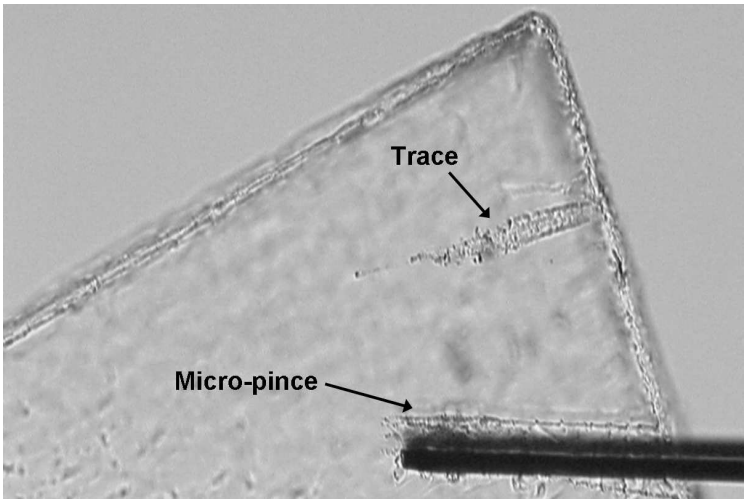


Figure 2.5 – *Echantillon C2009 27mar06. La trace mesure ∼300 µm de long et se divise en deux, présentant ainsi deux particules finales.*

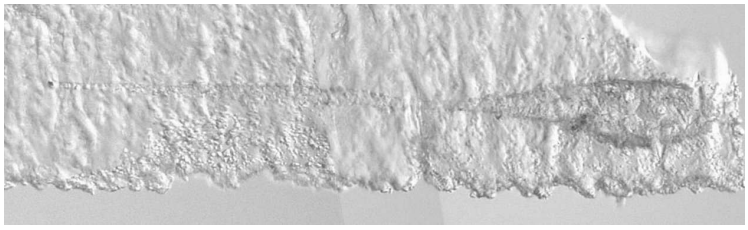


Figure 2.6 – *Echantillon C027. La trace est ici extrêment longue (∼1500 µm). A l'entrée de la trace la particule incidente a formé une cavité très arrondie qui se prolonge en une fine trace au bout de laquelle on distingue la particule finale.*

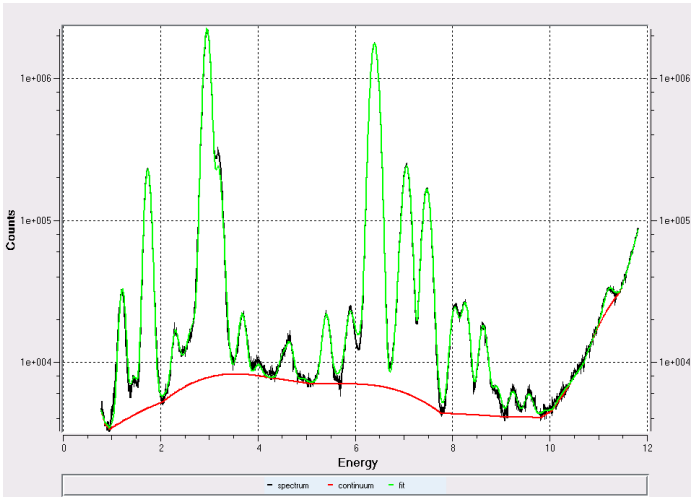


Figure 2.7 – *Exemple d'ajustement d'un spectre de fluorescence à l'aide du logiciel PyMca avec en noir les données, en vert l'ajustement et en rouge le continuum. L'ajustement permet de déterminer l'aire de chaque bande de fluorescence en tenant compte du recoupement de certaines raies. On notera que l'échelle est logarithmique sur l'axe des ordonnées, le continuum est donc faible.*

élémentaires. Les spectres des pixels pour lesquels le nombre de coups enregistrés pour le fer est supérieur à un certain seuil ont été sommés. Un spectre de référence a été obtenu en sommant les spectres des pixels contenant uniquement de l'aérogel. Pour chaque échantillon, deux spectres somme ont donc été obtenus et ont été traités à l'aide du logiciel PyMca[2], développé à l'ESRF, pour identifier les éléments présents grâce à leur bande de fluorescence K. Les spectres ont été ajustés afin de déterminer l'aire des raies de fluorescence de chaque élément (Figure 2.7). L'équation 2.1 permet alors de calculer N_i, le nombre de coups enregistrés par unité de temps provenant du grain incident, corrigé de la contribution de l'aérogel.

$$N_i = \left(A_i - A_{i\,aér} \frac{npix_{éch}}{npix_{aér}} \right) \cdot \frac{r}{t} \tag{2.1}$$

avec $\begin{cases} A_i : \text{aire de la raie de fluorescence } K_\alpha \text{ de l'élément i} \\ npix_{éch}, npix_{aér} : \text{nombres de pixels sélectionnés pour les spectres somme} \\ r : \text{taux de suréchantillonnage} \\ t : \text{temps d'intégration} \end{cases}$

Il est alors possible de déterminer les concentrations absolues grâce aux analyses faites sur un standard du NIST (National Institute of Standards and Technology) (SRM1833) pour les seuls éléments K,Ti, Fe et Zn qui sont présents dans le standard et dont l'abondance est connue avec une très grande précision. Par exemple, la masse

[2]http ://pymca.sourceforge.net/index.html

de Fe, m_{Fe}, présente dans l'échantillon est calculée de la manière suivante :

$$\mathrm{m_{Fe}} = \frac{\mathrm{N_{Fe}}}{\mathrm{N_{Fe\,Std}}} \cdot \mathrm{m_{Fe\,Std}} \cdot \mathrm{S_{spot}} \quad \text{où } \mathrm{N_{Fe\,Std}} = \frac{\mathrm{A_{Fe\,Std}}}{\Phi \cdot \mathrm{t}} \tag{2.2}$$

avec $\begin{cases} \mathrm{m_{Fe}} : \text{masse de fer présente dans l'échantillon Stardust} \\ \mathrm{m_{Fe\,Std}} : \text{masse de fer par } \mu\mathrm{m}^2 \text{ dans le standard} \\ \mathrm{S_{spot}} : \text{surface du spot du faisceau sur le standard en } \mu\mathrm{m} \\ \mathrm{A_{Fe\,Std}} : \text{aire de la raie de fluorescence } \mathrm{K}_\alpha \text{ du Fe pour le standard} \\ \Phi : \text{flux de photons incidents lors du passage du standard} \\ \mathrm{t} : \text{temps d'intégration} \end{cases}$

Le standard est un verre de silice déposé sous forme de film sur un filtre de polycarbonate. Le film forme une couche continue d'environ 0.55 μm d'épaisseur qui contient une fraction de masse connue pour les oxydes des éléments choisis. Le filtre est lui monté sur une bague d'aluminium pour assurer une géométrie uniforme et reproductible. Le standard est fourni par le NIST accompagné d'un certificat d'analyses (Tableau 2.1).

Pour les autres éléments qui ne sont pas présents dans le standard, le soufre par exemple, la concentration est calculée à l'aide de l'équation 2.3 :

$$\mathrm{m_S} = \frac{\mathrm{N_S}}{\mathrm{N_{K\,Std}}} \cdot \mathrm{m_{K\,Std}} \cdot \mathrm{S_{spot}} \cdot \frac{\sigma_\mathrm{K}}{\sigma_\mathrm{S}} \tag{2.3}$$

avec $\begin{cases} \mathrm{m_S} : \text{masse de soufre présente dans l'échantillon Stardust} \\ \mathrm{m_{K\,Std}} : \text{masse de potassium par } \mu\mathrm{m}^2 \text{ dans le standard} \\ \mathrm{S_{spot}} : \text{surface du spot du faisceau sur le standard en } \mu\mathrm{m}^2 \\ \sigma_\mathrm{i} : \text{section efficace d'intéraction de l'élément i} \end{cases}$

Il est alors nécessaire de corriger par le rapport des sections efficaces d'interaction σ_K et σ_S calculées à l'aide de la base de données XRAYLIB[3]. Il est ainsi possible de calculer la masse de chaque élément présent dans les échantillons.

Elément	Masse [μg/cm^2]
Si	34.6883
K	19.1964
Ti	11.9557
Fe	14.8183
Zn	5.3885
Pb-I	22.5642

Tableau 2.1 – *Composition du standard SRM1833 exprimée en masse par unité de surface pour les élements Si, K, Ti, Fe, Zn, Pb.*

2.3 Cartes de fluorescence des échantillons

[3]http ://ftp.esrf.eu/pub/scisoft/xraylib/

Les cartes de l'intensité de la bande de fluorescence K_α des différents éléments présents dans les échantillons sont présentées Figures 2.8 à 2.14.

2.4 Hétérogénéité des échantillons

Les traces mesurent de 250 à 1500 μm de long et ont une forme très variable, allant du bulbe arrondi à une forme plus conique. Elles sont toutes les six orientées approximativement normalement par rapport à la surface de l'aérogel, direction d'incidence des grains de Wild 2. Les particules interplanétaires, qui ont inévitablement été collectées simultanément, sont arrivées sur le collecteur avec un angle d'incidence pouvant varier dans une gamme plus large.

Dans les échantillons C2009 04apr06, 03apr06, 27mar06 et C027, la majeure partie du fer présent dans le grain incident se dépose dans la trace d'entrée, la particule finale ne comptant pas plus de 60% du fer total du grain (Tableau 2.2). Pour l'ensemble des

Elément	C009 04apr06	C009 29mar06	C009 03apr06	C009 27mar06	C027
S	25	32	0	5	0
K	7	17	0	1	0
Ca	27	5	0	<1	44
Ti	4	6	<1	1	30
Cr	41	36	1	11	14
Mn	52	23	0	0	26
Fe	34	60	<1	6	6
Co	31	62	<1	6.1	0
Ni	32	55	<1	6	0
Cu	3	19	<1	5	0
Zn	0	6	0	0	0
Ga	26	98	<1	100	0
Ge	0	0	0	18	0
Se	7	4	2	4	0

Tableau 2.2 – *Pourcentage de matière présente dans la particule finale par rapport à la totalité de matière présente dans l'échantillon pour chaque élément détecté.*

échantillons, on remarque que la masse de fer est inégalement repartie le long de la trace d'entrée, indiquant que les particules incidentes sont friables. Ce qui est observé ici est en accord avec ce qui avait été constaté pour les échantillons de l'expérience ODCE (Cf chapitre 1, partie III).

La Figure 2.11 présente les cartes de l'intensité de la bande de fluorescence K_α de Fe, Ni, Cr, Mn et Ca de l'échantillon C2009 29mar06. La corrélation entre Fe et Ni est forte mais on peut remarquer qu'elle l'est beaucoup moins entre Fe et Cr ou Mn, certaines zones riches en fer étant pauvres en chrome ou en manganèse. Si l'on s'intéresse à la répartition de Ca, on remarque que le grain se trouvant en milieu de trace, sur la gauche de celle-ci, est très riche en calcium. Le rapport Fe/Ca est donc beaucoup plus faible dans ce grain par rapport au reste de l'échantillon. L'hétérogénéité au sein d'un même échantillon est encore plus flagrante si on regarde les cartes du grain final de l'échantillon C027 (Figure 2.14). Le rapport Fe/Ni est de 21.5 pour l'ensemble du grain final, mais ce rapport varie de 2 à 200 selon les zones du grain. La détermination de la composition élémentaire de la comète ne peut donc

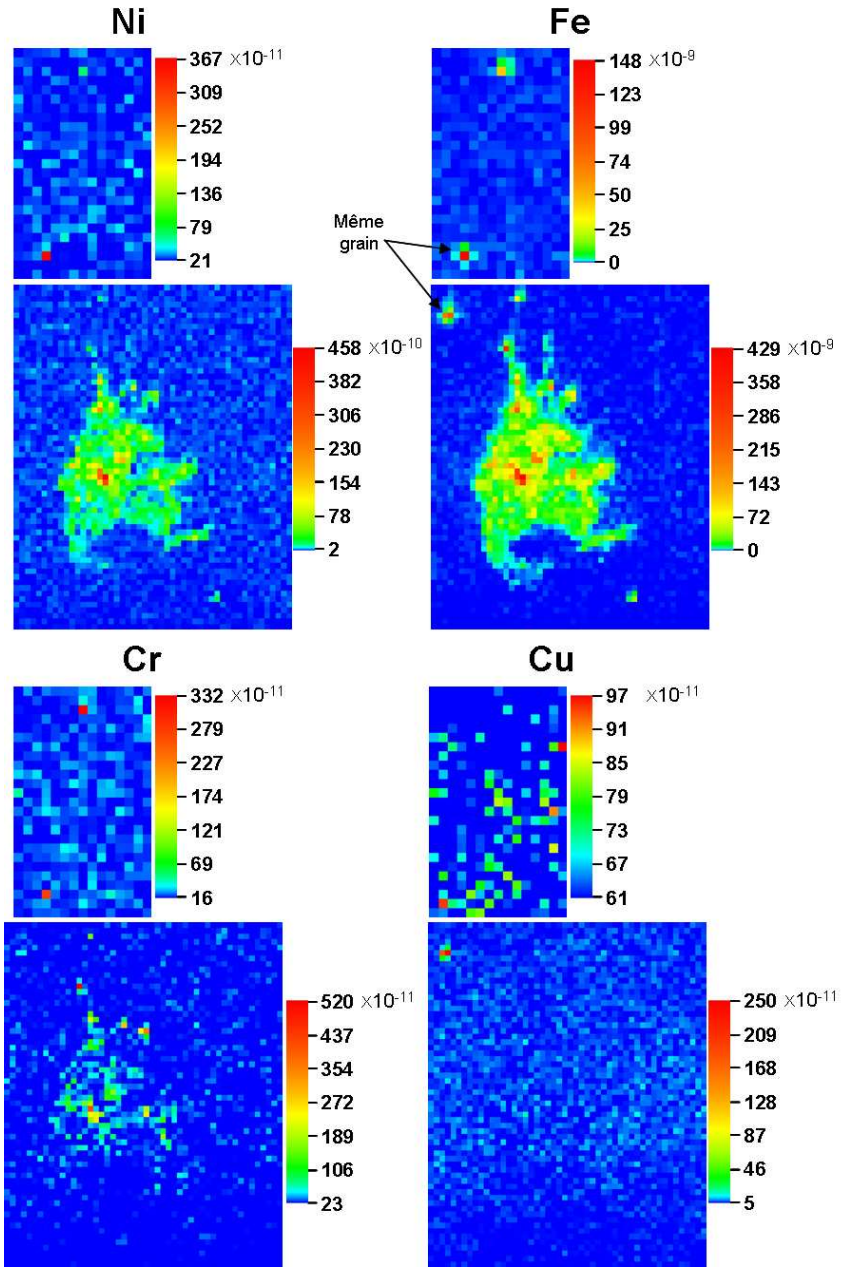


Figure 2.8 – *Cartes de la distribution de Fe, Ni, Cr et Cu dans l'échantillon C2009 03apr06. L'échelle de couleur est donnée en nombre de coups (pour un temps de comptage de 0.5s) normalisé par le nombre de photons incidents. Pixel=*$2\times5\,\mu m^2$.

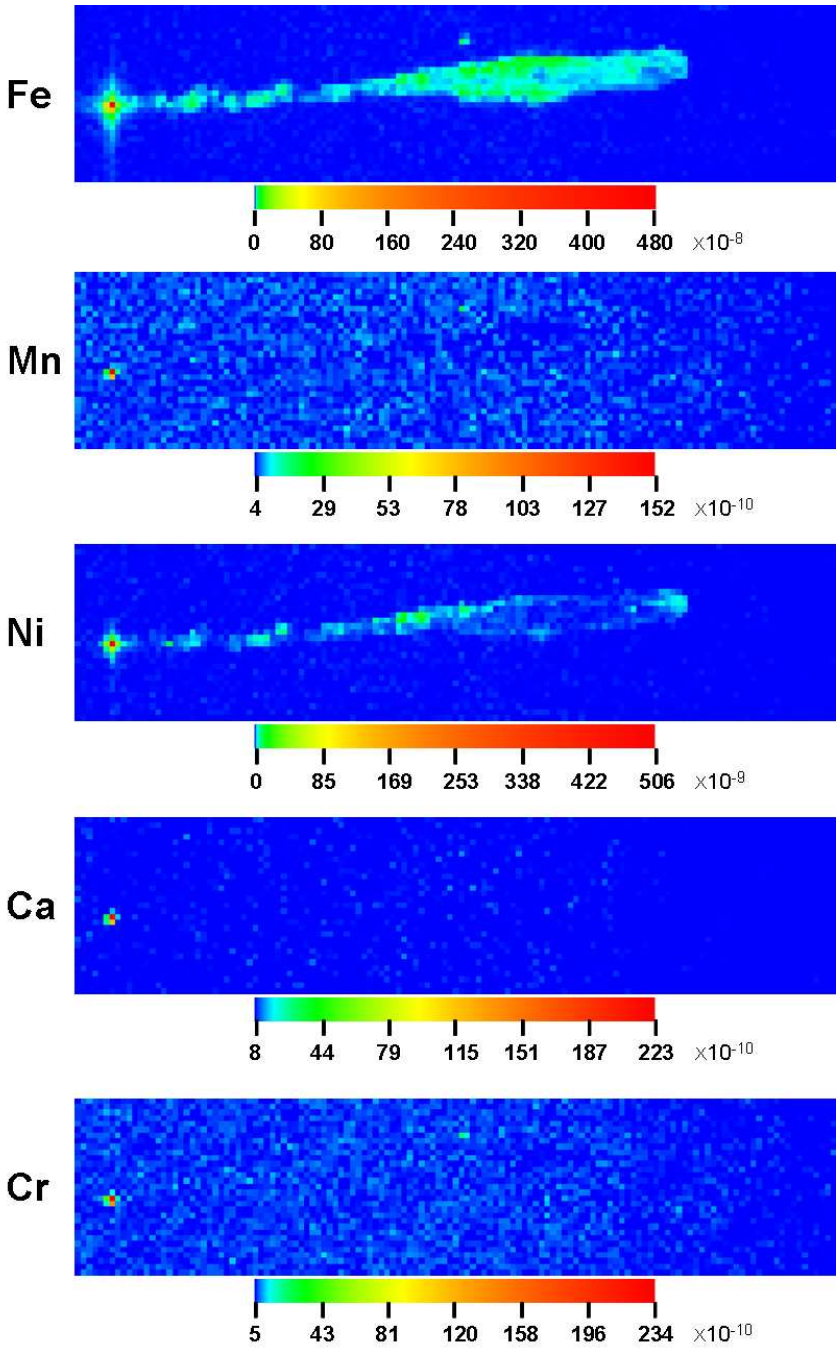


Figure 2.9 – *Cartes de la distribution de Fe, Mn, Ni, Ca et Cr dans l'échantillon C2009 04apr06. L'échelle de couleur est donnée en nombre de coups (pour un temps de comptage de 1s) normalisé par le nombre de photons incidents. Pixel=2×2,2 μm^2.*

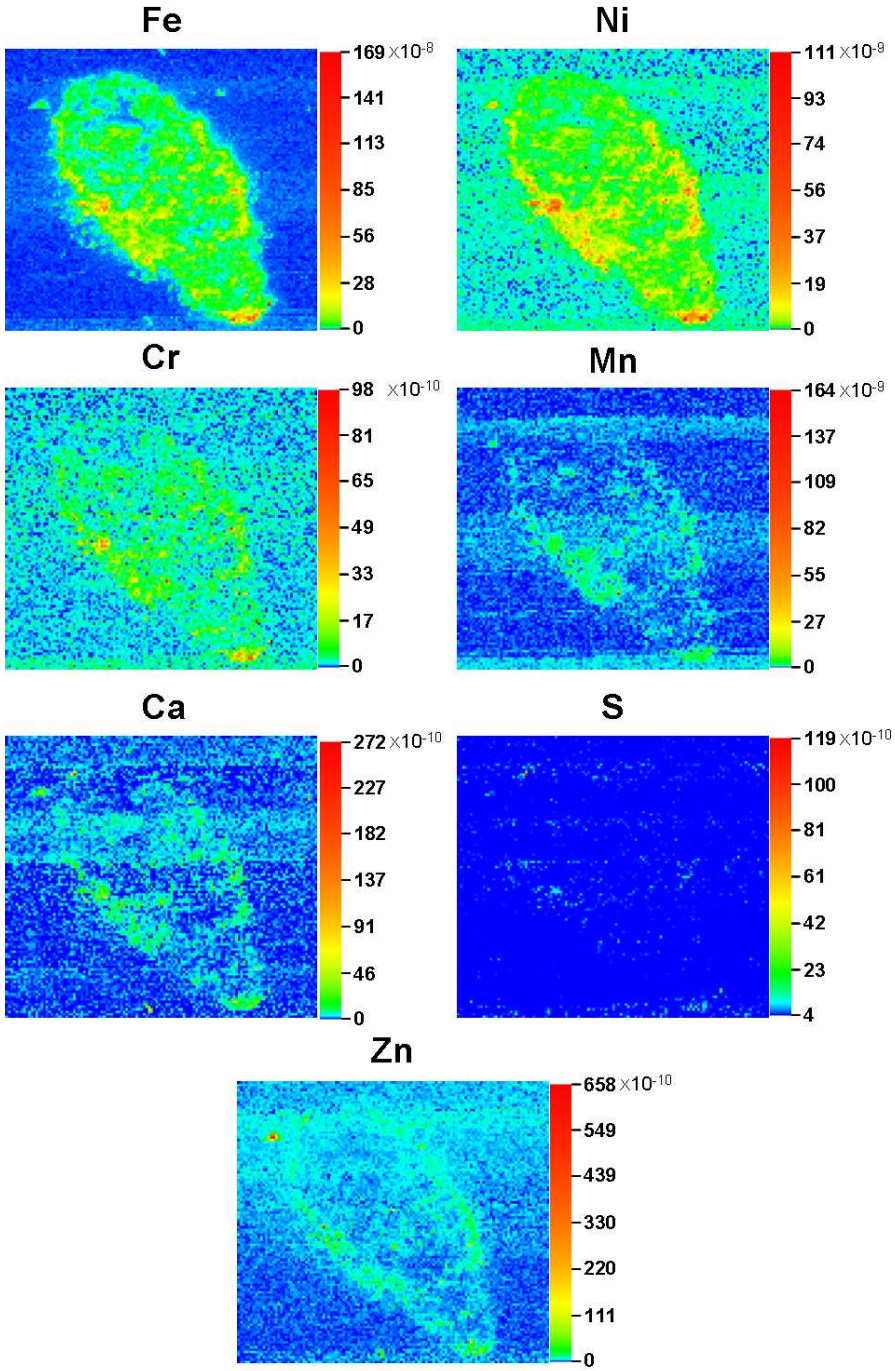


Figure 2.10 – *Cartes de la distribution de Fe, Ni, Cr, Mn, Ca, S et Zn dans l'échantillon C2009 24mar06. L'échelle de couleur est donnée en nombre de coups (pour un temps de comptage de 0.5s) normalisé par le nombre de photons incidents. Pixel=5×2 μm^2.*

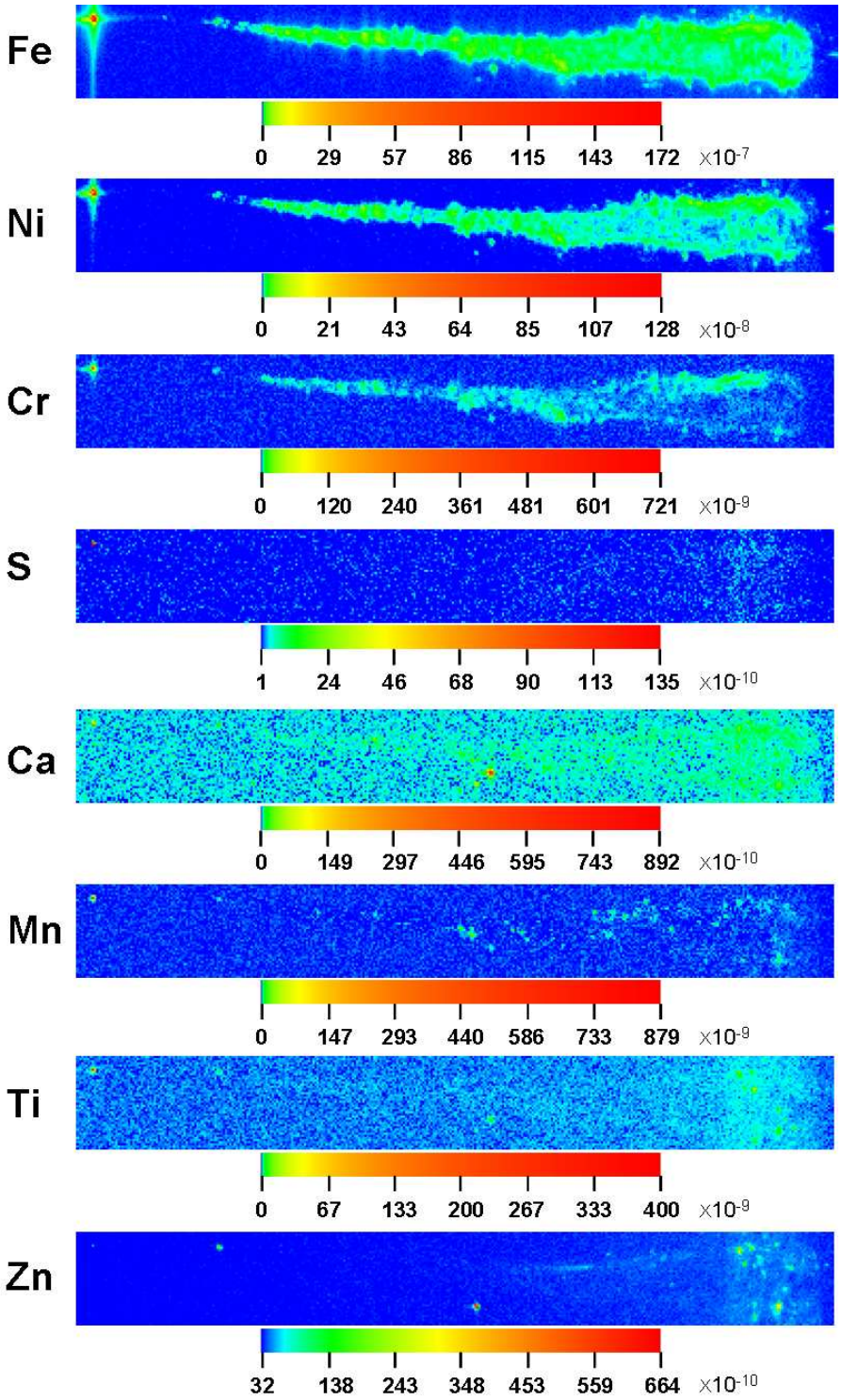


Figure 2.11 – *Cartes de la distribution de Fe, Ni, Cr, S, Ca, Mn, Ti et Zn dans l'échantillon C2009 29mar06. L'échelle de couleur est donnée en nombre de coups (pour un temps de comptage de 1.5s) normalisé par le nombre de photons incidents. Pixel=4,4×2 μm^2.*

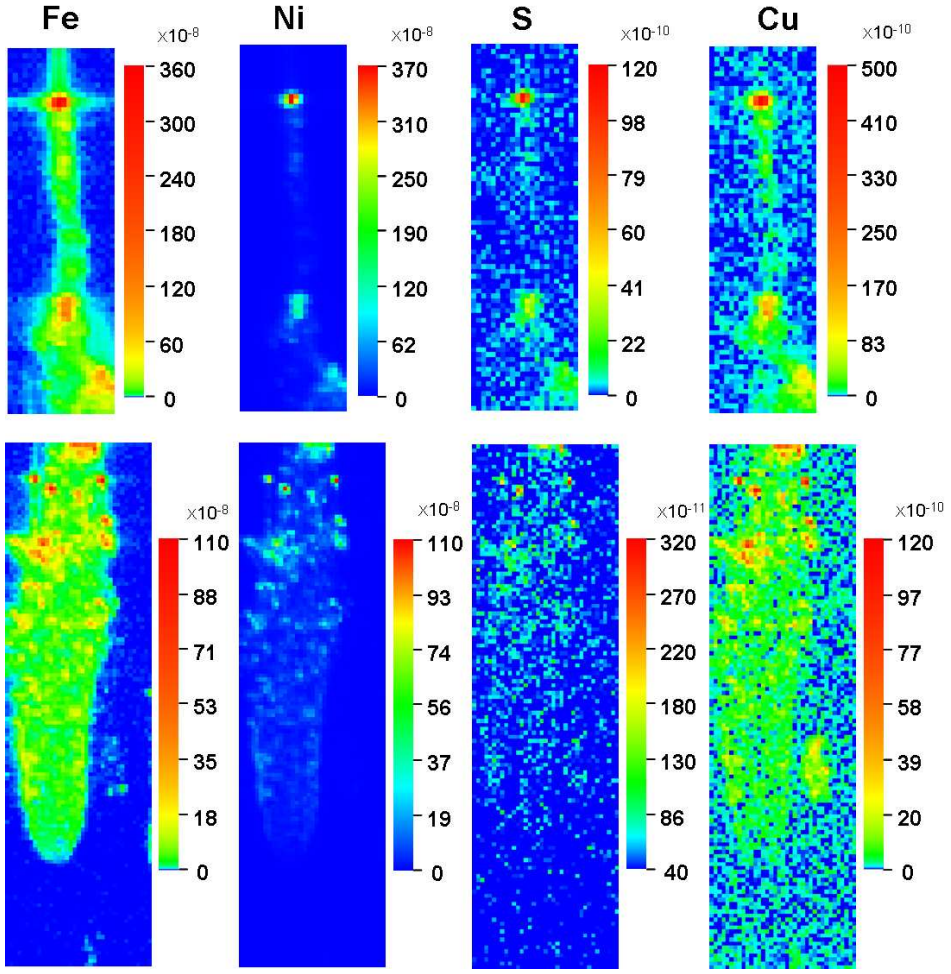


Figure 2.12 – *Cartes de la distribution de Fe, Ni, S et Cu dans l'échantillon C2009 27mar06. L'échelle de couleur est donnée en nombre de coups (pour un temps de comptage de 0.5s) normalisé par le nombre de photons incidents. Pixel=1,5×2 μm^2 pour la carte du haut, 2×2 μm^2 pour celle du bas.*

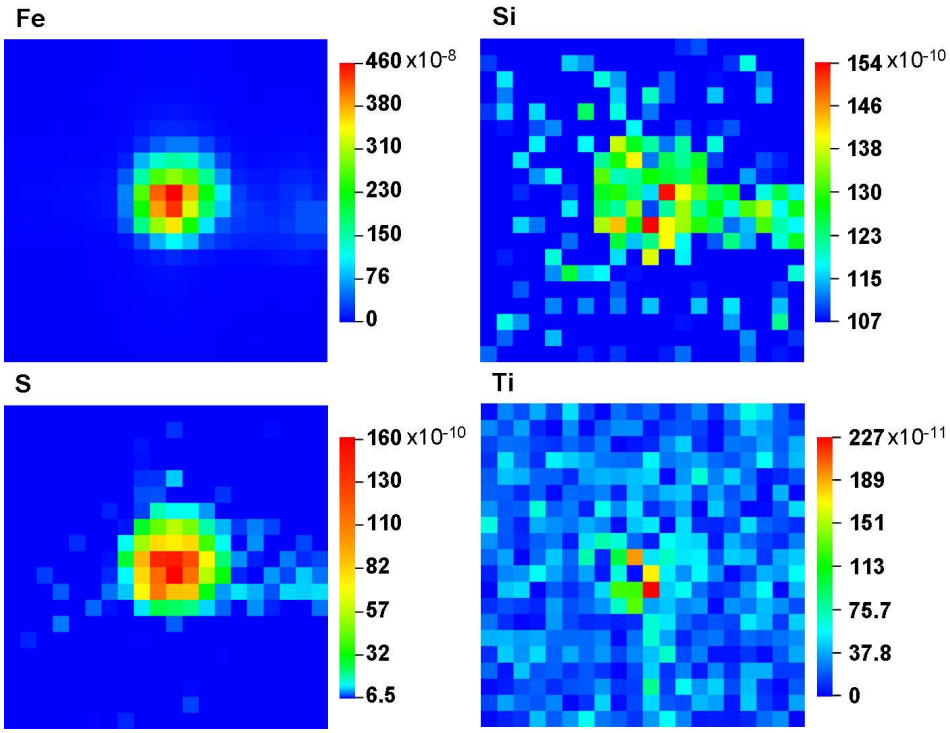


Figure 2.13 – *Cartes de la distribution de Fe, Si, S et Ti dans la particule finale de l'échantillon C2009 27mar06. L'échelle de couleur est donnée en nombre de coups (pour un temps de comptage de 2s) normalisé par le nombre de photons incidents. Pixel=1×1 μm^2.*

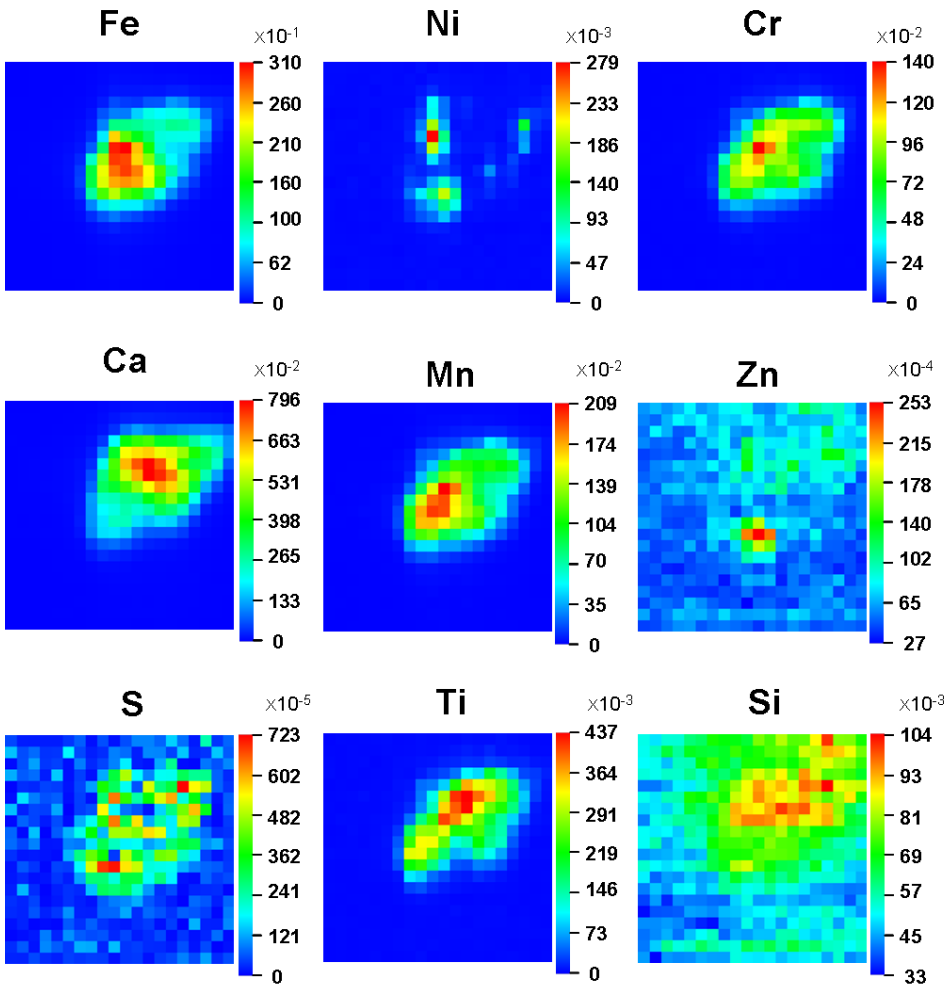


Figure 2.14 – *Cartes de la distribution de Fe, Ni, Cr, Ca, Mn, Zn, S, Ti et Si dans la particule finale de l'échantillon C027. L'échelle de couleur est donnée en nombre de coups (pour un temps de comptage de 3s) normalisé par le nombre de photons incidents. Pixel=1×1 μm^2.*

se faire que par une analyse complète de l'échantillon incluant les grains présents dans la trace et la particule finale.

2.5 Abondances élémentaires des six échantillons

Pour chacun des six échantillons Stardust analysés, la masse des éléments détectés a été calculée selon la méthode décrite section 2.2. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.3. Les cases vides ne signifient pas l'absence certaine d'un élément mais la présence de cet élément sous le seuil de détection, ce dernier étant d'autant plus faible que l'élément est léger. Rappelons que l'oxygène et le silicium étant les éléments majeurs de l'aérogel, l'abondance de ces deux éléments n'a pu être déterminée pour la matière cométaire analysée in-situ dans l'aérogel.

La composition des grains de poussière de la comète Wild 2 a été comparée aux abondances mesurées dans la matrice des chondrites de type CI. Ces dernières sont en effet supposées représenter la composition de notre Système Solaire pour les éléments non volatils (Anders et Grevesse, 1989). Le Tableau 2.3 indique également la valeur du rapport Fe/Ni pour chacun des échantillons. Le fer et le nickel sont présents dans un échantillon dans un rapport chondritique si le rapport Fe/Ni est de l'ordre de 18. Ce rapport a été couramment utilisé, en particulier pour les collectes en orbite basse terrestre ou dans la stratosphère, pour distinguer les grains ayant une origine terrestre de ceux ayant une origine extraterrestre. Le rapport Fe/Ni est par exemple supérieur à 600 dans le basalte ou dans la croûte terrestre. Nous constatons que sur les 6 échantillons, 5 présentent un rapport Fe/Ni chondritique. Seul C2009 27mar06 avec un rapport Fe/Ni de 1,4 est soit appauvri en fer, soit enrichi en nickel par rapport aux CI.

En ne considérant que les éléments les plus abondants (O, Mg, Si, Fe, C et S), le fer représente ∼7% de la matière chondritique. Ainsi, le contenu en fer mesuré dans les traces qui varie de 16.9 à 1326.0 pg est comparable au contenu en fer de grains chondritiques ayant une taille allant de 4 à 16 μm, ce qui nous donne un ordre de grandeur de la taille des particules incidentes. Les abondances de chaque élément, normalisées par rapport au fer et comparées aux abondances chondritiques, sont présentées Figure 2.15. On constate une grande dispersion des résultats pour un élément donné ce qui confirme la nécessité de moyenner les informations sur de nombreuses particules si l'on veut connaître la composition élémentaire moyenne de la comète Wild 2. La moyenne pondérée de nos six échantillons semble indiquer que le soufre est sous abondant par rapport aux CI et que le cuivre, le zinc et le sélénium sont à l'inverse sur-abondants.

Elément	C009 4apr06	erreur	C009 track2 24mar06	erreur	C009 29mar06	erreur	C009 3apr06	erreur	C009 27mar06	erreur	C027	erreur
S	2588	14	104339	1988	8064	594	13902	647	52051	2040	152554	11 174
K	1347	8			11953	380	8178	420	9378	974	167812	5733
Ca	1026	4	66376	653	15417	180	3611	145	3951	376	471483	3568
Ti	144	1	2226	161	4341	51	882	47	1096	115	12085	653
Cr	159	1	16616	112	10628	42	1481	26	36	8	46821	485
Mn	69	< 1	11342	53	562	13	936	15	47	4	23409	208
Fe	16885	10	1065850	807	785295	503	81001	99	321087	351	1325954	1382
Co	147	<1	7091	45	6036	15	487	12	7328	46	6939	146
Ni	1094	<1	62788	77	46229	39	4503	14	224580	239	61379	176
Cu	38	<1	1435	20	1417	9	242	7	2459	22	8503	112
Zn	51	<1	4243	22	3606	13	396	5	52	17	29870	183
Ga	8	<1			5	3	64	3	1	<1	255	25
Ge			329	11			30	3	4	8	359	41
Se	41	<1	278	19	175	6	104	5	172	16	1224	78
Masse totale	23766		1342913		903039		115990		636663		2569216	
Fe/Ni	15.4		17.0		17.0		18.0		1.4		21.6	

Tableau 2.3 – *Analyses SXRM des échantillons Stardust in-situ dans l'aérogel. Les masses sont exprimées en femtogramme.*

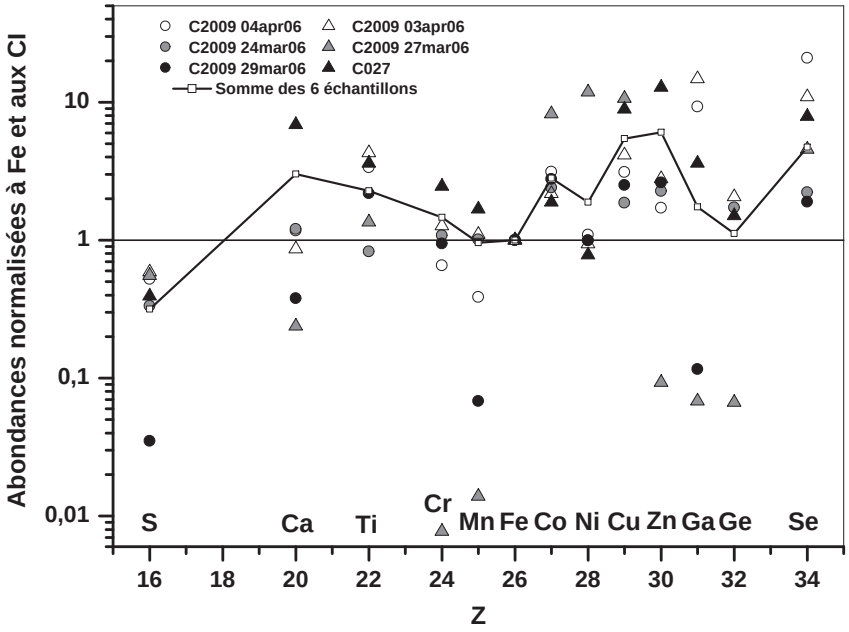


Figure 2.15 – *Comparaison des abondances élémentaires mesurées pour les 6 échantillons et de l'abondance élémentaire moyenne déduite, avec la composition des météorites de type CI. Une valeur de 1 indique un parfait accord entre l'abondance mesurée dans l'échantillon et l'abondance que l'on s'attend à trouver si le grain a une composition chondritique.*

2.6 Abondances élémentaires des grains de Wild 2 déterminées par les PETs

2.6.1 Techniques d'analyse utilisées

Durant la phase d'étude préliminaire, 23 échantillons ont été analysés par les membres du PET *Bulk Composition* dans le but de déterminer la composition élémentaire moyenne de la comète Wild 2. Les traces ont ainsi été analysées par sept groupes de recherche différents, utilisant deux méthodes complémentaires (Flynn *et al.*, 2006a). La première consiste à enregistrer un spectre de fluorescence complet, avec un long temps d'intégration, pour chaque point de l'ensemble de la trace et de la particule finale, méthode que nous avons nous même adoptée. D'autres équipes ont d'abord fait des cartes rapides des échantillons afin d'y localiser les régions riches en matériaux, de longs temps d'intégration ont ensuite été utilisés pour obtenir les spectres de fluorescence des régions sélectionnées. La première méthode présente l'avantage d'être plus fiable pour les éléments les plus abondants, la seconde est plus sensible aux éléments présents en trace dans les échantillons. Les compositions moyennes obtenues par ces deux méthodes sont similaires, indiquant que les

erreurs statistiques dans chaque jeu de données dominent les erreurs systématiques introduites par chacune des méthodes.

2.6.2 Estimation des incertitudes

Il y a quatre sources d'erreur possibles dans la détermination de la composition moyenne des grains qui ont produit les traces : la précision des analyses, la ré-absorption de la fluorescence par l'aérogel et par les particules elles même, la mesure dans laquelle la matière analysée est représentative de toute la matière présente dans la particule initiale, l'erreur due au fait que l'on ne moyenne qu'un petit nombre de particules ayant des compositions extrêmement diverses. Les analyses SXRM sont exactes à $\pm 20\%$ pour les éléments dont $Z \geq 24$ (Cr) et les corrections restent minimes pour les éléments ayant $Z \geq 20$ (Ca). Par ailleurs en analysant les traces, on ne peut jamais être certain d'analyser la totalité de la matière présente dans le grain incident. La matière vaporisée peut en effet être perdue en s'échappant par la cavité formée par le grain incident. La matière vaporisée a également pu pénétrer à travers l'aérogel depuis les bords de la trace comme cela a été observé pour la matière organique (Sandford *et al.*, 2006). Néanmoins, la plus grande source d'incertitude dans la détermination de la composition moyenne est intrinsèque aux échantillons cométaires et provient de la grande hétérogénéité de la composition des particules. Cette incertitude a été estimée à l'aide d'une simulation de Monte-Carlo en supposant que la taille des grains ainsi que leur composition sont représentatives de l'ensemble de la population des grains de poussière ayant frappé le collecteur d'aérogel. Les intervalles de confiance 1σ et 2σ ont été déterminés en générant des ensembles composés d'éléments tirés au hasard parmi les données observées pour les 23 échantillons (Flynn *et al.*, 2006a). Les barres d'erreur à 1σ sont représentées sur le graphique de la Figure 2.16.

2.6.3 Résultats et comparaison aux abondances chondritiques

Les données de l'ensemble des équipes membres du PET *Bulk composition* ont donc été mises en commun afin d'avoir une statistique suffisante pour pouvoir conclure quant à la composition des grains de poussière de la comète Wild 2.

L'élément Fe a été détecté dans les 23 échantillons, Ni dans 22, S dans 21, Ca, Cr, et Mn dans 20, Zn dans 17, Ga dans 14, Ti et Se dans 9. Lorsqu'un élément n'a pas été détecté, une concentration égale à zéro a été prise en compte pour le calcul de la moyenne. Ceci a pour conséquence de sous estimer la moyenne pour les éléments peu abondants. Les abondances de chaque élément par rapport au fer, normalisées aux abondances dans les CI, obtenues pour l'ensemble des échantillons sont présentées Figure 2.16. Ces abondances varient de plus de deux ordres de grandeur d'une trace à l'autre et confirment qu'une composition moyenne fiable ne peut être déterminée qu'en moyennant sur un nombre suffisant de traces. Si l'on s'intéresse à la somme obtenue pour les 23 échantillons, nous constatons que les abondances normalisées au fer sont en accord avec les valeurs chondritiques avec un intervalle de confiance de 1σ

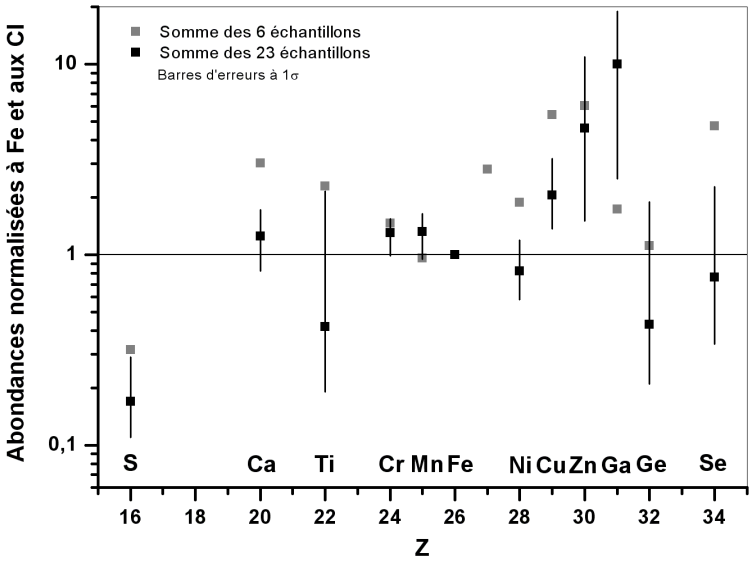


Figure 2.16 – *Abondance élémentaire moyenne déduite de l'analyse des 23 traces analysées pendant la phase d'étude préliminaire des échantillons Stardust. (D'après les données de Flynn* et al. *(2006b)).*

pour Ca, Mn, Ti, Ni, Cr, Ge, et Se. En revanche, nous observons un enrichissement en Cu, Zn et Ga et une déplétion en S, toujours par rapport aux valeurs chondritiques. Notons que Ge et Se n'étant détectés que dans quelques particules, la valeur centrale et la limite inférieure sont peut être sous-estimées.

2.7 Comparaison aux abondances mésurées dans les cratères d'impacts

Dans le même temps, les résidus contenus dans les cratères des feuilles d'aluminium qui recouvraient les armatures du collecteur ont été analysés par les équipes du PET *Aluminum foil*. Des informations sur le contenu en silicium des grains incidents peuvent alors être obtenues, ce qui est impossible pour la matière cométaire analysée *in-situ* dans l'aérogel. Les feuilles d'aluminium, comme l'aérogel, contiennent des impuretés et notamment des inclusions de fer, parfois des inclusions riches en silicium et également d'autres éléments en trace. Les résidus d'impact sont néanmoins identifiés sans ambiguité par SEM-EDX (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive using X-Ray) jusqu'à des diamètres de cratères inférieurs au micron, c'est-à-dire pour des grains incidents submicroniques. Ce n'est que dans le cas des cratères les plus gros ($>50\,\mu$m), beaucoup moins nombreux, que les techniques de spectrométrie de

masse à temps de vol (TOF-SIMS pour Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) beaucoup plus précises peuvent être utilisées. Des études préliminaires ont été faites afin de déterminer quels éléments sont susceptibles d'être perdus suite à l'impact dans les feuilles d'aluminium. Différents projectiles ont été bombardés à des vitesses de l'ordre de 6 km.s^{-1} dans des feuilles d'aluminium identiques à celles utilisées comme collecteurs pour la mission Stardust. Ces études ont montré que pour les cratères ayant un diamètre supérieur à 50 μm , les pertes de S, Na, Mg, Si, et Fe ne sont que limitées (Kearsley *et al.*, 2007). L'analyse des résidus fournit donc un bon moyen d'étudier la composition élémentaire des grains de Wild 2, complémentaire aux analyses des keystones.

Sept cratères ayant un diamètre $\geq$50 μm ont donc été étudiés par SEM-EDX, cratères produits par des particules incidentes ayant une masse comprise entre 3 et 178 ng d'après les calibrations faites par Kearsley *et al.* (2006), 6 des 7 particules ayant une masse inférieure à 17 ng. Seuls Fe, Si et Mg ont été détectés dans les 7

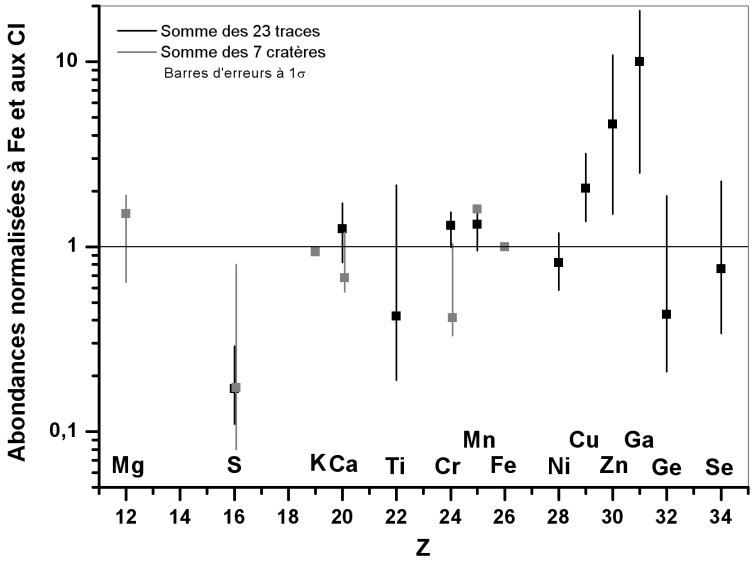


Figure 2.17 – *Abondances normalisées par rapport à Fe et aux CI obtenues en moyennant les résultats de l'analyse des résidus de 7 cratères formés dans les feuilles d'aluminium. Les barres d'erreur n'ont pu être déterminées que pour S, Ca et Cr. Les autres éléments n'ont pas été détectés dans un nombre suffisant de cratères pour que les barres d'erreur aient pu être déterminées. Les résultats obtenus pour l'ensemble des 23 traces analysées pendant la phase d'études préliminaire ont également été tracés pour comparaison. (D'après les données de Flynn* et al. *(2006b)).*

cratères analysés. Les abondances moyennes normalisées par rapport à Fe et aux

CI (Figure 2.17) sont en accord avec les abondances chondritiques pour Mg, K, Ca, Cr et Mn. Les abondances mesurées dans les cratères pour Ca et Cr sont bien plus faibles que celles mesurées dans les traces. L'analyse des résidus des cratères fournit les mêmes tendances que l'analyse des keystones et confirment la déplétion en soufre observée précédement.

En examinant les feuilles d'aluminium au SEM, de nombreux cratères bien plus petits ($<2\,\mu$m) ont pu être identifiés. Ces cratères ont été formés par l'impact de particules mesurant de $\sim$20 à 400 nm de diamètre (Kearsley *et al.*, 2006). Les analyses SEM-EDX des résidus présents dans ces quelques centaines de petits cratères ont permis de montrer que les particules incidentes sont composées de silicates, de sulfures et d'un mélange de silicates et de sulfures (Hörz *et al.*, 2006). Néanmoins, la distribution en masse des grains ayant impacté le collecteur (Hörz *et al.*, 2006) montre que la majeure partie de la masse collectée se trouve sous la forme de grosses particules. La masse totale de matière contenue dans ces petits cratères n'est donc pas en mesure de modifier significativement les abondances élémentaires moyennes mesurées pour les traces et les gros cratères.

2.8 Conclusion

Les seules mesures directes de la composition élémentaire d'une comète dataient du survol de la comète 1P/Halley par les sondes Giotto et Vega en 1986 (Kissel *et al.*, 1986a,b). Les spectromètres de masse à temps de vol embarqués avaient permis de montrer que les éléments majeurs réfractaires étaient présents en abondance chondritique dans la comète à un facteur deux près (Jessberger et Kissel, 1991; Schulze *et al.*, 1997). Il est important de remarquer que ces résultats se basent sur l'analyse de moins de 1ng de matière cométaire, ce qui ne représente pas plus de 1% de la matière analysée dans les keystones pendant la période d'étude préliminaire.

Les grains de Wild 2 ramenés sur Terre par la sonde Stardust apparaissent appauvris en S d'un facteur 6 et enrichis en Cu, Zn et Ga d'un facteur 2, 5 et 10 respectivement, comparés aux abondances mesurées dans les CI. Le soufre apparaît déplété à la fois dans les traces et dans les cratères les plus gros ce qui tend à prouver que cet appauvrissement est bien réel. Cependant pour les analyses faites *in-situ* dans l'aérogel, le signal de la raie de fluorescence K_α a une énergie très faible (2,3 keV) et peut être atténué lors de la traversée de l'aérogel avant d'atteindre le détecteur. La prise en compte de ce phénomène a pour effet d'augmenter l'abondance du soufre d'un facteur $\sim$2, ce qui ne permet pas d'expliquer la déplétion d'un facteur 6 observée. La contribution de l'aérogel ayant été soustraite des spectres de fluorescence, les surabondances mesurées pour Cu, Zn et Ga ne semblent pas pouvoir s'expliquer par une analyse erronée des données puisque la prise en compte du signal de l'aérogel aurait plutôt tendance à sous-estimer l'abondance des éléments.

Chapitre 3

Interprétation des résultats

Sommaire

3.1 Comparaison aux abondances élémentaires des objets primitifs 113
3.2 Comparaison aux abondances élémentaires du MIS diffus 115
3.3 Contraintes sur la formation de la matière cométaire ? . 119

3.1 Comparaison aux abondances élémentaires des objets primitifs

Les abondances élémentaires de plusieurs centaines d'IDPs ont été déterminées par EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy), SXRF (Synchrotron X-Ray Fluorescence), PIXE (Proton-Induced X-ray Emission) et INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis). Ces différentes analyses révèlent que la composition de la plupart des CP-IDPS et CS-IDPS correspond à la composition des météorites de types CI. Il faut néanmoins noter que le carbone fait exception et qu'il est parfois enrichi d'un facteur 5 par rapport aux abondances des CI (Keller *et al.*, 1994). Les abondances mesurées dans les échantillons Stardust peuvent être comparées aux abondances élémentaires déterminées par Schramm *et al.* (1989) à partir de l'analyse de 200 IDPs par EDS. Ces travaux montrent qu'à un facteur deux près, les abondances de O, Mn, Al, S, Ca, Cr, Mg, Fe et Ni sont chondritiques, les CP-IDPs étant plus proches des valeurs chondritiques que les CS-IDPs. A la différence des CP-IDPs, le magnésium et le calcium apparaissent sous abondants dans les CS-IDPs. Le manque de magnésium et de calcium dans la matrice des météorites de type CI est attribué à de l'altération aqueuse, qui conduit à la formation de sulfates de calcium et de carbonates. Les abondances mesurées dans les CS-IDPs pour Mg et Ca semblent donc indiquer que ces grains ont subi une altération aqueuse, explication qui est compatible avec la présence de silicates hydratés dans les CS-IDPs. L'absence de déplétion dans les CP-IDPs indiquerait ainsi que l'altération aqueuse sur leur corps parent a été très limitée, voire inexistante, comparée aux corps parents des météorites.

Les météorites chondritiques de types CM, CV et CO montrent une déplétion en éléments modérément volatils[1] corrélée à leur température de condensation, la déplétion étant d'autant plus importante que la température de condensation est faible. De nombreux travaux ont cherché à expliquer quels processus sont responsables de cette déplétion (Anders, 1964; Wasson et Chou, 1974; Wai et Wasson, 1977; Wasson, 1977; Yin, 2005). Cette question est encore aujourd'hui sujet à débat mais le scénario favorisé est celui de Wasson et collaborateurs (Wasson et Chou, 1974; Wai et Wasson, 1977; Wasson, 1977), qui proposent que les déplétions observées soient la conséquence d'une condensation incomplète du gaz de la nébuleuse solaire. Le gaz en expansion se dissipant rapidement en se refroidissant, la quantité d'éléments volatils présents dans le gaz de la nébuleuse diminue avec le temps. Lorsque la température atteint la température de condensation d'un élément donné, il reste moins de cet élément que ceux qui ont pu se condenser à une température plus élevée.

Les abondances élémentaires déterminées par Schramm *et al.* (1989) dans les IDPs sont présentées Figure 3.1, normalisées par rapport au silicium et aux abondances chondritiques. Les abondances mesurées dans les 23 échantillons Stardust, dans les météorites de type CM (Jarosewich, 1990) et dans la matrice des CI (McSween et Richardson, 1977) sont également présentées pour comparaison. Les rapports normalisés au silicium pour les grains de Wild 2 ont été déterminés à partir du rapport Fe/Si mesuré par SEM-EDX dans sept cratères ayant un diamètre $\geq$50 μm et en supposant que ce rapport Fe/Si est le même pour les grains piégés dans l'aérogel. L'abondance du soufre est la même pour les CP et les CS-IDPs et montre une déplétion par rapport aux abondances chondritiques. La déplétion est toutefois bien moindre que pour les grains de la comète Wild 2. Le rapport S/Si des IDPs est inférieur de 30% à celui des CI (Tableau 3.1) tout en étant beaucoup plus élevé que celui des autres types de météorites chondritiques (S/Si=0,39 dans les CM, 0,19 dans les chondrites ordinaires de type L (Jarosewich, 1990)). Il faut noter que la prise en compte de la réabsorption de la fluorescence du soufre par l'aérogel ferait augmenter son abondance d'un facteur $\sim$4, ce qui donnerait un rapport S/Si$\sim$0,5. L'analyse de la composition élémentaire de la comète de Halley par les sondes Giotto et Vega 1 et 2 indique en revanche un rapport S/Si$\sim$0,915 proche de la valeur chondritique (Schulze *et al.*, 1997). Jusqu'au retour des échantillons Stardust, les CP-IDPs étaient considérés comme ayant une origine cométaire. Au vue de la différence constatée ici pour l'abondance du soufre, on peut se demander si cette filiation est bien réelle. Il faut cependant remarquer que si les résultats obtenus pour les échantillons Stardust sont riches d'enseignement, il ne faut pas oublier que chaque mission ne permet d'étudier qu'une seule comète et la diversité des différentes comètes étudiées jusqu'à présent montrent qu'il est risqué de tirer des conclusions générales.

L'analyse élémentaire des échantillons de Wild 2 a également révélé des enrichisssements significatifs en Cu, Zn et Ga par rapport aux valeurs chondritiques, ces enrichissements sont également observés dans les IDPs. Les travaux de Flynn *et al.*

[1]Eléments ayant une température de condensation $T_C \sim$ 650-1350 K.

Echantillons	S/Si normalisé aux CI
IDPs chondritiques	
Tous	0,691
CP-IDPs	0,810
CS-IDPs	0,662
Météorites	
CI	1
CM	0,39
Matrice des CI	0,250
Comètes	
Wild 2	0,13 - 0,5
Halley	0,915

Tableau 3.1 – *Rapports S/Si normalisés aux abondances chondritiques (Anders et Grevesse, 1989) mesurés dans les IDPs chondritiques (Schramm* et al.*, 1989), les météorites CI (Anders et Grevesse, 1989), CM (Jarosewich, 1990), la matrice des CI (McSween et Richardson, 1977) et dans les grains des comètes Wild 2 (Flynn* et al.*, 2006b) et Halley (Schulze* et al.*, 1997).*

(1996a) montrent en effet que tous les éléments ayant une température de condensation inférieure à celle du manganèse (1190 K), à part le soufre, sont enrichis par rapport aux abondances des CI dans les IDPs. Sur la base de l'analyse d'une cinquantaine d'IDPs, des enrichissements d'un facteur 1,5 à 3 par rapport aux CI ont été mesurés pour Cu, Zn, Ga, Ge, Se et des enrichissements encore plus importants pour le brome (Flynn *et al.*, 1993a). Il faut cependant noter que Ge et Se ont été mesurés en abondances chondritiques dans Wild 2. Il semblerait en tout cas que les grains de la comète Wild 2, tout comme les IDPs, échantillonnent une zone riche en volatils du Système Solaire en formation.

3.2 Comparaison aux abondances élémentaires du MIS diffus

Le milieu interstellaire (MIS) est constitué à la fois de gaz et de poussières. La phase gazeuse est composée d'atomes, d'ions, de radicaux mais aussi de molécules. La poussière est formée de carbones amorphes et de silicates et représente environ 1% de la masse du MIS. Les grains de poussière ont une taille allant du nanomètre au micron (Mathis, 1990). Le Système Solaire s'est formé à la suite de l'effondrement d'un nuage moléculaire composé de gaz et de poussières, il existe donc vraisemblablement un lien entre les matériaux de notre Système Solaire et la matière insterstellaire à partir de laquelle ils se sont formés. Si on suppose que la composition du MIS n'a pas évolué depuis la formation du Système Solaire, nous pouvons considérer que la composition du MIS local est représentative de la composition du nuage pré-solaire. Seule

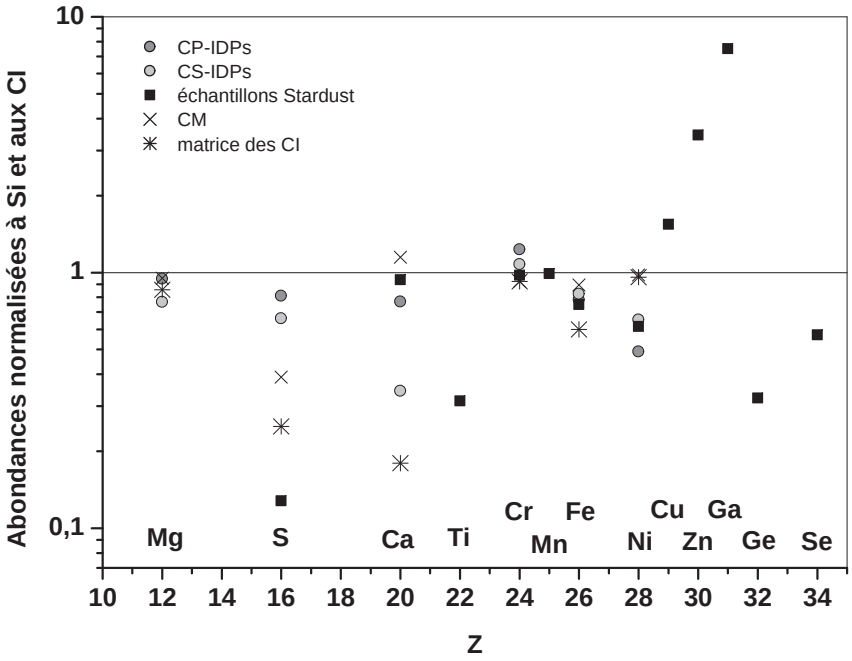


Figure 3.1 – *Comparaison des abondances élémentaires mesurées dans les échantillons Stardust (Flynn* et al.*, 2006b) aux abondances élémentaires mesurées dans les IDPs (Schramm* et al.*, 1989), les CM (Jarosewich, 1990) et la matrice des CI (McSween et Richardson, 1977). Pour les échantillons Stardust, les abondances ont été normalisées à Si et aux CI en utilisant le rapport Fe/Si mesuré dans les cratères les plus gros (>50 μm).*

la fraction des éléments qui est restée dans la phase gazeuse peut être détectée dans le MIS et les éléments ayant été incorporés dans les grains ne peuvent plus être observés directement. On dit alors qu'ils sont *déplétés* de la phase gazeuse. La détermination des abondances élémentaires se fait par l'analyse des bandes d'absorption dans l'ultraviolet (UV). De nombreuses lignes de visée ont à ce jour été étudiées (Savage et Sembach, 1996; Howk *et al.*, 1999; Cartledge *et al.*, 2001) et les abondances dans la phase gazeuse de plus de 30 éléments, plus lourds que l'hélium, ont été déterminées. Les abondances élémentaires mesurées dans les échantillons Stardust peuvent ainsi être comparées aux abondances élémentaires de la phase gazeuse du MIS obtenues sur la ligne de visée de ζ Ophiucius, étoile fréquemment utilisée comme standard pour l'étude des déplétions du MIS (Figure 3.2). Les abondances des éléments normalisées à 10^{12} atomes d'hydrogène et aux abondances chondritiques (Palme et Beer, 1993) sont tracées en fonction de leur température de condensation. Les données sur la phase gazeuse du MIS ont été extraites de Palme et Jones (2005). L'abondance de la plupart des éléments très volatils et modérément volatils jusqu'à des tempéra-

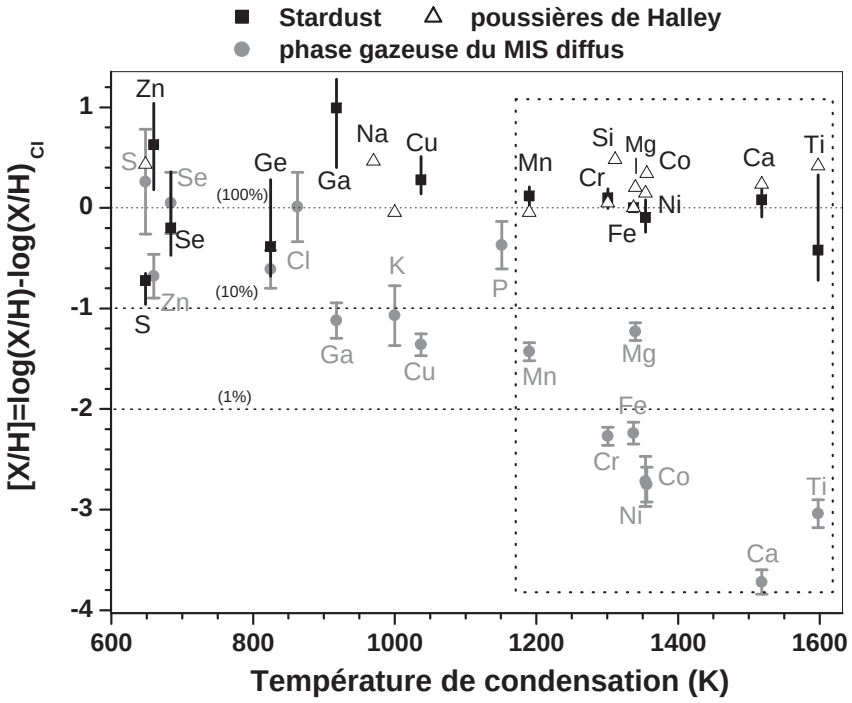


Figure 3.2 – *Comparaison des abondances élémentaires mesurées dans les échantillons Stardust (Flynn* et al.*, 2006b) aux abondances élémentaires de la phase gazeuse du milieu insterstellaire diffus (Palme et Jones, 2005) obtenues sur la ligne de visée de ζ Ophiucius. Les abondances relatives aux abondances des CI sont tracées en fonction de la température de condensation des éléments. Les abondances mesurées dans la poussière de Halley (Jessberger et Kissel, 1991) ont également été reportées.*

tures de condensation d'environ 900 K (à 10^{-4} bar) est, à un facteur deux près, la même dans le MIS et dans les CI. Ceci montre que la quasi totalité de ces éléments se trouve sous forme gazeuse dans le MIS et leurs abondances élémentaires dans le MIS sont similaires à celles du Système Solaire. A des températures de condensation plus élevées, on voit très nettement une tendance des déplétions à augmenter avec la température de condensation. Les éléments les plus réfractaires sont ainsi absents de la phase gazeuse du MIS et sont donc présents sous forme condensée dans les grains. Puisque les déplétions sont dépendantes de la température de condensation des éléments, cela semble compatible avec une formation des grains par condensation dans les enveloppes des étoiles en fin de vie. Les abondances mesurées dans le MIS diffus nous indiqueraient ainsi quels éléments se sont condensés dans l'enveloppe des étoiles évoluées et quels éléments sont restés dans la phase gazeuse. Pourtant, les modèles d'évolution de la poussière montrent que la durée de vie des grains dans le MIS, $\sim 4\times10^8$ ans (Jones *et al.*, 1996), est dix fois inférieure au temps nécessaire

pour réalimenter le MIS en poussières nouvellement formées, $\sim 3\times10^9$ ans (Jones *et al.*, 1994). Ces résultats impliquent qu'une partie de la poussière se forme directement dans le MIS. Or les conditions physiques (température et pression) du MIS ne permettent pas facilement la re-formation de la poussière et surtout l'observation d'une dépendance des déplétions de la phase gazeuse du MIS avec la température de condensation des éléments n'est plus du tout explicable.

Les abondances élémentaires mesurées dans les échantillons Stardust sont comparées à celles mesurées dans la poussière de la comète de Halley ainsi qu'aux abondances élémentaires de la phase gazeuse du MIS diffus dans la Figure 3.2. Les spectromètres de masse à temps de vol PIA, PUMA 1 et 2 à bord de Giotto et Vega 1 et 2 ont permis de déterminer la composition élémentaire de la poussière de Halley (Jessberger et Kissel, 1991; Schulze *et al.*, 1997). A un facteur deux près, les éléments majeurs réfractaires sont présents en abondances chondritiques. Si aucune information n'a pu être obtenue pour le cuivre et le gallium, ces observations montrent en revanche que le soufre et le zinc sont présents en abondances chondritiques dans la poussière de Halley. Le carbone et l'azote apparaissent enrichis par rapport aux abondances chondritiques (Jessberger *et al.*, 1988), la surabondance en C étant comparable à celle observée dans les IDPs par Schramm *et al.* (1989). Des enrichissements en hydrogène et en oxygène ont également été constatés par Jessberger *et al.* (1988), mais pas par Schulze *et al.* (1997), vraisemblablement à cause d'un effet de sélection, en tout cas pour l'hydrogène, l'étude de Schulze se focalisant sur l'étude des RFEs (Rock-Forming Elements), éléments constitutifs de la roche de la comète. Le carbone et l'azote sont donc surabondants par rapport aux abondances cosmiques et sont associés à O et H. Ils forment ainsi une phase organique appelée **CHON** (Kissel *et al.*, 1986a,b; Jessberger *et al.*, 1988). Dans les échantillons Stardust, des rapports O/C et N/C encore plus élevés que ceux mesurés dans la matière organique des chondrites ou dans celle de Halley (Kissel et Krueger, 1987) ont été observés (Sandford *et al.*, 2006), valeurs en revanche compatibles avec les mesures faites dans les IDPs (Flynn *et al.*, 2006c).

Si l'on compare les abondances élémentaires déterminées dans la comète Wild 2 aux abondances de la phase gazeuse du MIS, nous constatons que les éléments fortement déplétés dans le gaz interstellaire sont en abondances chondritiques dans la comète (zone encadrée de la Figure 3.2). Plus de 90% du Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Ca et Ti, sont absents du gaz du MIS et la quasi totalité de ces éléments est donc présente dans les grains, ce qui est cohérent avec la présence de l'ensemble de ces éléments en abondance chondritique dans les échantillons Stardust. Le soufre ne présente quant à lui pas de déplétion dans le MIS diffus et tout le soufre est donc présent dans la phase gazeuse. Le manque de soufre dans les échantillons de Wild 2 pourrait donc avoir un lien avec l'absence de celui-ci dans les grains du MIS diffus (Cf section suivante).

Les abondances chondritiques étant une sorte de *réservoir* absolu, les surabondances de Zn, Cu et Ga dans Wild 2 sont, elles, plus difficiles à interpréter. On ne peut en effet *a priori* pas avoir plus d'atomes d'un élément donné que le nombre

initialement disponible. Ces surabondances indiquent donc que soit la comète a pour l'instant été sous-échantillonnée et qu'en moyennant sur un nombre plus important de grains les abondances de Zn, Cu et Ga se rapprocheraient des abondances chondritiques, soit que ces surabondances sont réelles et que d'autres objets doivent à l'inverse présenter des déplétions en ces trois éléments. De telles déplétions sont en effet observées dans les météorites de type CM2 et CV3 (Flynn, 1996), la tendance des enrichissements observée dans les IDPs étant justement le symétrique des déplétions observées dans les CM2 et les CV3 par rapport aux abondances des CI. Une telle observation pourrait signer un phénomène de condensation incomplète dans les régions internes de la nébuleuse solaire avec un transport rapide vers l'extérieur et mériterait une étude plus approfondie, incorporant dans les séquences de condensation l'étude du comportement de ces éléments plus rares et pour l'instant non pris en compte dans les modèles.

3.3 Contraintes sur la formation de la matière cométaire ?

La nébuleuse solaire était initialement un nuage formé de gaz et de poussières. L'effondrement de ce nuage a eu pour conséquence de chauffer ses régions les plus internes au point que les poussières s'y trouvant ont été vaporisées. Le nuage s'est ensuite refroidi et les minéraux ont commencé à se condenser à partir de la phase gazeuse. Ce processus conduit à un fractionnement des éléments les uns par rapport aux autres, en fonction du minéral qu'ils vont pouvoir former. Si un processus sépare les minéraux de la phase gazeuse avant que la condensation soit complète, cela conduit à un fractionnement élémentaire qui peut avoir été préservé dans les météorites chondritiques. Les enrichissements en éléments modérément volatils (Cu, Zn, Ga) par rapport aux CI mesurés dans les échantillons Stardust sont également observés dans les IDPs chondritiques et suggèrent que ces objets pourraient échantillonner une région de la nébuleuse solaire enrichie en éléments volatils et qu'ils se seraient formés tardivement à partir d'un gaz enrichi en ces éléments, suite à la condensation des grains ayant pu former les corps parents des météorites de type CM et CV par exemple.

Si dans les enveloppes des étoiles évoluées, des minéraux haute température peuvent se former près de l'étoile, là où la température et la densité sont élevées (Gail et Sedlmayr, 1987), il n'en est pas de même pour les minéraux basse température. En effet, ces derniers ne se condensent *a priori* pas car le profil de densité diminue très rapidement lorsqu'on s'éloigne de l'étoile et lorsque le milieu est suffisamment froid, la densité est alors trop faible pour que des minéraux puissent se former, par réactions successives avec le gaz environnant trop dilué. Ainsi, le soufre qui pourrait former la troïlite (FeS) à des températures inférieures à 700 K n'a à ce jour jamais été observé sous forme réfractaire dans les enveloppes circumstellaires (Gail, communication personnelle). Il est donc peu probable que le soufre qui est injecté dans le MIS par les étoiles en fin de vie soit présent sous forme condensée dans les grains

de poussière. La déplétion en soufre des grains de la comète Wild 2 pourrait donc avoir pour origine l'absence de soufre dans les grains du MIS, dans l'hypothèse où l'ensemble des grains ne se volatilise pas en entrant dans la nébuleuse pour se recondenser ensuite. Le soufre, qui est absent de la partie solide du MIS diffus, est présent dans la phase gazeuse et ce soufre volatil contenu dans le gaz va pouvoir former des molécules volatiles qui éventuellement se retrouveront dans les glaces cométaires. La composition de la phase volatile des comètes peut être étudiée via des observations astronomiques de la coma dans le domaine UV, IR et millimétrique, lors du passage de la comète à son périhélie. Différentes comètes ont ainsi été observées comme Halley, Hale-Bopp ou Hyakutake (Crovisier *et al.*, 1997; Bockelée-Morvan *et al.*, 2000; Biver *et al.*, 1999). Ces observations révèlent effectivement la présence de molécules soufrées telles que H_2S, OCS, SO_2 et CS_2 et un rapport S/O=0,02 dans Hale-Bopp (Bockelée-Morvan *et al.*, 2000) égal au rapport solaire. Les comètes se sont formées dans les régions extérieures et froides du disque protosolaire et leur composition ne reflète pas une phase de condensation dans ces régions. La composition de la matière volatile des comètes résulte d'une chimie en phase gazeuse du même type que la chimie du MIS dense, ce qui explique la présence de nombreuse molécules soufrées. Une partie de la matière réfractaire pourrait avoir pour origine les régions internes de la nébuleuse, des grains de types chondritiques étant diffusés vers les régions extérieures du disque. L'autre partie de la matière réfractaire pourrait provenir du MIS, où les grains sont appauvris en soufre, ce qui expliquerait le manque de soufre dans les grains de Wild 2.

Si l'ensemble de la poussière initialement présente dans le nuage moléculaire qui a formé notre Système Solaire a été vaporisé dans la nébuleuse, la déplétion en soufre mesurée dans la fraction réfractaire de la comète Wild 2 ne peut plus avoir de lien avec les observations faites dans le MIS. Le soufre est sous-abondant dans les échantillons Stardust mais n'y est pas absent. Des sulfures de fer et de nickel ont été identifiés (Zolensky *et al.*, 2006) et plusieurs traces ont une particule finale dominée par de la troïlite ou de la pentlandite ($(FeNi)_9S_8$). Dans les régions chaudes de la nébuleuse solaire, le fer métallique peut réagir avec H_2S présent dans la phase gazeuse pour former FeS. Le soufre se trouve ainsi sous forme de condensat à haute température dans les régions internes alors qu'il est piégé dans les glaces (H_2S en particulier) dans les régions externes plus froides. Des processus de transport expliquent alors que des minéraux formés dans les régions internes soient présents dans la matière réfractaire des comètes. La déplétion observée dans la phase réfractaire de Wild 2 montre que le processus de condensation du soufre en FeS aurait été stoppé avant que la totalité du soufre ait pu se condenser. La fraction de soufre manquante nous renseignerait ainsi sur la température à laquelle une partie des grains de Wild 2 se sont formés et peut-être aussi sur les phénomènes de transport rapide de ces grains vers l'extérieur de la nébuleuse solaire.

Quatrième partie

Composition moléculaire de 81P/Wild 2 et d'IDPs

L'information sur la composition moléculaire des échantillons analysés en laboratoire est obtenue par microspectroscopie IR. Je présente tout d'abord dans cette partie les analyses IR des deux grains de Wild 2 effectuées dans le cadre des PETs (*Preliminary Examination Team*) "Organics" et "Spectroscopy" dirigés par S. Sandford (NASA-Ames Research Center) et L. Keller (NASA Johnson Space Center) respectivement, durant la phase qui a suivi le retour des échantillons de la mission Stardust sur Terre, de Janvier à Juillet 2006.

Je présenterai dans un deuxième temps les analyses de grains de poussière interplanétaire (IDPs) qui nous ont été fournis par le Johnson Space Center Cosmic Dust Laboratory de la NASA. Les spectres IR en absorption ont été obtenus après préparation des échantillons à l'aide d'une cellule à compression à fenêtres en diamant, technique présentée chapitre 3, partie II.

Enfin, un troisième chapitre sera plus particulièrement consacré à la caractérisation de la matière organique des grains cométaires de Wild 2, telle qu'elle peut être déduite des analyses effectuées dans le cadre de ce travail.

Chapitre 1

Spectres IR des grains de la comète Wild 2

Sommaire

1.1 Echantillons 123
1.2 Problèmes rencontrés 124
1.3 Contribution de l'aérogel 126
1.4 Résultats 129
1.5 Conclusion 131

1.1 Echantillons

La mission Stardust a rapporté sur Terre des grains de la comète Wild 2, piégés dans de l'aérogel. Les impacts des grains dans le collecteur ont formé des cavités allongées (Figure 1.1) au bout desquelles se trouvent les particules finales. Au cours de son ralentissement, la particule incidente se brise en une multitude de petits grains qui se déposent sur les parois de la cavité formée dans l'aérogel. Des particules individuelles ont été extraites de ces traces. En particulier de la trace 35 de la cellule 2054 du collecteur (Figure 1.1), de nombreux grains ont pu être extraits pour analyse. L'équipe de l'IAS a ainsi reçu deux de ces grains : **C2054,0,35,21,0** et **C2054,0,35,26,0** (**35,21** et **35,26** dans la suite). Ces deux particules ont été pressées sur une feuille en or par une équipe de la NASA en charge de la préparation des échantillons, un support permettant de combiner les analyses en microspectroscopie IR (en mode réflexion), microspectroscopie Raman, FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*), EDX (*Energy Dispersive X-ray*) et à la nano-SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Les images des deux grains obtenues par FE-SEM sont présentées Figure 1.2.

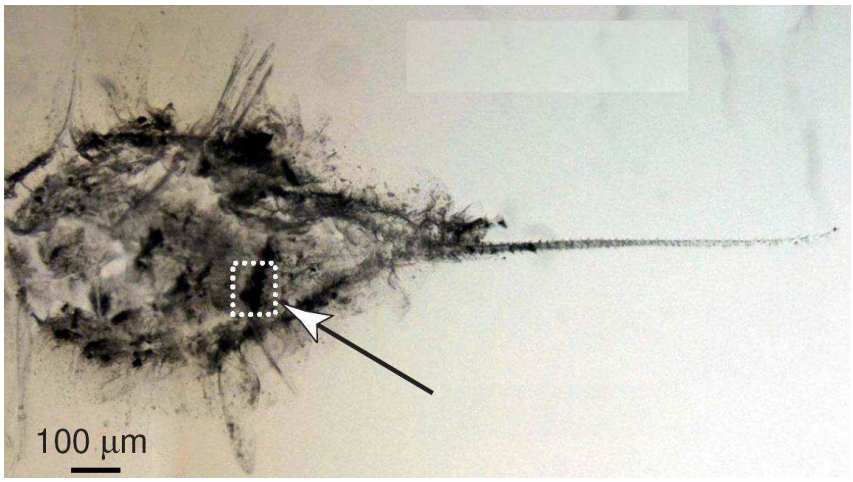


Figure 1.1 – *Image optique de la trace 35 extraite de la cellule C2054. La flèche indique la région où ont été prélevées les particules 35,21 et 35,26. ©NASA.*

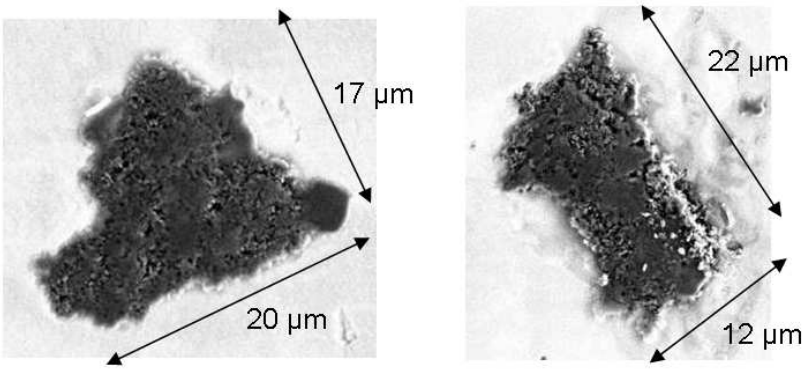


Figure 1.2 – *Images FESEM des particules 35,21 et 35,26 pressées sur une feuille d'or. ©LSPES/IAS.*

1.2 Problèmes rencontrés

Les grains 35,21 et 35,26 ont été pressés sur une feuille d'or et leurs spectres IR ont donc été obtenus en réflexion. En microspectroscopie IR par réflexion, le faisceau, après avoir traversé une première fois l'échantillon (à condition que celui-ci soit optiquement mince) est réfléchi par la feuille d'or et traverse une deuxième fois le grain, faisant ainsi un double passage dans l'échantillon (Figure 1.3). Notons que l'épaisseur optique étant dépendante de la longueur d'onde, l'échantillon peut être optiquement mince à 3 μm sans l'être forcément à 10 μm. Les spectres bruts obtenus pour chacun des échantillons sont présentés Figure 1.4. Ils sont le résultat d'une moyenne effectuée sur 21000 et 34000 scans pour 35,21 et 35,26 respectivement, à une résolution de 4 cm^{-1} et une ouverture du diaphragme de $\sim$15$\times$15 μm^2. Les spectres

ayant été obtenus en réflexion, la convention est d'exprimer l'axe des ordonnées en log(1/R), ce qui est équivalent à de l'absorbance A[1].

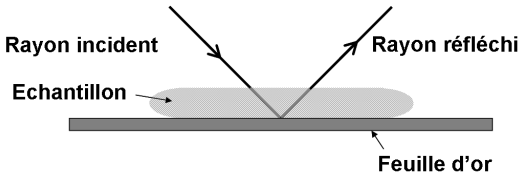


Figure 1.3 – *Schéma du trajet du faisceau IR lors de l'analyse d'un échantillon en mode réflexion, dans le cas d'un échantillon optiquement mince.*

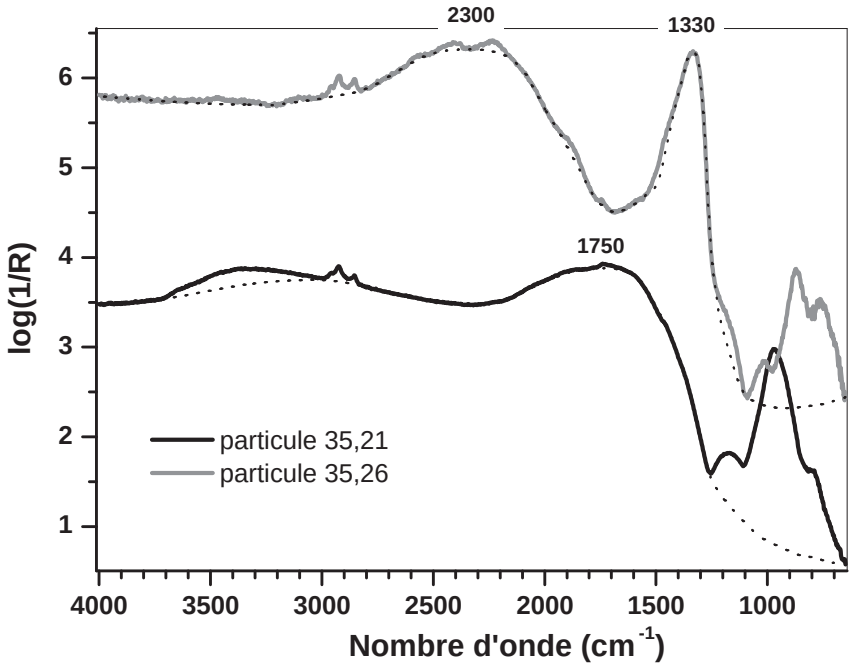


Figure 1.4 – *Spectres IR bruts obtenus pour les grains Stardust 35,21 et 35,26. Ils sont le résultat d'une moyenne effectuée sur 21000 et 34000 scans à une résolution de 4 cm^{-1}. Les lignes de base adoptées sont tracées en pointillés.*

Comme mentionné chapitre 3, partie II, la taille typique des grains, de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du faisceau incident, conduit à des effets de diffusion complexes qui affectent le spectre d'absorption des échantillons (Raynal *et al.*, 2000), principalement dans la région du spectre $<2000\,cm^{-1}$ ($>5\mu$m). Ainsi, la large bande présente à $1750\,cm^{-1}$ dans le spectre de 35,21 et celles présentes à 1330 et $2300\,cm^{-1}$

[1] A=log(1/T) avec T=$I_{éch}/I_{réf}$ ≡R où $I_{éch}$ est l'intensité mesurée à travers l'échantillon et $I_{réf}$ l'intensité mesurée lors du spectre de référence en dehors de l'échantillon.

dans celui de 35,26 sont interprétées comme étant dues à des effets optiques prédits par la théorie de Mie (Bohren et Huffman, 1983). Les grains étant constitués de différentes phases, l'indice de réfraction ne peut pas être déterminé avec précision et les lignes de base ont été choisies de façon empirique, de manière à corriger au premier ordre les résonances induites par la diffusion du grain, qui se traduit par une onde amortie vers les grands nombres d'onde. Les spectres corrigés sont présentés Figure 1.6.

Ce problème nous a permis de confirmer à quel point le mode de préparation des échantillons est crucial pour les analyses par spectroscopie IR. Un moyen efficace pour s'affranchir des phénomènes d'interférences est d'obtenir une texture des grains qui soit nettement inférieure à la longueur d'onde utilisée. Les grains ne doivent donc pas être simplement pressés dans le substrat (feuille d'or, pastille de KBr,...) comme c'était le cas pour les grains 35,21 et 35,26 mais doivent être écrasés afin que le matériau à analyser ait une texture submicronique.

1.3 Contribution de l'aérogel

Afin d'estimer la possible contribution de l'aérogel dans les spectres IR des grains, une caractérisation IR de celui-ci a été nécessaire. Deux échantillons ont été analysés : un morceau d'aérogel identique à celui constituant le collecteur de la mission Stardust mais n'ayant pas volé et un morceau d'aérogel provenant de la cellule dans laquelle nos particules ont été prélevées, **C2054,31,0,0,0**. Les spectres obtenus sont présentés Figure 1.5, normalisés par rapport à la bande à 809 cm^{-1} intrinsèque à l'aérogel. Le spectre de l'aérogel est dominé par une bande à 1150 cm^{-1}, ici saturée, et présentant un épaulement à 1310 cm^{-1} due aux liaisons Si-O et une bande à 809 cm^{-1}. Les autres signatures observées dans le spectre de l'aérogel sont beaucoup plus faibles et sont attribuées à des molécules d'eau adsorbées (3745 cm^{-1} O-H libre, 3440 cm^{-1} élongation d'un O-H, 1650 cm^{-1} déformation d'un O-H) et à des liaisons CH aliphatiques (2970, 2939, 2881, 2858 cm^{-1} élongation de CH, 1464 et 1373 cm^{-1} déformation de CH).

En comparant les deux spectres de l'aérogel (Figure 1.5), nous constatons cependant une différence d'intensité de la bande à 3.4 μm (région 2800-2970 cm^{-1}), celle-ci étant plus intense dans le spectre de l'aérogel après-vol. Ceci semble indiquer une contamination en matière organique entre le moment où a été produit l'aérogel et le moment de l'analyse. Notons que cette différence d'intensité pourrait également être le reflet que la matière organique est présente dans l'aérogel de manière inhomogène. La similitude de la bande à 3.4 μm des spectres de l'aérogel avant et après vol tend à confirmer cette deuxième interprétation. Nous remarquons également l'apparition d'une bande à 1714 cm^{-1}, attribuée au mode d'élongation d'une liaison C=O. Les spectres IR de l'aérogel avant et après vol présentent donc les mêmes signatures et il ne semble pas y avoir eu de transformation majeure de l'aérogel, en tout cas visible en IR, au cours de la mission, du retour sur Terre de la capsule et de l'extraction des échantillons du collecteur.

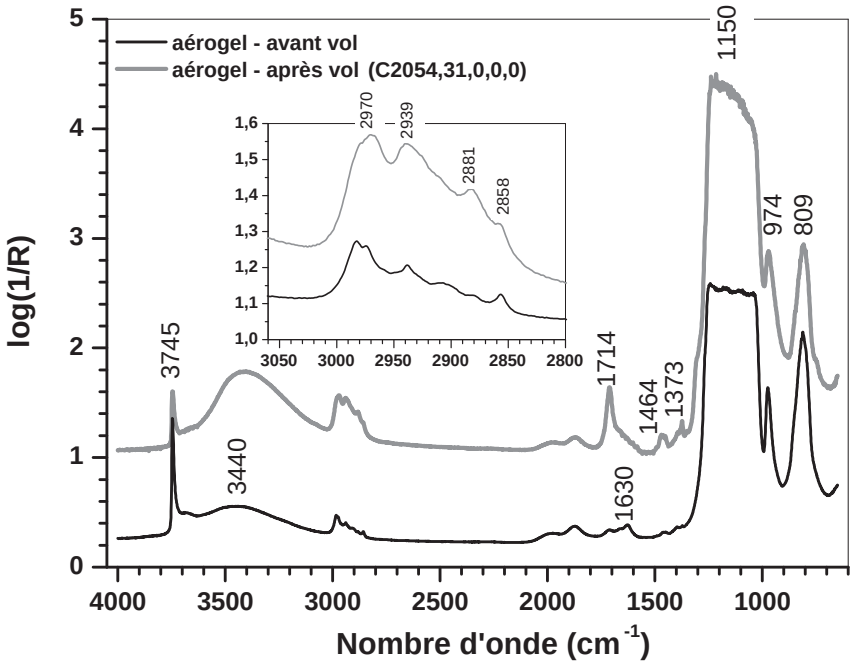


Figure 1.5 – *Spectre IR de l'aérogel du collecteur de la mission Stardust, avant et après le vol. Les deux spectres ont été normalisés par rapport à la bande à 809 cm^{-1}, signature intrinsèque à l'aérogel. Le spectre de l'aérogel après vol a été translaté verticalement pour plus de clarté.*

La Figure 1.6 présente les spectres IR corrigés des deux particules avec le spectre du morceau d'aérogel C2054,31,0,0,0. On remarque que les signatures présentes dans le spectre de l'aérogel sont significativement différentes des signatures des spectres IR des deux échantillons, voire absentes, avec une réserve toutefois pour la bande à 1150 cm^{-1}. Les signatures des spectres IR des grains 35,21 et 35,26 peuvent donc être attribuées à des composés inhérents aux grains.

L'impact des particules à la surface de l'aérogel s'est fait à une vitesse de 6.1 km/s et l'aérogel a chauffé au passage de la particule (Cf section 1.3, partie III). L'aérogel qui se retrouve mêlé au grain a donc subi une élévation de température qui a pu modifier sa signature IR. Des expériences de recuit ont ainsi été faites à l'IAS pour évaluer dans quelle mesure le chauffage influe sur le spectre IR de l'aérogel. Des morceaux d'aérogel identiques à celui constituant le collecteur de la mission Stardust mais n'ayant pas volé ont été posés sur une feuille d'or afin que les spectres obtenus soient directement comparables aux spectres des échantillons obtenus en mode réflexion. La feuille d'or a ensuite été placée dans un creuset et le tout disposé dans un tube en quartz dans lequel on a fait le vide (quelques 10^{-6}mbar) avant de l'introduire dans un four. Le recuit a duré 10 minutes à une température de 800°C. Les spectres IR de l'aérogel *avant-vol*, *après vol* et *après recuit* sont présentés Figure 1.7.

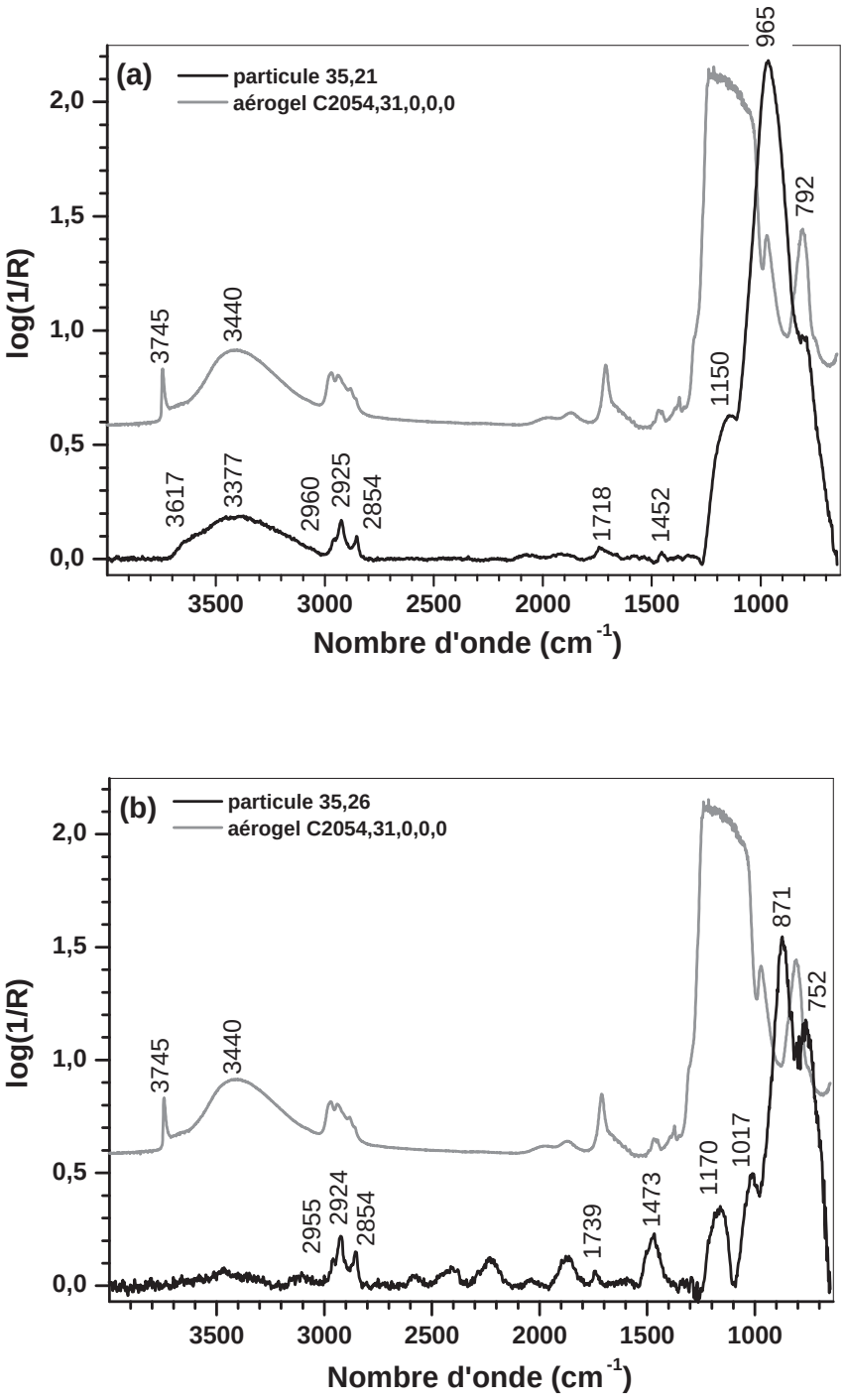


Figure 1.6 – *Spectres IR corrigés des particules 35,21 (a) et 35,26 (b). Le spectre IR du morceau d'aérogel C2054,31,0,0,0 a été translaté verticalement pour plus de clarté.*

Si l'on compare les spectres IR de l'aérogel *avant-vol* et *après-recuit* on constate que le chauffage a provoqué la disparition de la bande à 978 cm^{-1} et que la large bande à 3440 cm^{-1} a diminué en intensité. Ces deux pics étaient dus à la présence d'eau adsorbée dans l'aérogel et cette eau a été libérée lors du chauffage comme on pouvait s'y attendre. Un pic dont l'origine n'a pas été identifiée est en revanche apparu à 2275 cm^{-1}. On remarque également que la structure de la bande à 3.4 μm a été fortement modifiée (Figure 1.7(b)), les pics dus aux modes d'élongation asymétrique et symétrique de -CH_2 ayant disparu. Les modifications engendrées par le chauffage dans le spectre IR de l'aérogel ne sont pas comprises dans leur totalité. Elles indiquent néanmoins que si une contribution de l'aérogel chauffé est présente dans les spectres des échantillons Stardust celle-ci reste négligeable, les signatures dominant le spectre de l'aérogel recuit étant absentes du spectre IR des échantillons.

1.4 Résultats

Les particules 35,21 et 35,26 ayant été pressées sur une feuille d'or, une étude préliminaire par FESEM (Field Emission Scaning Electron Microscopy) a été possible. Cette étude a été menée au Laboratoire de Structure et Proprités de l'Etat Solide de Lille. Les images obtenues révèlent une texture semblable pour les deux particules (Figure 1.2). Leur taille est d'environ 20 μm après écrasement sur une feuille d'or. Elles apparaissent sombres sous le faisceau ce qui est caractéristique des éléments légers, cette surabondance en éléments légers est confirmée par les spectres EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) des deux particules. Les spectres sont dominés par du silicium (Mg/Si$\sim$0.1) et de l'oxygène. Si ce silicium est présent sous forme de silicate, le magnésium et le fer, supposés être les éléments dominants dans les silicates, devraient être 10 fois plus abondants qu'ils ne le sont. Ceci suggère donc que des résidus d'aérogel sont présents et abondants dans ces échantillons.

La Figure 1.6 présente les spectres IR corrigés de 35,21 et 35,26 ainsi que le spectre du morceau d'aérogel C2054,31,0,0,0. On observe la signature de composés organiques de type aliphatique par la présence de trois ou quatre pics entre 3000 et 2800 cm^{-1}, dus aux modes d'élongation de groupements -CH_2- et -CH_3. L'analyse de cette région sera discutée dans le chapitre 3. Comme mentionné précédement, l'interprétation des signatures dans la région 2700-600 cm^{-1} est difficile en raison d'effets optiques qui affectent cette partie du spectre. C'est donc avec une certaine réserve que nous identifions dans le grain 35,26 le mode d'élongation de C=O à 1739 cm^{-1} et le mode asymétrique de CH_3 à 1473 cm^{-1}. La signature à 2232 cm^{-1} est attribuée à la présence de nitriles (C$\equiv$N), confirmée par les mesures faites à la nanoSIMS par l'équipe du Laboratoire d'Etude de la Matière Extraterrestre sur ce grain (Sandford *et al.*, 2006). Malheureusement, le faisceau de Cs^+ utilisé pour ces analyses a métallisé l'échantillon, rendant toute analyse IR plus poussée impossible. Dans le spectre du grain 35,21 il semble également y avoir la signature d'une élongation C=O à 1718 cm^{-1} et du mode asymétrique de déformation de CH_3 à 1452 cm^{-1}. En revanche aucune analyse n'a révélé la présence de composés azotés.

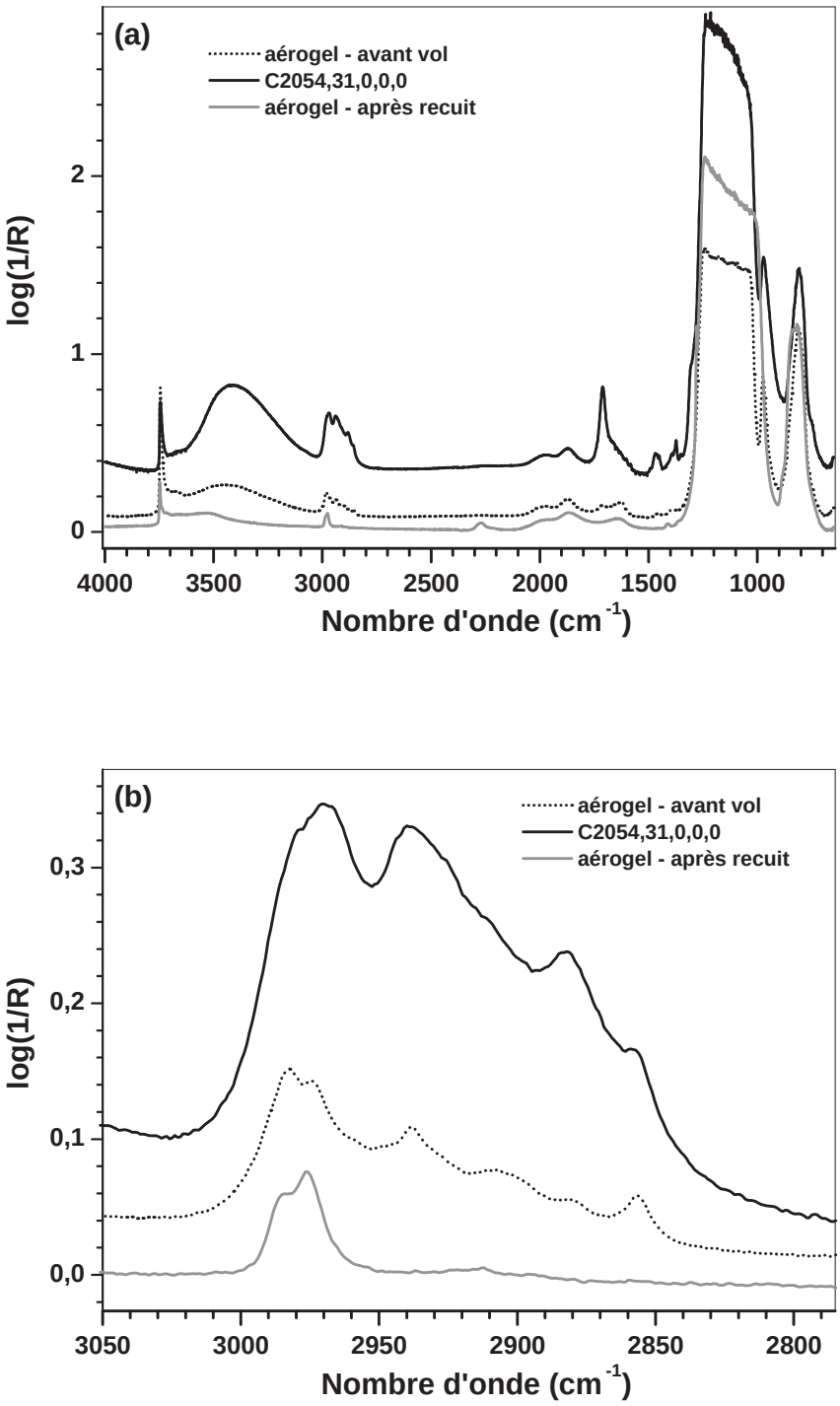


Figure 1.7 – *Spectre IR de l'aérogel avant vol, après vol et après recuit, normalisés par rapport à la bande à 809 cm^{-1} : (a) Ensemble de la gamme spectrale (4500-650 cm^{-1}), (b) Région de la bande à 3.4 µm caractéristique des composés organiques de type aliphatique.*

On observe également la signature des silicates dans la région à 1000 cm^{-1}. Dans le grain 35,21 la bande est caractéristique d'un mélange de silicates amorphes et cristallins. La bande est relativement large (∼210 cm^{-1}) et centrée vers 930 cm^{-1}, ce qui est plutôt caractéristique de silicates de type pyroxène. La structure à 1150 cm^{-1} est vraisemblablement due à la présence d'aérogel. A noter la présence d'une bande large à 3377 cm^{-1} et d'une bande beaucoup plus étroite à 3617 cm^{-1}, toutes les deux caractéristiques de la signature d'un groupe hydroxyle (-OH) de structure et compatible avec la présence de phyllosilicates. Il faut noter que cette signature d'un possible groupement hydroxyle dans la particule 35,21 n'apparait pas dans le spectre de 35,26. La présence de l'eau adsorbée à la surface du grain ne produirait pas cette bande étroite à 3617 cm^{-1} dans le spectre IR mais uniquement la bande large à 3377 cm^{-1}. En ce qui concerne le grain 35,21 nous ne pouvons pas totalement écarter le fait que la signature du groupe hydroxyle puisse provenir de l'aérogel. Contrairement à ce qui est observé pour le grain 35,21, le grain 35,26 semble plutôt composé d'olivine cristalline (bandes à 1017 cm^{-1} et 871 cm^{-1}) et la présence d'hydratation est beaucoup moins évidente, ce qui est en accord avec l'identification d'olivine, un minéral anhydre.

1.5 Conclusion

Les analyses EDS ont montré que des résidus d'aérogel fondu sont mélés à la matière des deux particules 35,21 et 35,26. On ne peut donc pas exclure que les bandes à ∼1150 cm^{-1} et ∼3377 cm^{-1} soient attribuables à la présence de cet aérogel. Cependant la spectroscopie IR de l'aérogel avant-vol, après-vol et après recuit a clairement démontré que certaines signatures présentes dans les spectres des deux particules sont bien dues à des composés présents dans les particules Stardust incidentes.

En raison d'effets optiques, l'interprétation des signatures de la région 2700-600 cm^{-1} est délicate. L'accent sera donc mis, dans le chapitre 3, sur l'analyse de la bande à 3,4 μm (région 2800-2960 cm^{-1}), caractéristique des composés organiques de type aliphatique, et pour laquelle la contribution de l'aérogel n'est que négligeable.

Chapitre 2

Spectres IR d'IDPs

Sommaire

2.1 Echantillons et analyses 133
2.2 Analyses des spectres 134
2.3 Résultats 138
2.3.1 Classification IR des IDPs 138
2.3.2 Signatures des organiques 141
2.4 Conclusion 141

2.1 Echantillons et analyses

Les grains de poussière interplanétaire, collectés dans la basse stratosphère (Cf section 2.4, Partie I), nous ont été fournis par le *Johnson Space Center Cosmic Dust Laboratory* de la NASA. Les IDPs sont envoyés individuellement dans une lame à godet entourés d'une goutte de graisse de silicone. Cette dernière est destinée à les protéger durant le transport et le stockage. Les IDPs que nous avons reçus ont donc été soigneusement rincés à l'hexane afin d'éliminer l'essentiel de la graisse de silicone. Ils ont ensuite été préparés selon la procédure décrite dans la partie II, chapitre 3.

Lors de la préparation des échantillons, 2 des 5 IDPs ont été perdus soit au cours du rinçage à l'hexane, soit lors du transfert sur la fenêtre diamant. Trois IDPs ont été préparés avec succés, **L2021C5**, **L2036AG3** et **L2008Y2**, provenant des collecteurs L2008, L2021 et L2036 respectivement. Le collecteur L2021 a volé entre janvier et février 1994 et totalise une durée d'exposition de 35.8 heures. Le collecteur L2036 a quant à lui volé entre juin et juillet 1994 pour une durée d'exposition de 26 heures. Les images optiques des particules avant et après écrasement sont présentées Figure 2.1.
Comme expliqué dans la partie II, chapitre 3, les spectres IR doivent être acquis lorsque la pression est relachée. La cellule a donc été ouverte. La particule L2021C5 est restée sur la fenêtre du haut ainsi que la quasi totalité de la particule L2036AG3. La particule L2008Y2 s'est en revanche séparée en deux morceaux, une partie sur

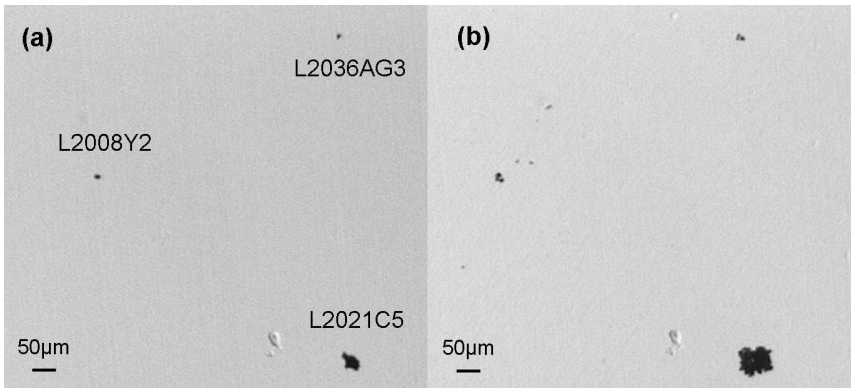


Figure 2.1 – *Images optiques des trois IDPs obtenues à l'aide d'une binoculaire avant (a) et après écrasement (b), lorsque la cellule est fermée.*

la fenêtre du haut, l'autre sur la fenêtre du bas. Les images optiques obtenues au microscope sont présentées Figure 2.2.

Les IDPs ont ensuite été analysés par microspectroscopie IR à l'aide du dispositif présenté dans la partie II, chapitre 2. Les conditions d'acquisition des différents spectres sont résumées dans le Tableau 2.1. Les tailles de diaphragme supérieur ont été choisies de manière à éclairer l'ensemble du grain. Les spectres présentés ici sont des moyennes de séries d'acquisitions au cours desquelles plusieurs spectres ont été collectés. Ceci a pour but de minimiser les fluctuations du spectre de référence dues aux variations de la purge tout en augmentant le rapport signal sur bruit du spectre.

Particule	Ouverture apparente	Résolution spectrale	Nombre total de scans
L2021C5	$55\times50\,\mu$m	$4\,\mathrm{cm}^{-1}$	12800
L2036AG3	$15\times15\,\mu$m	$4\,\mathrm{cm}^{-1}$	8192
L2008Y2	$19\times20\,\mu$m	$4\,\mathrm{cm}^{-1}$	18432

Tableau 2.1 – *Conditions d'acquisition des spectres IR des IDPs L2021C5, L2036AG3 et L2008Y2.*

2.2 Analyses des spectres

Correction de la ligne de base La ligne de base des spectres obtenus n'est pas toujours facile à établir car elle varie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et du type de matériau traversé. Les spectres IR des particules ont été corrigés en soustrayant une ligne de base à l'aide du logiciel PeakFit. Les spectres bruts des trois IDPs sont présentés Figure 2.3 avec les lignes de base adoptées et les spectres corrigés correspondants.

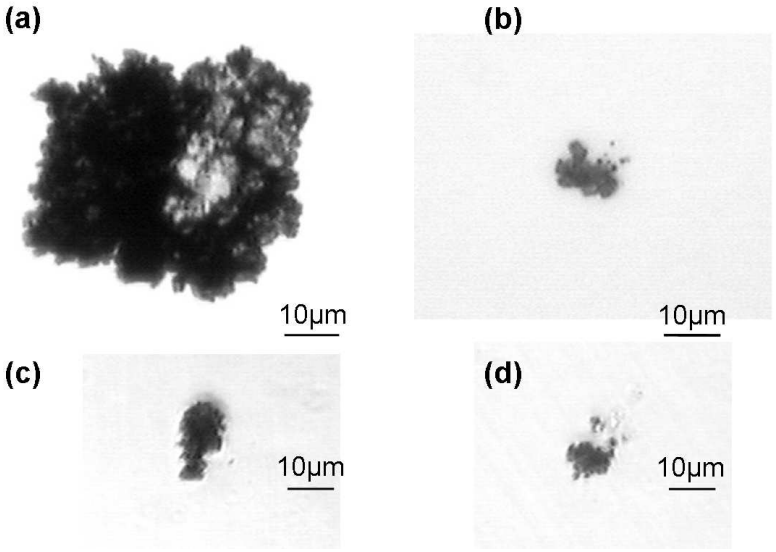


Figure 2.2 – *Images optiques des trois IDPs obtenues à l'aide du microscope après écrasement, lorsque la cellule est ouverte : (a) L2021C5, (b) L2036AG3 (c) L2008Y2, fenêtre du haut, (d) L2008Y2, fenêtre du bas.*

Contribution de la graisse de silicone Du fait de l'utilisation de graisse de silicone au cours de la collecte et du stockage des IDPs, se pose le problème de la contamination du spectre IR des grains par les signatures de la graisse de silicone. Une goutte de graisse de silicone a donc été déposée sur une pastille de KBr afin d'en collecter le spectre IR en transmission (Figure 2.4). Le spectre IR de la graisse de silicone comporte des bandes intenses à 1261, 1094, 1019 et 799 cm^{-1}, ainsi qu'un pic plus faible à 2964 cm^{-1}. Ces bandes très étroites sont absentes des spectres des particules L2036AG3 et L2008Y2, ce qui montre que le rinçage à l'hexane a dissout la totalité de la graisse de silicone. Le spectre de L2021C5 présente quant à lui des pics à 1261 et 799 cm^{-1} attribuables à la graisse de silicone (Figure 2.5). Cette particule est $\sim$5 fois plus grande que L2036AG3 et L2008Y2 et il n'est pas anormal que le rinçage à l'hexane ait été moins efficace. La présence de graisse de silicone résiduelle sur le grain est susceptible de contribuer aux bandes aliphatiques observées dans le spectre de L2021C5 dans la région à 3.4 μm , cette contribution a donc été soustraite au spectre de l'échantillon.

Les amplitudes des bandes les plus intenses dans le spectre de la graisse de silicone ont été déterminées et normalisées à l'intensité de la bande à 1261 cm^{-1}. Les résultats sont présentés Tableau 2.2 et comparés aux rapports mesurés dans le spectre de L2021C5. Les rapports sont du même ordre de grandeur pour les bandes à 799 et 2964 cm^{-1}, les rapports pour L2021C5 étant légèrement supérieurs à ceux de la graisse de silicone. Le rapport de la bande à 1019 cm^{-1} pour L2021C5 est très largement supérieur à celui mesuré pour la graisse de silicone. Ceci montre que ces trois pics sont superposés à d'autres signatures, qui sont elles intrinsèques à l'échantillon,

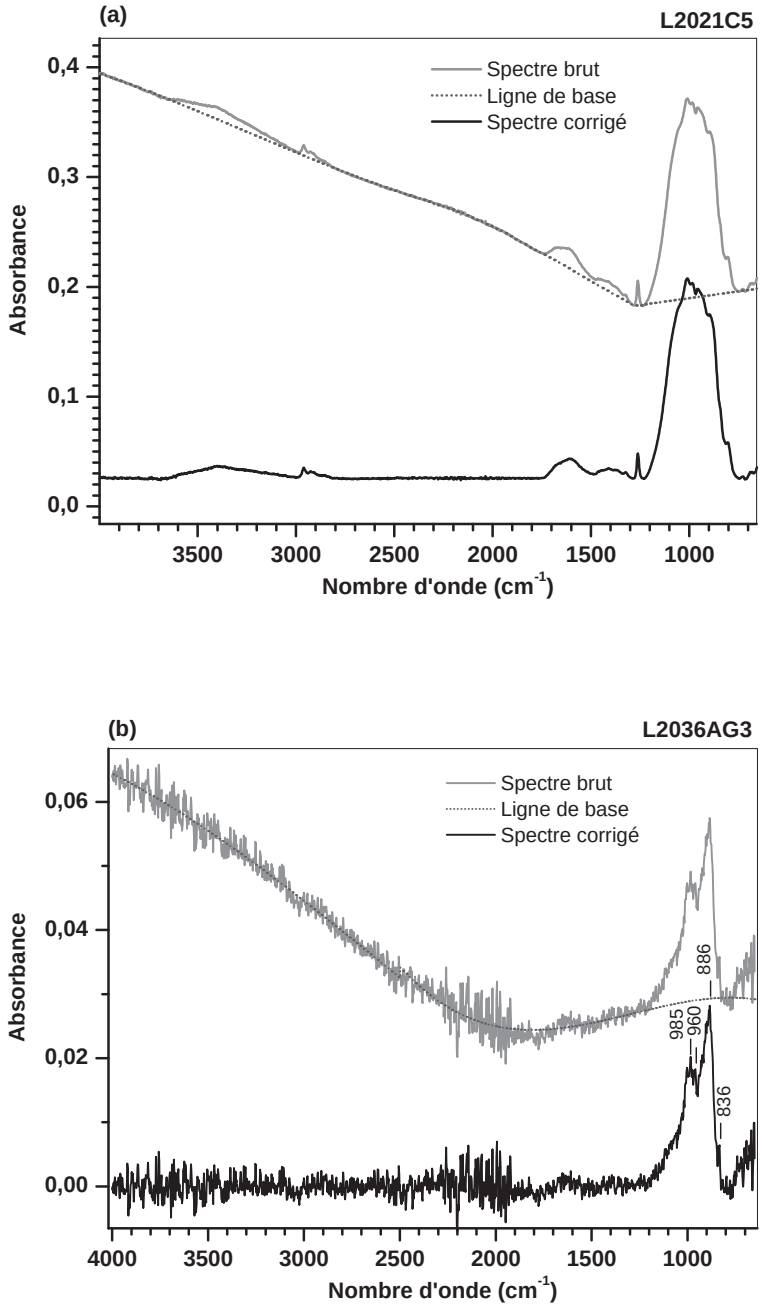


Figure 2.3 – *Spectres IR des IDPs L2021C5(a), L2036AG3 (b) et L2008Y2 (c) avant et après correction de la ligne de base. Les conditions d'acquisition sont données dans le Tableau 2.1.*

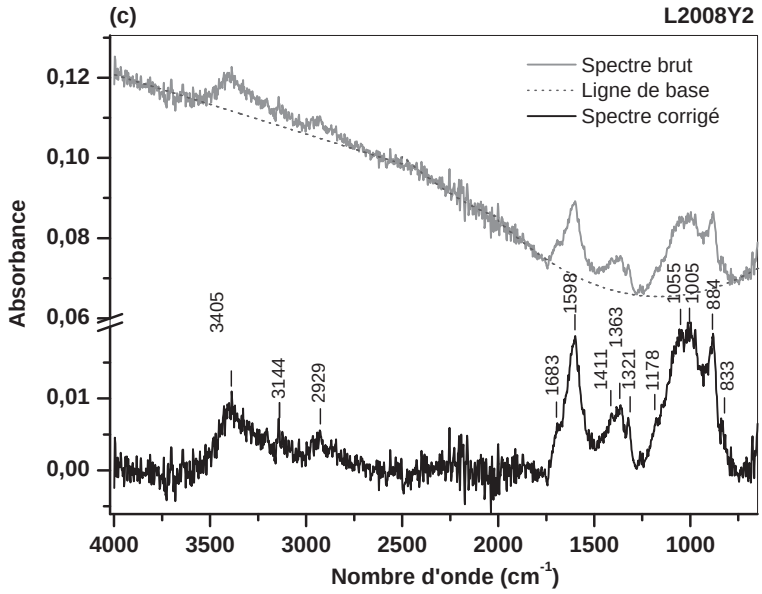


Figure 2.3 – *Suite*

$\nu[\,\mathrm{cm}^{-1}]$		1261	1019	799	2964
Graisse	h	0.399	0.419	0.522	0.132
	h_{norm}	1	1.02	1.28	0.32
L2021C5	h_{norm}	1	8.71	1.85	0.44
	h	0.022	0.188	0.040	0.010

Tableau 2.2 – *Rapports des bandes dans les spectres de la graisse de silicone comparés aux rapports mesurés dans le spectre de L2021C5. h est l'amplitude de la bande, h_{norm} l'amplitude normalisée à celle de la bande à 1261 cm^{-1}.*

et que leurs intensités ne peuvent pas être utilisées pour évaluer la contribution de la graisse de silicone dans le spectre de L2021C5. La bande à $1261\,\mathrm{cm}^{-1}$ ne semble quant à elle pas superposée à d'autres bandes et c'est l'intensité de celle-ci qui a été utilisée pour corriger le spectre de L2021C5. Le spectre corrigé est donc obtenu de la manière suivante :

$$\mathrm{Spectre}_{\mathrm{corrigé}} = \mathrm{Spectre}_{\mathrm{initial}} - \frac{\mathrm{h}_{\mathrm{L2021C5}}}{\mathrm{h}_{\mathrm{Graisse}}} \times \mathrm{Spectre}_{\mathrm{Graisse}} \tag{2.1}$$

Le résultat est présenté Figure 2.6. On remarque que la bande à $1261\,\mathrm{cm}^{-1}$ a disparu ainsi que l'épaulement à $\sim 800\,\mathrm{cm}^{-1}$ et que le rapport d'intensité entre la bande d'élongation asymétrique de -CH_2- et -CH_3 s'est inversé.

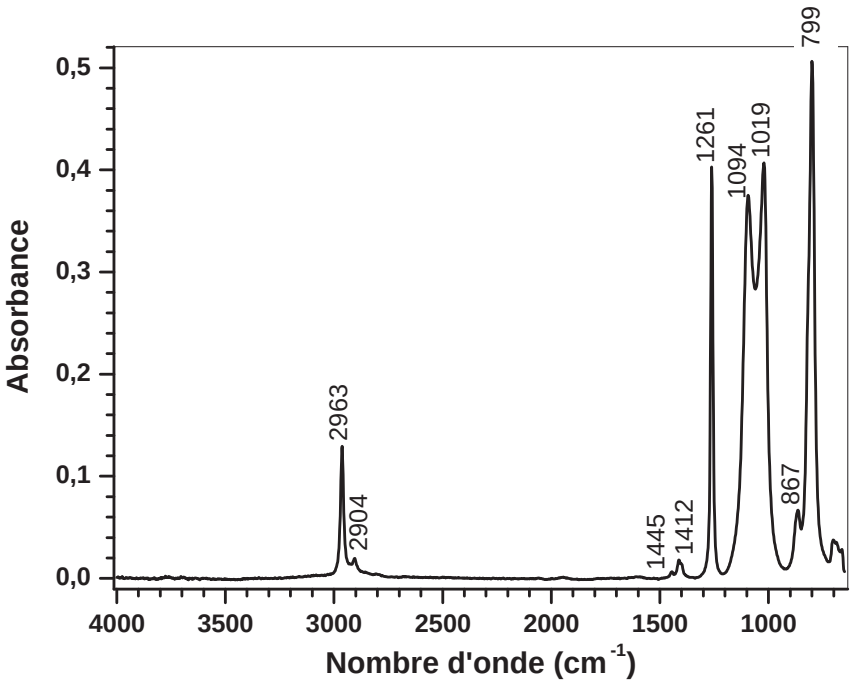


Figure 2.4 – *Spectre IR de la graisse de silicone.*

2.3 Résultats

2.3.1 Classification IR des IDPs

Le spectre IR des IDPs est dominé par la bande des silicates à 10 μm (1000 cm^{-1}). Son profil permet de déterminer à quelle famille de minéraux (olivines, pyroxènes ou phyllosilicates dominants) appartient une particule donnée (Sandford et Walker, 1985) (Cf Partie I, section 2.4). Les positions des pics de la bande à 10 μm des trois IDPs sont présentées Tableau 2.3, ainsi que les familles IR correspondantes.

IDP	Pics principaux (cm^{-1})	Classe IR
L2021C5	840 895 984 (Ol) 956 1003 1052 (Px)	*pyroxene-rich*
L2036AG3	836 886 985 (Ol) 960 1004 (Px)	*olivine-rich*
L2008Y2	834 890 (Ol) 1002 1058 (Px)	*pyroxene-rich*

Tableau 2.3 – *Positions des principaux pics de la bande des silicates des spectres IR de L2021C5, L2036AG3 et L2008Y2.*

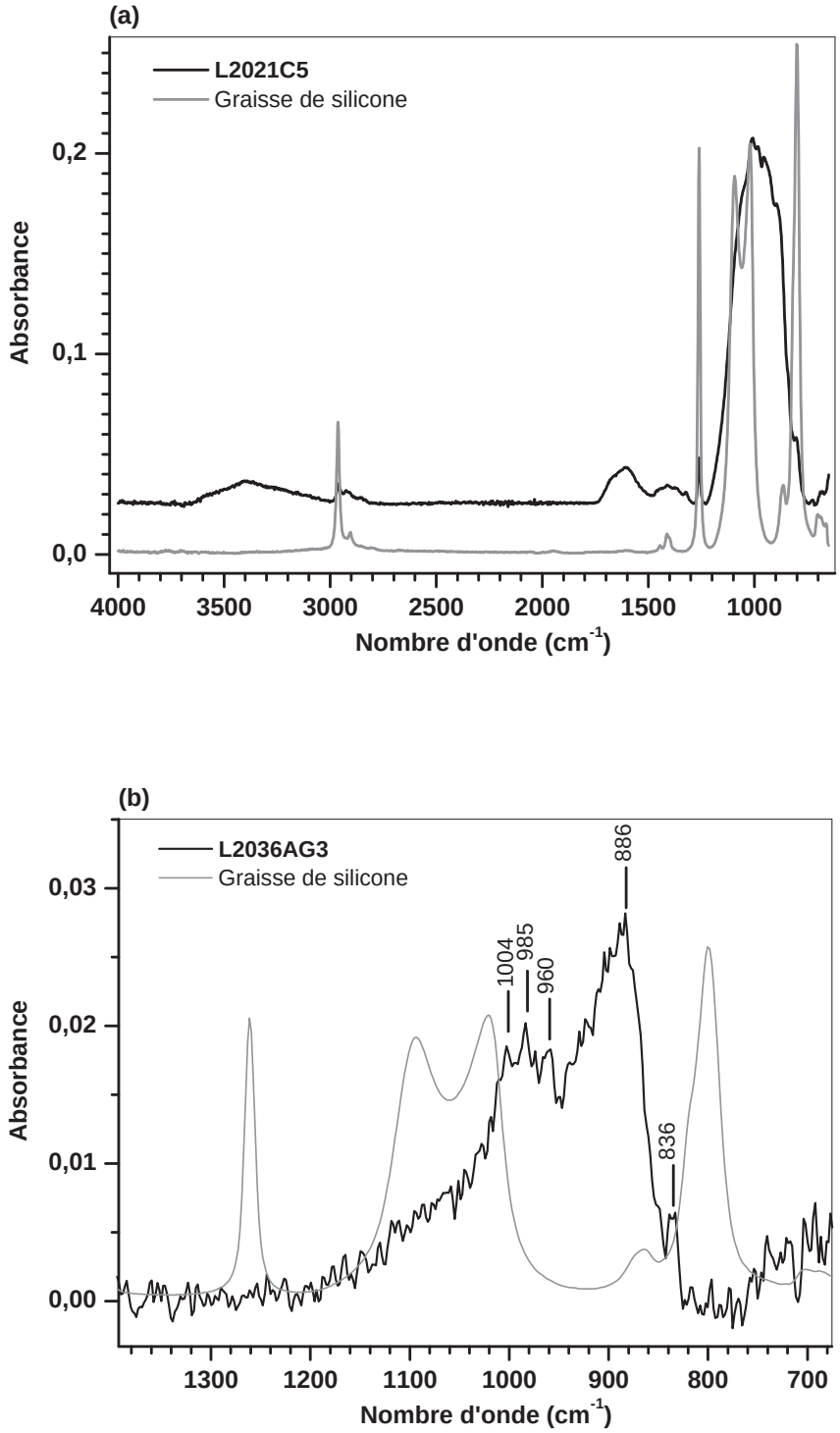


Figure 2.5 – *Spectres IR des IDPs L2021C5 (a), L2036AG3 (b) et L2008Y2 (c) comparés au spectre de la graisse de silicone. Pour le grain L2036AG3 seule la région à 10 μm est présentée.*

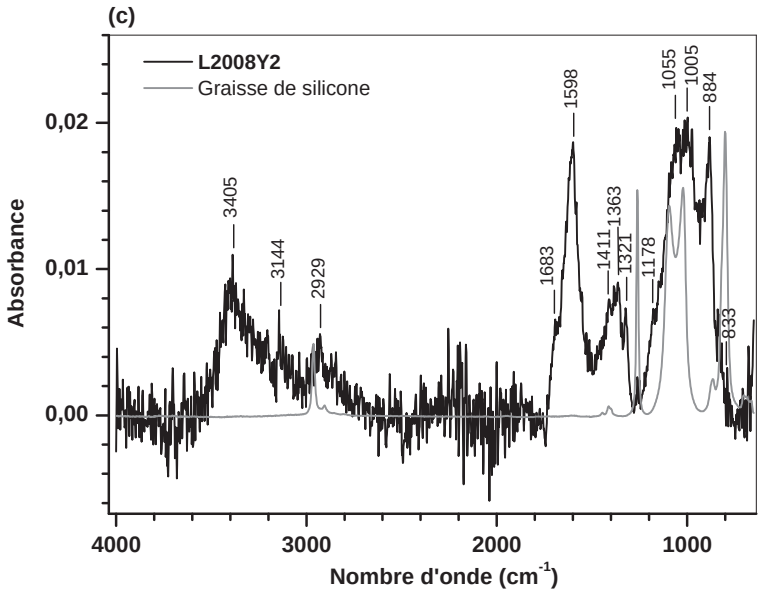


Figure 2.5 – *Suite*

L2021C5 Le grain L2021C5 est apparenté au type riche en pyroxène. La bande des silicates est en effet très large ($\sim 260\,\mathrm{cm}^{-1}$ à mi-hauteur) et centrée autour de $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Les structures qui apparaissent dans la bande à 956, 1003 et $1052\,\mathrm{cm}^{-1}$ sont caractéristiques de la présence de pyroxènes. Les pics à 840, 895 et $984\,\mathrm{cm}^{-1}$ montrent que de l'olivine est également présente dans la particule.

L2036AG3 Le spectre IR du grain L2036AG3 ne comporte pas d'autre signature que celle des silicates à $10\,\mu$m . Cette particule semble donc être purement minérale. La bande des silicates est très étroite ($\sim$155 cm^{-1} à mi-hauteur) et centrée à $940\,\mathrm{cm}^{-1}$, et les structures à 836, 886 et $985\,\mathrm{cm}^{-1}$ indiquent que L2036AG3 est apparenté au type riche en olivine. Des pyroxènes sont néanmoins également présents comme le montrent les structures à 960 et $1004\,\mathrm{cm}^{-1}$.

L2008Y2 La particule L2008Y2 peut également être apparentée à la classe riche en pyroxène même si la contribution de silicates de type olivine est importante. La bande des silicates est en effet très large ($\sim$260 cm^{-1} à mi-hauteur) et centrée autour de $1000\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Les bandes de l'eau et de OH liés, à $\sim$1600 cm^{-1} et $\sim$3350 cm^{-1} respectivement, sont présentes dans le spectre de la particule L2021C5. L'absence d'un pic très étroit vers $3685\,\mathrm{cm}^{-1}$ et caractéristique de -OH présents dans la structure des silicates indique que les silicates présents sont anhydres et que les signatures de l'eau sont en

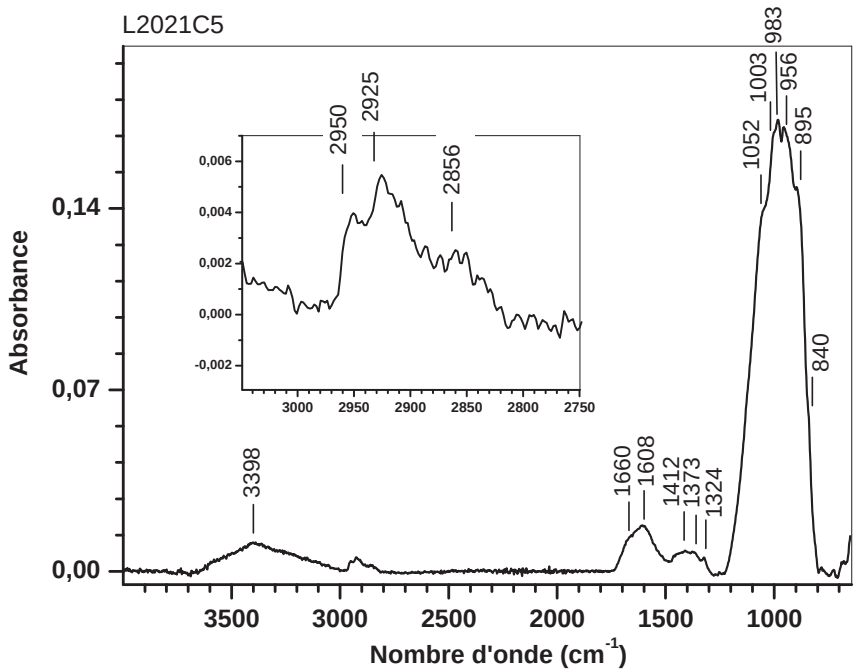


Figure 2.6 – *Spectres IR de L2021C5 corrigé de la contribution de la graisse de silicone. Les signatures présentes sont listées Tableau 2.4 avec leur interprétation possible.*

fait dues à la présence d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon.

2.3.2 Signatures des organiques

Une autre signature IR d'importance est celle des composés organiques de type aliphatique. Leur présence est révélée par la présence de trois ou quatre pics entre 3000 et 2800 cm^{-1} dans le spectre de L2021C5, dus aux modes d'élongation de groupements -CH_2 et -CH_3-. L'analyse de cette région du spectre sera discutée dans le chapitre 3. Les spectres IR de L2021C5 et L2008Y2 comportent également deux bandes à 1373-1363 et 1608-1598 cm^{-1} qui sont compatibles avec la présence de sels d'acides carboxyliques ainsi qu'un pic à 1324-1321 cm^{-1} attribuable à la présence de sulphones. Le spectre de L2036AG3 ne comporte quant à lui aucune signature attribuable à la présence de composés organiques.

2.4 Conclusion

La nouvelle technique de préparation des échantillons utilisant une cellule à compression diamant a été utilisée pour l'analyse de trois IDPs. Elle a permis d'obtenir

Position du pic (cm^{-1})	Mode de vibration	Porteur	Interprétation possible
840	Si-O stretching	silicate	olivine
895	Si-O stretching	silicate	olivine
956	Si-O stretching	silicate	pyroxène
983	Si-O stretching	silicate	olivine
1003	Si-O stretching	silicate	pyroxène
1052	Si-O stretching	silicate	pyroxène
1324	SO_2 asym stretch	organique	sulphone
1373	CO_2^- sym. stretch	organique	sel d'acide carboxylique
1412			inconnue
1608	CO_2^- asym. stretch	organique	
1660	H-O-H bending	eau	eau adsorbée
3000-2800	CH_2, CH_3 sym et asym stretch	organique	hydrocarbures aliph.
3400 (large)	O-H stretch	eau	eau adsorbée

Tableau 2.4 – *Signatures présentes dans le spectre IR de L2021C5 après soustraction de la contribution de la graisse de silicone.*

des spectres IR affranchis des phénomènes optiques qui ont été observés dans les spectres IR obtenus en réflexion sur les deux échantillons Stardust 35,21 et 35,26. Deux IDPs de type pyroxène et un IDP de type olivine ont été identifiés. La caractérisation de la matière organique présente dans L2021C5 sera discutée dans le chapitre suivant. La prochaine étape consistera à mettre au point une méthode de transfert des échantillons sur d'autres supports afin de coupler les analyses IR à d'autres analyses au MEB ou à la nano-SIMS.

Chapitre 3

La matière organique de Wild 2

Sommaire

3.1 Observation de la matière organique extraterrestre . . . 143
3.2 Caractérisation IR et Raman de la matière organique de Wild 2 . . . 144
3.3 Passage du MIS à la nébuleuse solaire ? . . . 151

3.1 Observation de la matière organique extraterrestre

Sandford *et al.* (1991) ont démontré que les signatures des C-H observées dans le MIS diffus sont corrélées à l'extinction dans le visible, montrant ainsi que ces signatures sont dues à de la matière organique solide présente dans le MIS diffus. Depuis cette découverte, les signatures IR de la matière organique présente dans les matériaux extraterrestres analysés en laboratoire ont été comparées à ces observations de manière à mieux comprendre la formation de la matière organique dans les différents environnements astrophysiques. Les signatures des hydrocarbures aliphatiques ont depuis été observées sur plusieurs lignes de visée vers le centre galactique mais également dans des galaxies extérieures (Pendleton *et al.*, 1994; Whittet *et al.*, 1997; Chiar *et al.*, 2000; Dartois *et al.*, 2004; Dartois et Muñoz-Caro, 2007). Une bande similaire à l'absorption interstellaire à 3,4 μm ($\sim$2940 cm^{-1}) a été pour la première fois détectée dans la comète de Halley par le spectromètre IR IKS à bord de la sonde VEGA 1 (Combes *et al.*, 1988). Cette bande a par la suite été observée depuis le sol dans le spectre IR en émission de nombreuses comètes dont Halley (Baas *et al.*, 1986; Knacke *et al.*, 1986; Wickramasinghe et Allen, 1986; Danks *et al.*, 1987; Tokunaga *et al.*, 1987) et Wilson 1987 VII (Allen et Wickramasinghe, 1987; Brooke *et al.*, 1989). Si cette bande est vraisemblablement due aux modes d'élongation de liaisons C-H dans des molécules organiques, la nature de ces molécules est en revanche sujet à débat. Les travaux de Bockelée-Morvan *et al.* (1995) montrent en particulier que cette bande pourrait être due à la fluorescence du méthanol (CH_3OH). Les travaux de Ehrenfreund *et al.* (1991) sur la fraction insoluble de la matière organique de la

météorite d'Orgueil ont montré un accord parfait entre la bande à 3,4 μm du spectre IR de la météorite et celui de la source IRS 7, supergéante située près du centre galactique. Des conclusions similaires ont été obtenues pour la météorite de Murchison (Pendleton *et al.*, 1994), suggèrant ainsi qu'une partie de la matière interstellaire incorporée dans la nébuleuse solaire pourrait avoir survécu relativement intacte dans les objets primitifs de notre Système Solaire. Cependant, cette hypothèse est fortement remise en question par les récents travaux de Dartois *et al.* (2004) qui montrent en particulier que la région allant de 5 à 8 μm dans les spectres interstellaires est bien plus simple que celle des spectres obtenus sur la matière organique d'Orgueil ou de Murchison.

3.2 Caractérisation IR et Raman de la matière organique de Wild 2

Comme mentionné dans le chapitre 1, l'interprétation des signatures dans la région 2700-600cm^{-1} de mes échantillons est difficile en raison d'effets optiques qui affectent cette partie du spectre. Notre étude se limitera donc ici à la région à 3 μm ($\sim$2800-2960 cm^{-1}) où apparaissent les signatures des composés organiques aromatiques et aliphatiques, qui n'est pas affectée par ces effets de diffusion. Nous avons également montré que la contribution de l'aérogel n'y est que négligeable (Figure 3.1). La signature la plus intense dans cette région du spectre de l'aérogel (2970 cm^{-1}) est en effet décalée de $\sim$10 cm^{-1} par rapport à celle des particules 35,21 (2957 cm^{-1}) et 35,26 (2959 cm^{-1}). Une contribution d'aérogel ayant été chauffé lors du ralentissement de la particule peut également être écartée puisque le décalage par rapport aux signatures des deux particules est encore plus important ($\sim$20 cm^{-1}).

Pour les hydrocarbures aliphatiques, les modes de vibration d'élongation de C-H apparaissent entre 2975 et 2840 cm^{-1} (3,36-3,52 μm) (Socrates, 2001). Le mode d'élongation asymétrique de CH_3 apparaît entre 2975 et 2950 cm^{-1} (Tableau 3.1) et peut être facilement distingué de celui de CH_2 à $\sim$2930 cm^{-1}. La bande d'absorption du mode symétrique de CH_3 apparaît entre 2885 et 2865 cm^{-1} et celle de CH_2 entre 2870 et 2840 cm^{-1}. Notons que la position du mode d'élongation symétrique de CH_3 peut être modifiée par la présence d'un autre groupement, le mode asymétrique y est quant à lui relativement insensible.

CH_2		**CH_3**	
asym	sym	asym	sym
2940-2915cm^{-1}	2870-2840cm^{-1}	2975-2950cm^{-1}	2885-2865cm^{-1}
(m-s)	(m)	(m-s)	(m)

Tableau 3.1 – *Modes d'élongation symétriques et asymétriques des groupements -CH_3 et -CH_2- formant la bande à 3,4μm. (m : medium, s : strong), d'après Socrates (2001).*

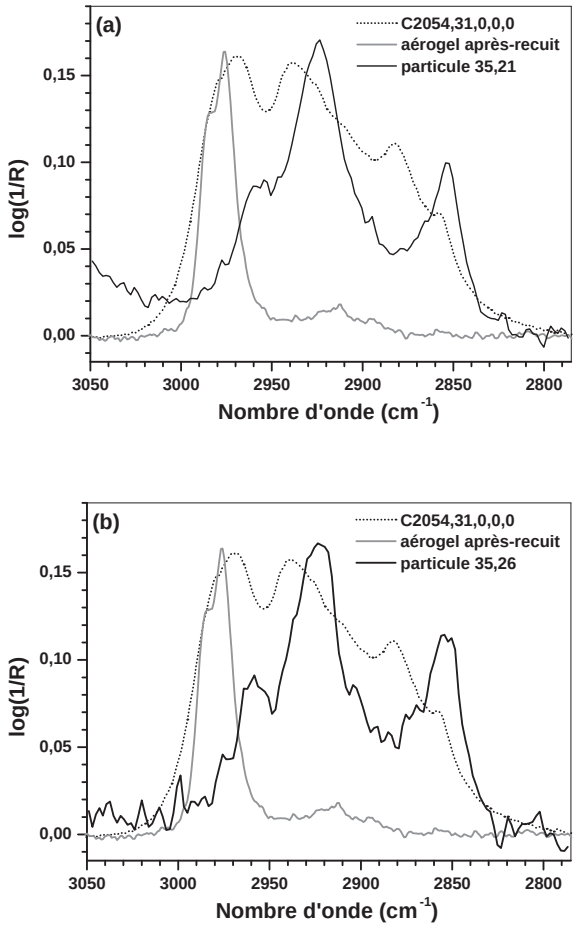


Figure 3.1 – *Bande à 3,4 μm des spectres IR des particules 35,21 (a) et 35,26 (b) comparée à celles du spectre de l'aérogel provenant de la cellule dans laquelle les particules 35,21 et 35,26 ont été prélevées (C2054,31,0,0,0) et du spectre de l'aérogel après recuit. Les spectres ont été normalisés à leur bande la plus intense dans cette région pour mieux visualiser les décalages en nombre d'onde.*

La signature des hydrocarbures aliphatiques à 3,4 μm ($\sim$2941 cm^{-1}) est présente dans les spectres IR des deux particules 35,21 et 35,26. La signature du mode d'élongation de la liaison C-H dans les hydrocarbures aromatiques à $\sim$3058cm^{-1} est quant à elle absente des deux spectres. Il est important de remarquer que la signature de la présence d'oxygène est quasiment absente des spectres IR des deux échantillons 35,21 et 35,26 (Cf Figure 1.6, page 128). En particulier dans la région de 1700 cm^{-1}, seuls deux faibles pics autour de 1730 cm^{-1} sont observés et ce, malgré la difficulté d'interprétation des signatures dans cette région. Ces signatures sont attribuées à la présence de liaisons C=O dans des cétones et sont un bon indicateur de la présence ou non de matériaux oxydés. En tenant compte du fait que la force d'oscillateur de la liaison C=O est au moins dix fois supérieure à celle de la liaison C-H (d'Hendecourt et Allamandola, 1986), on peut en déduire que l'abondance des C=O ne représente pas plus de 1% de l'abondance des C-H. Cette absence de C=O peut paraître *a priori* surprenante puisque la particule incidente est freinée dans un milieu fortement oxydant. On peut donc supposer que cette particule n'a pas subi un échauffement important. Par ailleurs, on peut aussi noter que ce carbone réfractaire initial est à l'état réduit.

Ce résultat se trouve particulièrement conforté par nos analyses Fe-XANES faites sur les keystones (Cf partie III, chapitre 1). En effet, les variations de l'état d'oxydation du fer observées le long des traces, à la fois sur les analogues et sur les échantillons Stardust, ont montré que la matière présente dans la trace est dans un état oxydé au début de la trace alors qu'elle conserve son état d'oxydation initial en fin de trace et dans la particule finale. Bien que ce travail ait porté spécifiquement sur l'étude de l'état d'oxydation du fer, un comportement similaire peut être supposé pour tout matériau, minéral ou organique, qui peut réagir avec l'oxygène provenant de l'aérogel.

Une manière de caractériser la matière organique à partir de son spectre IR consiste à déterminer le rapport CH_2/CH_3, rapport des densités de colonne des groupements CH_2 et CH_3, permettant de caractériser la longueur des chaînes aliphatiques. Pour chacune des particules, l'aire des bandes a été donc été convertie en colonne de densité et le rapport CH_2/CH_3 a été calculé suivant Matrajt *et al.* (2005) :

$$\frac{\mathrm{CH_2}}{\mathrm{CH_3}} = \frac{\mathrm{N\,(aCH_2)}}{\mathrm{N\,(aCH_3)}} \qquad \text{avec } \mathrm{N\,(aCH_x)} = \frac{\left(\int \tau_\nu \mathrm{d}\nu\right)_{\mathrm{CH_x}}}{\mathrm{A_{aCH_x}}} \tag{3.1}$$

où N(aCH_x) est la densité de colonne de CH_x asymétrique en cm^{-2}, τ est l'épaisseur optique de la bande et A_{aCH_x} les forces de bandes des modes d'élongation asymétriques de CH_2 et CH_3 déterminées par Dartois *et al.* (2004). Les aires ont été calculées en ajustant les quatre bandes d'élongation avec quatre gaussiennes. Les modes asymétriques ayant des bandes plus intenses que les modes symétriques et la bande symétrique des CH_3 étant à peine identifiable dans les spectres, l'ajustement s'est fait en plusieurs étapes. Dans un premier temps, seules les bandes des modes symétriques ont été ajustées à l'aide de deux gaussiennes. Un deuxième ajustement a ensuite été fait en fixant les paramètres des gaussiennes des bandes asymétriques

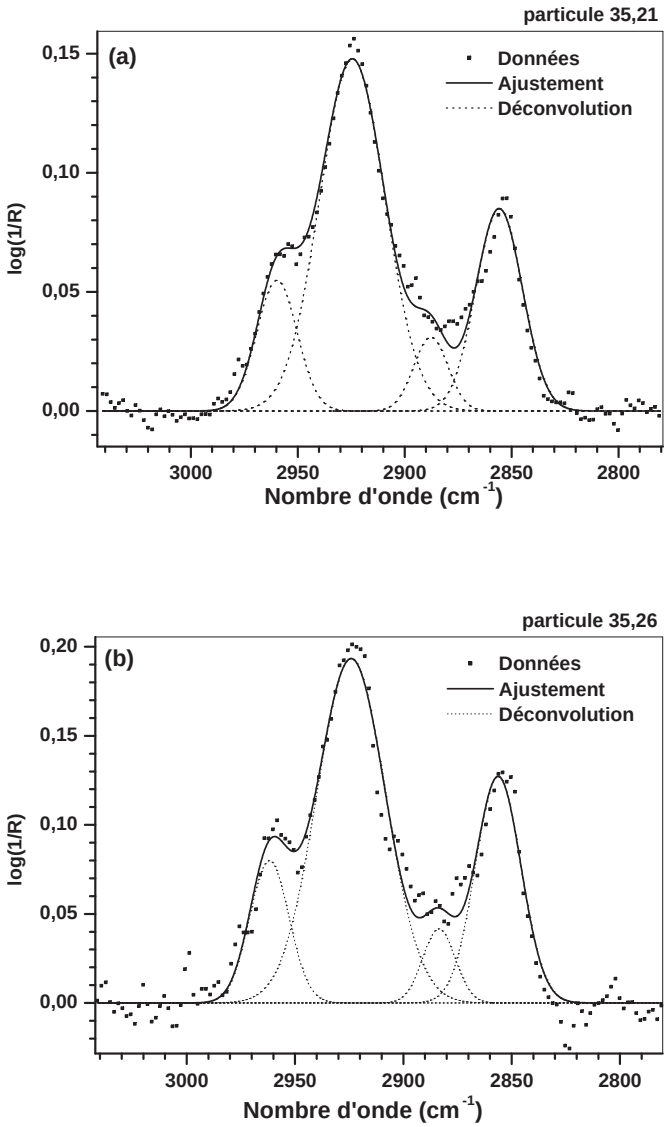


Figure 3.2 – *Ajustement à l'aide de quatre gaussiennes de la bande à 3,4μm des échantillons Stardust 35,21 et 35,26.*

déterminés par le premier ajustement et en imposant que la largeur des gaussiennes du mode symétrique soit identique (à 20% près) à celle du mode asymétrique. L'ajustement ainsi obtenu est présenté Figure 3.2. Le rapport CH_2/CH_3 est alors calculé en faisant le rapport des aires des deux gaussiennes obtenues pour les bandes des modes asymétriques, en faisant intervenir les forces de bandes. Le rapport CH_2/CH_3 ainsi obtenu est d'environ 6 pour les deux échantillons de la comète Wild 2 que nous avons analysés (Tableau 3.2).

Echantillon	aire (CH_2) asym	N(aCH_2) (group./cm^2)	aire (CH_3) asym	N(aCH_3) (group./cm^2)	CH_2/CH_3
35,21	5,67	$6{,}75.10^{17}$	1,29	$1{,}03.10^{17}$	6.5 ± 1.4
35,26	7,71	$9{,}18.10^{17}$	1,81	$1{,}45.10^{17}$	6.3 ± 1.8

Tableau 3.2 – *Rapports CH_2/CH_3 mesurés dans les échantillons Stardust 35,21 et 35,26 calculés à partir de l'aire des bandes des modes d'élongation asymétriques de CH_2 et CH_3 convertie en densité de colonne ($N(aCH_x)$) à partir des forces de bandes déterminées par Dartois* et al. *(2004) : A_{aCH_2}=8,4.10^{-18} cm.group.$^{-1}$, A_{aCH_3}=1,25.10^{-17} cm.group.$^{-1}$.*

Les analyses par μ-FTIR effectuées par d'autres équipes au sein des PETs "Spectroscopy" et "Organics" sur d'autres échantillons, en particulier par l'équipe de A. Rotundi de l'Université Parthenope de Naples, ont permis de détecter la signature de CH aromatiques ($\sim$3050 cm^{-1}) dans deux particules. Des espèces aromatiques ont également été détectées par L^{2}MS (*two-step Laser desorption Laser ionization Mass Spectrometry*) (Sandford *et al.*, 2006). Toutefois, des expériences de chauffage d'aérogel par tirs laser ont montré que des molécules aromatiques complexes, semblables à celles observées dans le long des traces, peuvent se former à partir des impuretés carbonées présentes dans l'aérogel utilisé pour la mission Stardust (Spencer et Zare, 2007). Le chauffage par impulsion laser est en effet un bon moyen de simuler la brutale élévation de température induite par l'entrée des particules supersoniques dans l'aérogel (Managadze, 2003; Sugita *et al.*, 2003; Pirri, 1977) et ces résultats montrent donc que les mesures concernant la matière organique des échantillons Stardust doivent être interprétées avec une grande précaution.

Les analyses par microspectroscopie Raman[1] revèlent également la présence de matériaux aromatiques. Les spectres Raman des deux particules 35,21 et 35,26 sont présentés Figures 3.3 et 3.4. Les seules signatures identifiables dans les spectres obtenus sont les bandes D et G vers 1370 et 1585 cm^{-1}. Les paramètres des bandes obtenus pour les grains 35,21 et 35,26 sont présentés Tableau 3.3. La bande à 1370 cm^{-1}, généralement appelée *bande D* (pour désordre), est due à des modes impliquant des atomes de carbone présents dans des cycles aromatiques. La bande à 1585 cm^{-1}, *bande G* (pour graphitique), est quant à elle due à des modes d'élongation de carbones sp^2 à la fois présents dans des cycles aromatiques et dans des chaînes alipha-

[1]Cf Annexe D.

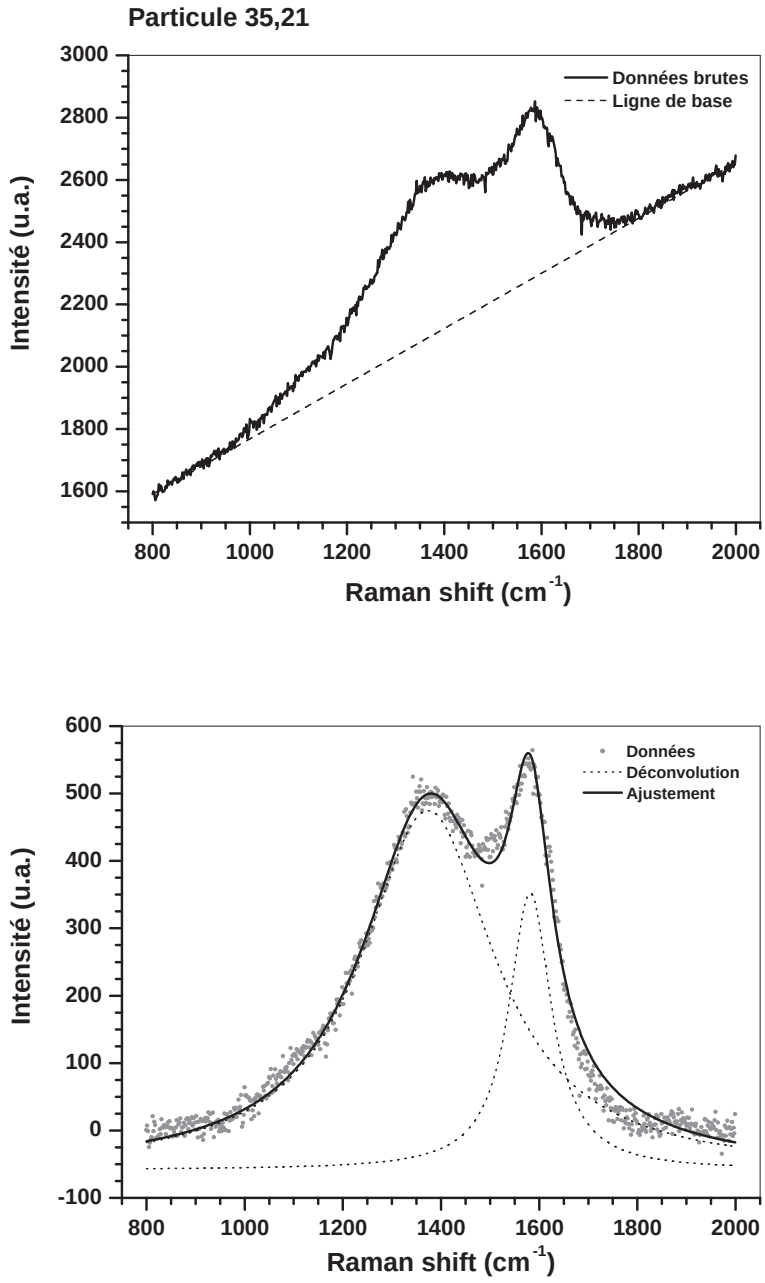


Figure 3.3 – *Spectre Raman de la particule 35,21. En haut : données brutes avec la ligne de base adoptée. En bas : déconvolution des bandes D et G en deux lorentziennes.*

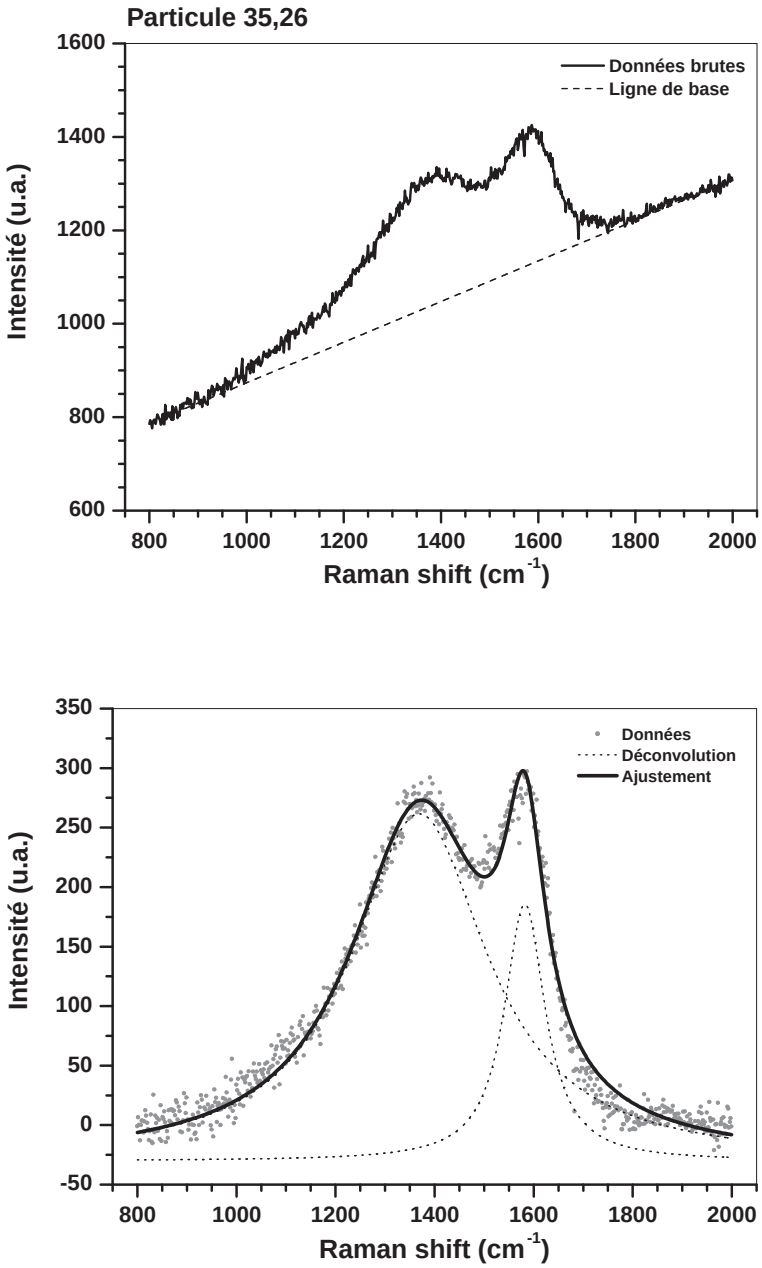


Figure 3.4 – *Spectre Raman de la particule 35,26. En haut : données brutes avec la ligne de base adoptée. En bas : déconvolution des bandes D et G en deux lorentziennes.*

Echantillon	$\omega_D(\pm1\sigma)$	$\Gamma_D(\pm1\sigma)$	$\omega_G(\pm1\sigma)$	$\Gamma_G(\pm1\sigma)$
35,21	1374 ±3	316.5 ± 20.9	1582.1 ±5.2	96 ±9.7
35,26	1371.8 ±2.6	318.4 ±25.2	1585.2 ±1.5	135.5 ±12.2

Tableau 3.3 – *Paramètres des bandes D et G des spectres Raman des grains 35,21 et 36,26, exprimés en cm^{-1}. ω_D et ω_G correspondent à la position du maximum des bandes D et G, Γ_D et Γ_G à leur largeur.*

tiques. La position et la forme de ces deux bandes nous renseignent sur le degré d'ordre structural de la matière carbonée présente dans les grains et sont communément observées à la fois dans les matériaux terrestres et extraterrestres (Wopenka, 1988; Quirico *et al.*, 2003; Raynal, 2003; Bonal *et al.*, 2006; Rotundi *et al.*, 2007a; Busemann *et al.*, 2007). Les largeurs (Γ) des bandes D et G diminuent quand l'*ordre* augmente dans la matière carbonée, la microspectroscopie Raman permet donc de mieux comprendre la nature des organiques présents dans les échantillons.

Dans le cadre des PETs, 14 particules supplémentaires ont été analysées par microspectroscopie Raman extraites de trois traces différentes. Les spectres Raman obtenus sont tous dominés par les bandes D et G vers 1360 et 1590 cm^{-1}, superposées sur un fond dû à de la fluorescence. Notons que l'absence de signatures de minéraux dans les spectres Raman s'explique par la combinaison de plusieurs effets qui rendent leur détection difficile : la présence de fluorescence qui masque les bandes les moins intenses, l'opacité des échantillons dans le visible qui empêche le laser de pénétrer profondément dans les échantillons analysés (<100 nm) et la plus grande efficacité de diffusion Raman des carbones amorphes comparée à celle des minéraux (Quirico *et al.*, 2005). Pour l'ensemble des seize particules analysées, la position et la largeur des bandes D et G sont comparables aux valeurs observées dans les météorites (Busemann *et al.*, 2007; Raynal, 2003; Quirico *et al.*, 2003; Bonal *et al.*, 2006) et les IDPs (Muñoz Caro *et al.*, 2006; Raynal *et al.*, 2001; Rotundi *et al.*, 2007b) et indiquent que la matière organique présente dans les grains Stardust n'a pas subi de métamorphisme thermique significatif et qu'elle est dominée par la présence de carbone aromatique. Ces ilôts aromatiques sont reliés entre eux par des chaînes aliphatiques expliquant la présence des groupements CH_2 et CH_3.

3.3 Passage du MIS à la nébuleuse solaire ?

Afin d'étudier l'origine de la matière organique observée dans les échantillons de la comète Wild 2, les signatures des hydrocarbures aliphatiques de leurs spectres IR ont été comparées à celles de la matière organique présente dans les IDPs et dans le milieu interstellaire. La bande à 3,4 μm du spectre IR de l'IDP L2021C5 a donc été déconvoluée comme expliqué précédemment pour les particules Stardust (Figure 3.5) et le rapport CH_2/CH_3 a été calculé de manière identique en calculant les densités de colonnes et en tenant compte des forces de bande (équation (3.1)).

Le rapport CH_2/CH_3 ainsi déterminé est d'environ 3,5, ce qui est du même ordre

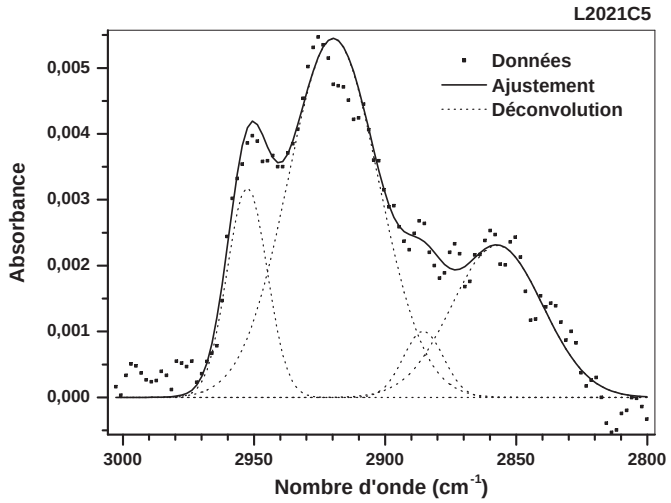


Figure 3.5 – *Ajustement à l'aide de quatre gaussiennes de la bande à 3,4µm de l'IDP L2021C5.*

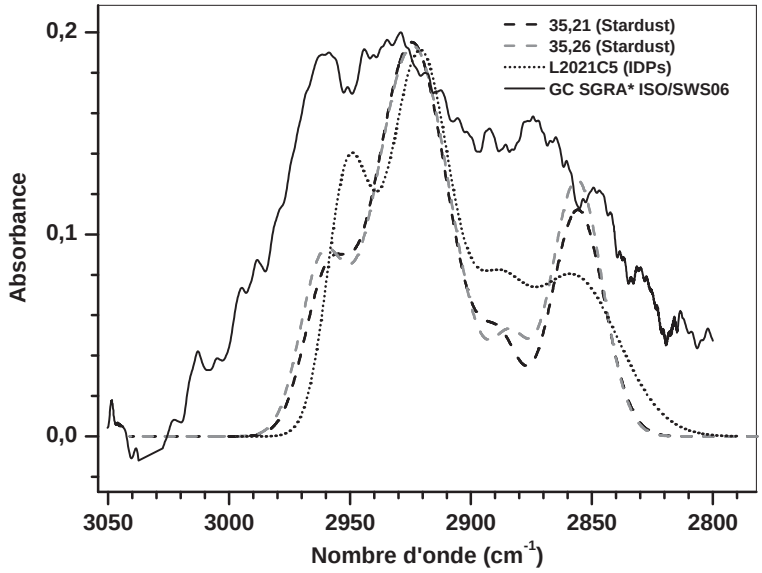


Figure 3.6 – *Comparaison de la signature des modes d'élongation des CH de la source IRS 7 (Centre Galactique) avec celles des deux grains Stardust 35,21 et 35,26 et de L2021C5. Seule la région entre 2780 et 3050 cm^{-1} est présentée. Le spectre de la source du Centre Galactique nous a été fourni par E. Dartois et provient du Infrared Space Observatory (ISO) Data Center.*

de grandeur que les résultats des travaux de Matrajt *et al.* (2005) qui ont mesuré des valeurs allant de 2.8 à 5.5 dans 7 IDPs. Flynn *et al.* (2003) ont mesuré des rapports allant de 2.31 ± 1.74 dans les IDPs hydratés à 2.46 ± 1.32 dans les IDPs anhydres.

Les spectres IR des deux particules 35,21 et 35,26 peuvent également être comparés à celui de la source IRS 7 du centre galactique, ligne de visée qui intégre une quantité importante du milieu diffus. Le spectre du Centre Galactique est présenté Figure 3.6 dans la région de la bande à 3,4 μm et est comparé aux spectres IR des deux échantillons Stardust et de l'IDP L2021C5. Cette comparaison montre que le spectre du MIS diffus est clairement différent de celui des trois grains extraterrestres. Les spectres des échantillons Stardust et de L2021C5 sont en effet dominés par les pics de -CH_2 (à ∼2923 et 2856 cm^{-1}) alors que pour le MIS diffus les bandes dues à CH_2 (à ∼2923 cm^{-1}) et CH_3 (à ∼2858 cm^{-1}) sont d'intensité comparable. Le rapport CH_2/CH_3 du Centre Galactique est d'environ 2.2, ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui est observé le long de différentes lignes de visée (Sandford *et al.*, 1991; Pendleton *et al.*, 1994) et dans le milieu diffus de galaxies de Seyfert externes (Dartois *et al.*, 2004). Les rapports CH_2/CH_3 observés sont très nettement supérieurs dans les spectres obtenus pour les deux grains Stardust et les IDPs (Tableau 3.4). Par ailleurs on remarque que les bandes présentes dans les spectres IR des IDPs et des grains de Wild2 sont plus étroites que celles observées dans le spectre du MIS (Figure 3.6).

Objets		rapport CH_2/CH_3	Références
Wild 2	35,21	6.5 ± 1.4	Ce travail
	35,26	6.3 ± 1.8	
	35,17	6.1 ± 1.0	Rotundi *et al.* (2007a)
	35,18	9.6 ± 2.5	
IDPs	L2021C5	3.5 ± 0.9	Ce travail
	6 IDPs	2.8 à 5.5, moyenne de 3.7	Matrajt *et al.* (2005)
	hydratés	2.31 ± 1.74	Flynn *et al.* (2003)
	anhydres	2.46 ± 1.32	
Météorites	Tagish Lake (CI2)	7.3	Matrajt *et al.* (2004)
	Murchison (CM)	∼ 2	Pendleton *et al.* (1994)
	Orgueil (CI)	∼ 2	Ehrenfreund *et al.* (1991)
Centre Galactique		∼ 2	Dartois *et al.* (2004)

Tableau 3.4 – *Valeurs du rapport CH_2/CH_3 mesuré dans les échantillons Stardust, les IDPs, les chondrites carbonées et le MIS diffus.*

Le Tableau 3.4 regroupe les valeurs du rapport CH_2/CH_3 mesuré dans différents objets : les échantillons Stardust, les IDPs, les chondrites carbonées et le MIS diffus. Les travaux de Ehrenfreund *et al.* (1991) et Pendleton *et al.* (1994) ont montré que les bandes à 3,4 μm des spectres de la météorite d'Orgueil et de Murchison respectivement, sont similaires à celle du spectre IR de la source IRS 7 et que le rapport CH_2/CH_3 est d'environ 2. Ces résultats suggèrent que les hydrocarbures aliphatiques présents dans la comète Wild 2 ne sont pas des matériaux interstellaires ayant été préservés. Puisque le rapport CH_2/CH_3 est un traceur de la longueur ou de la ramifi-

cation des chaînes carbonées dans les alcanes, nous pouvons déduire des comparaison faites ci-dessus que les chaînes aliphatiques sont plus longues (ou moins ramifiées) dans les échantillons Stardust que dans le MIS. Les bandes présentes dans le spectre des IDPs et des échantillons Stardust sont plus étroites et plus prononcées que celles observées dans le MIS, suggèrant ainsi que les molécules présentes dans Wild 2 et dans les IDPs sont plus simples. L'élargissement des bandes des modes d'élongation des C-H peut en effet être dû à la présence d'autres groupements chimiques. Les organiques aliphatiques de la matière interstellaire apparaissent donc plus complexes et plus ramifiés que dans Wild 2. Il semble donc que ces matériaux organiques se soient formés dans des environnements différents, par des processus différents ou que la matière organique interstellaire ait été largement reprocessée, voire même totalement reformée, dans la nébuleuse solaire et/ou sur le corps parent lui même. Au vu des différences observées entre le spectre du milieu diffus et ceux des différents objets primitifs analysés en laboratoire, auxquelles s'ajoute la baisse d'intensité de la bande à 3,4 μm dans les milieux denses, il apparaît probable que la matière organique observée dans les IDPs, les météorites et Wild 2 se soit formée dans la nébuleuse.

Un classement des différents objets se basant sur la valeur du rapport CH_2/CH_3 est proposé Figure 3.7. Il semble que la matière organique de la comète Wild 2, des

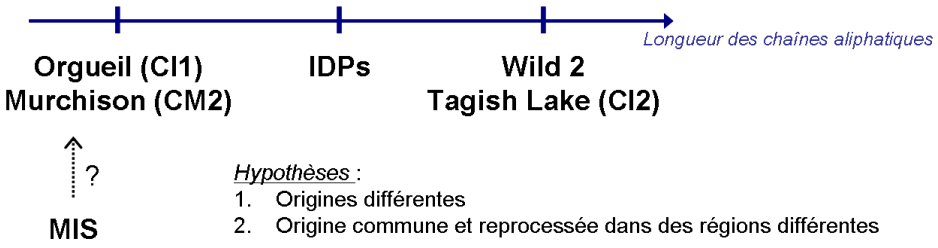


Figure 3.7 – *Classement des différents objets primitifs selon leur rapport CH_2/CH_3.*

IDPs et des météorites de types CI et CM aient eu une histoire différente. Diverses hypothèses peuvent être faites pour expliquer les différences observées. Ces différences pourraient refléter des origines distinctes de la matière organique présente dans les différents objets étudiés ici. On pourrait à l'inverse imaginer que ces composés organiques ont une origine commune et que les différences observées aujourd'hui sont le résultat de modifications, à des degrés différents, subies dans la nébuleuse solaire ou sur le corps parent. La comète Wild 2 présente les valeurs du rapport CH_2/CH_3 les plus élévées et sa matière organique s'apparente plutôt à celle de la météorite de Tagish Lake (CH_2/CH_3=7,3 (Matrajt *et al.*, 2004)). La météorite de Tagish Lake est tombée à Yukon (Canada) en Janvier 2000 sur la surface gelée du lac Tagish (Brown *et al.*, 2000). L'étude de sa minéralogie la classe comme une chondrite carbonée de type CI (Brown *et al.*, 2000; Zolensky *et al.*, 2002). Cette météorite présente une phase carbonée atypique comparée aux autres chondrites carbonées, supportant le fait que la météorite de Tagish Lake représente un type nouveau, intermédiaire entre les CI et les CM (Matrajt *et al.*, 2004). Par ailleurs sur la base de son spectre en reflectance, son corps parent semble lié aux astéroïdes de type D (Hiroi *et al.*, 2001),

caractérisé par un albédo très faible et se situant à l'extérieur de la ceinture d'astéroïdes et au-delà. Le fait que la matière organique de Wild 2 s'apparente à celle de la météorite de Tagish Lake confirmerait l'idée, de plus en plus communément admise (Ishii *et al.*, 2008a), que les astéroïdes et les comètes, loin de former deux familles d'objets distincts, ont des caractéristiques communes et des liens très étroits.

Conclusion et perspectives

Avec le retour sur Terre des échantillons de la comète Wild 2 le 15 janvier 2006, nous disposons pour la première fois de grains de matière extraterrestre dont l'origine cométaire est certaine. Ces précieux échantillons ont depuis été étudiés à l'aide de l'ensemble des instruments de micro-analyse dont nous disposons en laboratoire, aux performances bien plus grandes que celles des instruments embarqués sur les sondes spatiales. Les résultats obtenus par les différentes équipes travaillant sur l'analyse de ces grains permettent de mieux comprendre les modèles de formation des comètes en particulier et de l'évolution de la nébuleuse solaire de manière plus générale.

Le travail que j'ai effectué au cours de cette thèse consistait à préparer le retour des grains de Wild 2, avant d'en faire les premières analyses par microscopie X synchrotron et microspectroscopie IR à Transformée de Fourier. Cette étude s'est faite dans le cadre de la période d'analyses préliminaires qui a suivi le retour des échantillons, de janvier à décembre 2006. Un large effort a également été consacré au développement de nouvelles techniques expérimentales à la fois pour la microscopie X et la μ-FTIR.

Développements techniques

En collaboration avec le LST de l'ENS-Lyon et l'ESRF de Grenoble, j'ai contribué au développement de procédures expérimentales permettant l'analyse des grains de Wild 2 par spectroscopie d'absorption des rayons X et microfluorescence X. Mes travaux ont permis de mettre au point les protocoles expérimentaux et les méthodes de traitement des données permettant d'obtenir, par des analyses in-situ dans l'aérogel, la composition élémentaire de grains microniques, ainsi qu'une information sur l'état de valence du fer qu'ils contiennent.

Une nouvelle technique de préparation des échantillons pour la μ-FTIR utilisant une cellule à compression à fenêtres en diamant a également été mise au point et permet d'ores et déjà de coupler les analyses par microspectroscopie IR et Raman. Une

suite à donner aux développements techniques réalisés au cours de cette thèse serait de mettre au point une méthode de transfert des échantillons de la fenêtre diamant, vers d'autres substrats permettant des analyses de microscopie électronique (coupes minces) ou à la nano-SIMS (substrat conducteur). Cette nouvelle technique est prometteuse et permettra à terme de coupler quatre techniques d'analyses différentes. Sur un même échantillon, nous pourrions ainsi avoir une caractérisation des minéraux et de la matière organique présents et une information sur la présence ou non d'anomalies isotopiques. Ce protocole expérimental pourra être appliqué non seulement aux échantillons de Stardust mais aussi aux IDPs de la NASA et aux MMAs, échantillons par ailleurs plus abondants et pour certains plus faciles à manipuler.

Analyse par microspectroscopie X

Une question récurrente en ce qui concerne l'étude des échantillons collectés par la sonde Stardust est leur modification au cours de leur ralentissement dans l'aérogel. Les informations obtenues sur les grains piégés traduisent-elles de manière fidèle les caractéristiques initiales des grains incidents ? Dans le cadre des études préparatoires au retour de la mission Stardust, mes travaux montrent que malgré l'élévation de température subie par la particule lors de son entrée dans l'aérogel, les informations concernant la particule incidente, en particulier concernant sa minéralogie, sont préservées dans la particule finale mais qu'il convient d'être prudent quant à l'analyse des grains présents en début de trace. Les spectres XANES au seuil K du fer montrent en effet que ces grains ont subi une oxydation. Les travaux effectués sur des analogues des échantillons Stardust ont permis de développer un modèle empirique de ralentissement basé sur les résultats des analyses XANES au seuil K du fer. Dans ce modèle, les grains présents en début de trace proviennent de la surface du grain incident qui s'est oxydée au moment de l'impact dans l'aérogel, par réaction avec l'oxygène provenant de l'aérogel. Cette couche oxydée est perdue par le grain au cours de son ralentissement et la particule finale semble ainsi avoir échappé à une trop grande élévation de température, très certainement protégée par une gangue d'aérogel fondu venant l'entourer. Des analyses TEM de grains extraits de l'aérogel suggèrent que les minéraux présents dans les grains le long de la trace seraient à l'inverse réduits par réaction avec le carbone présent dans la particule incidente (Leroux *et al.*, 2008). Cela montre que la caractérisation minérale de la matière analysée est un problème délicat, cette difficulté d'extraire l'information originelle sur les grains Stardust apparaîtra tout au long de ces travaux.

Les résultats obtenus sur les six keystones que j'ai analysés réflètent les résultats globaux de l'analyse préliminaire de la composition élémentaire de Wild 2. L'analyse de 23 *keystones* par microfluorescence X a révélé que les abondances élémentaires, normalisées au fer, sont chondritiques pour Ca, Mn, Ti, Ni, Cr, Ge et Se. Un enrichissement en Cu, Zn et Ga d'un facteur 2, 5 et 10 respectivement, est en revanche constaté ainsi qu'une déplétion en S d'un facteur 6. Ces écarts aux abondances chondritiques, certainement significatifs, doivent donc être expliqués. Tout d'abord en ce qui concerne le soufre, la déplétion observée pourrait être surestimée en raison

de l'absence de prise en compte de la ré-absorption de sa fluorescence par l'aérogel. Cela serait néanmoins insuffisant pour obtenir une abondance chondritique pour le soufre puisqu'au mieux une correction d'un facteur actuellement évalué à 2 peut être apportée à nos résultats. Les mesures faites dans les gros cratères des feuilles d'aluminium viennent confirmer les résultats obtenus sur les traces, confortant le fait que la déplétion en soufre est bien réelle.

Aucun scénario ne permet pour l'instant de rendre compte à la fois des surbabondances de Cu, Zn et Ga et de la déplétion du soufre. Les surabondances mesurées pour Cu, Zn et Ga sont également observées dans les IDPs et indiqueraient qu'au moins une partie de la matière refractaire de la comète Wild 2 se serait formée tardivement, à partir d'un gaz appauvri en les éléments les plus réfractaires. Si elle est bien réelle, la sous-abondance du soufre par rapport aux valeurs chondritiques signe sans doute un processus de condensation incomplet, brusquement stoppé avant que la totalité du soufre ait pu se condenser. La fraction de soufre manquant par rapport aux valeurs solaires permettrait alors de contraindre la température de formation d'une partie de la poussière constituant le noyau de Wild 2.

Analyses par μ-FTIR

L'analyse par microspectroscopie IR, complétée par du Raman, de grains extraits de l'aérogel montre que la matière organique de la comète Wild 2 est dominée par la présence d'ilôts de carbone aromatique reliés entre eux par des ponts aliphatiques. L'étude de la bande à 3,4 μm montre que les chaînes aliphatiques sont plus longues (ou moins ramifiées) que dans les IDPs et les grains du milieu interstellaire. En se basant sur la valeur du rapport CH_2/CH_3 pour classer les différents échantillons primitifs, la matière organique de Wild 2 s'apparente à celle de la météorite Tagish Lake, classée météorite de type 2 en raison de la présence de minéraux hydratés indiquant une altération aqueuse ayant eu lieu sur le corps parent. La comparaison avec les observations du MIS diffus montre que la matière organique de Wild 2 n'est clairement pas interstellaire et semble plus simple que celle contenue dans les grains du MIS. Si cette constatation est compatible avec l'absence de la signature des C-H dans les observations des milieux denses, elle va en revanche à l'encontre des travaux qui montrent que les grains silicatés pourraient jouer un rôle de catalyseur pour former des molécules organiques plus complexes dans la nébuleuse (Brucato *et al.*, 2006a,b).

Synthèse des premiers résultats de la mission Stardust

L'ensemble des analyses effectuées à ce jour sur les grains de la comète Wild 2 a révélé la présence de silicates de types olivine et pyroxène allant du pôle magnésien au pôle ferreux (Zolensky *et al.*, 2006). De nombreux minéraux haute température ont également été identifiés (corundum, mélilite, anorthite,...) associés sous forme d'inclusions de calcium et d'aluminium (CAIs) et probablement des fragments de chondres (Zolensky *et al.*, 2006; Joswiak *et al.*, 2007). Ces minéraux, présents dans

toutes les météorites chondritiques mais très rares voire absents des CP-IDPs, n'ont pu se former que dans les régions internes de la nébuleuse solaire. Leur présence dans le noyau de Wild 2 suggère l'existence d'un phénomène de mélange à grande échelle dans la nébuleuse solaire.

Les analyses de la composition isotopique des échantillons Stardust montrent que les anomalies traduisant une origine présolaire sont rares dans les grains de Wild 2 (McKeegan *et al.*, 2006). Dans les météorites primitives, des phases riches en carbone et en azote (SiC, Si_3N_4, graphite) ont été identifiés comme ayant une origine circumstellaire. Les cartographies à la nano-SIMS des isotopes de C et de N n'ont pas révélé la présence de telles phases dans Wild 2. Les résultats obtenus sur la comète de Halley (Jessberger, 1999) suggèrent en revanche l'existence d'une population de grains constitués quasiment entièrement de ^{12}C. La recherche d'anomalies isotopiques de l'oxygène a conduit à la découverte d'un seul grain présolaire. Ce grain de ∼250 nm présente un large enrichissement en ^{17}O et une légère déplétion en ^{18}O comparé au Système Solaire. Sa composition est caractéristique des grains de silicates et d'oxydes présolaires du *groupe 1*, supposés provenir de géantes rouges ou d'étoiles AGB. L'abondance des grains présolaires dans Wild 2 est donc très faible comparée à celle des météorites primitives et des IDPs, suggèrant ainsi une histoire différente pour ces échantillons.

Les mesures des gaz rares présents dans les grains de Wild 2 montrent que les rapports isotopiques du néon sont comparables aux valeurs mesurées dans la phase Q[2] des météorites (Marty *et al.*, 2008). La valeur élevée du rapport ^{3}He/^{4}He suggère une implantation du gaz par irradiation là où les flux ioniques sont importants, dans les régions proches du proto-Soleil.

Si les grains de Wild 2 présentent des similitudes du point de vue de la composition élémentaire avec les particules chondritiques collectées dans la stratosphère, le lien entre ces échantillons et les comètes n'est plus aussi clair au vu des résultats des analyses des échantillons Stardust. La matière réfractaire des IDPs, qu'elle soit organique ou minérale, est différente de celle observée dans les grains de Wild 2. Les IDPs poreux chondritiques contiennent des phases silicatées jamais observées dans d'autres objets : les GEMS (silicates amorphes) et des cristaux d'enstatite présentant des morphologies très particulières (*platelets* et *whiskers*). Des cristaux d'enstatite ont bien été observés dans les grains de Wild 2 mais ils ne présentent pas les caractéristiques observées dans les CP-IDPs (Ishii *et al.*, 2008a). Des matériaux semblables aux GEMS ont également été découverts dans les échantillons Stardust (Zolensky *et al.*, 2006) mais ceux-ci se seraient formés, lors du ralentissement des grains, à partir d'aérogel fondu se mélangeant à des silicates et des sulfures (Ishii *et al.*, 2008a). La présence de matériaux réfractaires présentant une composition semblable à celle mesurée dans les CAIs et les grains d'oxydes réfractaires des météorites ainsi que les preuves isotopiques et minéralogiques suggèrent que la comète Wild 2 est plus proche

[2]La phase Q, pour quintessence, est la phase porteuse des gaz rares de la matière organique des météorites.

d'un astéroïde que d'un corps renfermant des poussières primitives inaltérées. Si des liens existent entre ces deux catégories d'objets, il ne faut pas oublier qu'à la différence des astéroïdes, les comètes n'ont jamais contenu d'eau sous forme liquide, une constatation largement supportée par la présence abondante de silicates anhydres de type olivine et pyroxène et la rareté, voire l'absence, de détection de minéraux hydratés tels que les carbonates ou les argiles.

Suites à donner à ce travail

Seuls ∼10% des particules collectées par la mission Stardust ont été analysées pendant la période des analyses préliminaires. Les échantillons sont maintenant disponibles pour l'ensemble de la communauté scientifique et ils ont sans aucun doute encore beaucoup de choses à nous apprendre. Il me semble dans un premier temps essentiel de poursuivre l'étude de l'analyse élémentaire des grains de la Wild 2 de manière à réduire les barres d'erreur des mesures pour savoir si les surabondances et la déplétion observées sont bien réelles. Un travail important doit également être entrepris afin de caractériser l'aérogel pour une meilleure prise en compte de sa contribution dans les spectres de fluorescence des grains analysés in-situ dans les traces. Ceci est apparu comme un point critique lors des études préliminaires des échantillons. Concernant le soufre, les récents travaux de Ishii *et al.* (2008b) montrent que le soufre aurait pu diffuser dans l'aérogel perpendiculairement aux traces et qu'une grande quantité de soufre aurait ainsi été omise dans nos analyses. Un tel phénomène ne semble cependant pas avoir été observé dans les analyses présentées dans cette thèse. En effet, si la distribution du soufre était ∼11 fois plus large que la distribution du fer, la répartition du soufre devrait quasiment être homogène sur les cartes des échantillons dans lesquels le soufre est détecté. Or si on considère l'échantillon C2009 27mar06 (Figure 2.12, page 102), nous voyons clairement se dessiner la forme de la trace quand on s'intéresse à la bande K_α du soufre. Le taux de comptage à proximité de la trace vaut moins de 10% du taux de comptage dans la trace, montrant ainsi que le soufre n'a pas diffusé perpendiculairement à la trace. Si les écarts aux abondances chondritiques se confirment, il serait intéressant de mettre en place des expériences de condensation permettant de reproduire en laboratoire à la fois la surabondance du cuivre, du zinc et du gallium et la déplétion en soufre. Il pourrait aussi être envisagé d'étendre les calculs de thermodynamique concernant les processus de condensation (e.g. Gail et Sedlmayr, 1987) en y incluant le soufre et certains éléments chalcophiles tels que Zn, Cu et Ga.

Puisque d'un point de vue minéralogique et isotopique certains IDPs apparaissent plus *primitifs* que les grains collectés par la sonde Stardust, il est important de poursuivre l'analyse de ces échantillons. Le microspectromètre IR de l'IAS est maintenant installé sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL. Depuis début 2008, les analyses par μ-FTIR peuvent se faire à l'aide d'un faisceau synchrotron, beaucoup plus brillant que la source interne du spectromètre, permettant de réduire les temps d'intégration. Le faisceau synchrotron permet également de cartographier les grains,

la zone d'analyse pouvant descendre jusqu'à 3×3 μm^2. Le développement de cette technique d'analyse prévoit aussi d'étendre la gamme de longueur d'onde de 15 μm, actuellement, jusqu'à 50 μm environ, donnant ainsi un accès à la composition minéralogique et structurelle des grains analysés in-situ dans l'aérogel.

Future mission

La prochaine étape importante concernant l'étude des comètes sera la mise en orbite de la sonde ROSETTA autour de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko en 2014. Lancée en mars 2004, cette mission de l'Agence Spatiale Européenne a pour objectif principal d'étudier l'évolution de l'activité cométaire. Un atterrisseur, Philae, se posera sur le noyau afin d'étudier la composition de sa surface, notamment à l'aide des expériences CIVA (Comet Infrared and Visible Analyser) et COSAC (COmetary Sampling And Composition experiment). Les résultats obtenus pourront être comparés aux analyses faites en laboratoire sur les objets primitifs. Encore une fois, ces expériences amèneront des informations spectroscopiques sur la minéralogie de grains cométaires, qui eux n'auront subi aucune transformation liée à leur collecte. L'instrument COSIMA (COmetary Secondary Ion MAss spectrometer), à bord de l'orbiteur et équipé d'un système de faisceau d'ions et d'un spectromètre à temps de vol, permettra l'analyse isotopique, élémentaire et moléculaire des grains de poussière qui seront capturés dans l'environnement de la comète. Des simulations en laboratoire de cette expérience sont prévues sur des grains Stardust, des IDPs, des MMAs ainsi que sur des matériaux carbonés synthétiques, afin d'offrir des comparaisons avec les mesures cométaires dont l'interprétation sera délicate mais libre de contamination et des problèmes de collecte rencontrés dans ce travail de thèse.

Annexes

Annexe A

Les astéroïdes

Présentation générale

Les astéroïdes sont des petits corps rocheux dont les tailles vont de quelques dizaines de mètres à 1600 km pour le plus gros (Orcus), mais 85% d'entre eux ont une taille inférieure à 100 km. Les plus petits sont de forme irrégulière (Figure A.1). Les plus gros ont quant à eux une forme quasiment sphérique (Figure A.2).

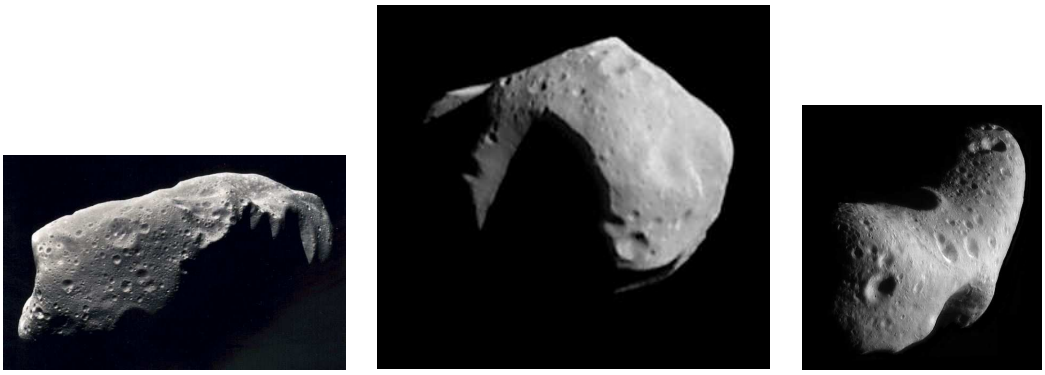


Figure A.1 – *De gauche à droite :* ***243 Ida****, mosaïque de 5 images prises par la sonde Galileo,* ***253 Mathilde*** *et* ***433 Eros****, photos prises par la sonde NEAR (© NASA).*

Une caractéristique fondamentale des astéroïdes est l'intensité de la phase de métamorphisme qui a suivi leur accrétion dans la nébuleuse proto-solaire. Un grand nombre d'objets ont en effet subi une période d'échauffement prolongée peu après leur formation. La désintégration de ^{26}Al et/ou des phénomènes d'induction magnétique lors de la phase T-Tauri du Soleil sont considérés comme les mécanismes de chauffage les plus probables. Dans le cas des objets les plus gros, l'élévation de température a été suffisante pour entrainer une fusion partielle ou totale du planétésimal, induisant une ségrégation entre métal et silicates, appelée différenciation. Les éléments les plus lourds ont alors migré vers le centre et les astéroïdes voient apparaître en leur sein

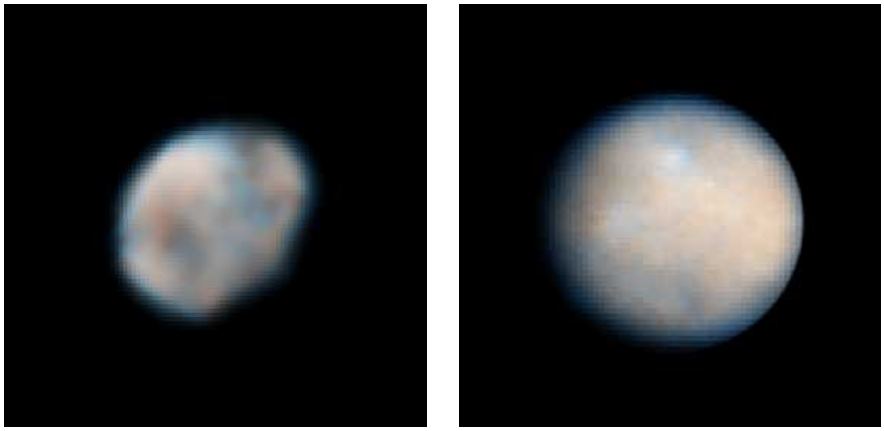


Figure A.2 – *A gauche :* ***4 Vesta*** *vu par le Hubble Space Télescope (HST) (Auteurs : NASA, ESA, L. McFadden, J.Y. Li, M. Mutchler, Z. Levay, P. Thomas, J. Parker, E.F. Young, C.T. Russell et B. Schmidt). A droite :* ***1 Cérès*** *vu par le HST (Auteurs : NASA, ESA, J. Parker, P. Thomas, et L. McFadden).*

trois phases : une phase ferreuse au centre, une phase rocheuse à l'extérieur et une phase intermédiaire où roche et phase ferreuse sont mélangées. Les astéroïdes les plus gros sont donc différenciés et lors de chocs, ils vont se fragmenter en trois types de corps : métalliques, rocheux et mixtes dont sont issues les différentes catégories de météorites différenciées.

Localisation

La ceinture principale Le principal groupement d'astéroïdes est la ceinture dite *principale* ou *jovio-martienne*. Elle se situe entre les orbites de Mars et Jupiter, entre 2 et 4 UA du Soleil. Les objets qu'elle contient, plus de 20 000 objets ont jusqu'ici été identifiés, auraient dû former une planète si l'influence gravitationnelle de Jupiter ne les en avait pas empêché. Le champs gravitationnel de Jupiter est également responsable de ce qu'on appelle les *lacunes de Kirkwood*, orbites vidées par un phénomène de résonance.

Les Troyens Groupe le plus important par son nombre après la ceinture principale, la famille des troyens regroupe plus de 2000 objets connus à ce jour. La plupart se situent sur l'orbite de Jupiter, aux points de Lagrange L_4 et L_5 du système Soleil-Jupiter.

Les Géocroiseurs Les géocroiseurs ou NEO (*Near Earth Objects*) sont des astéroïdes ayant une orbite proche de celle de la Terre. Ils se repartissent en plusieurs groupes : les Amors, les Atens et les Apollos principalement.

La ceinture de Kuiper Ceinture située au delà de l'orbite de Neptune entre 30 et 100 UA environ. Son existence a été prédite conjointement par Edgeworth (1949) et Kuiper (1951) pour expliquer l'origine des comètes à courte période. A l'heure actuelle, plus de 1000 objets dits *transneptuniens* ont été dénombrés mais il semblerait que beaucoup d'objets soient encore à découvrir et que le ceinture de Kuiper renferme la plus grande concentration de petits corps du Système Solaire.

Les Centaures Les Centaures sont des astéroïdes qui orbitent entre les planètes géantes. Leur composition est probablement plus proche de celle des comètes que de celle des astéroïdes ordinaires. Ainsi Chiron est maintenant considéré comme une comète. D'ailleurs, astéroïdes et comètes, loin de former deux populations bien distinctes, ont des liens très étroits.

Composition

Les astéroïdes sont essentiellement composés de silicates (pyroxène, olivine) et de métaux. La valeur de leur albédo ainsi que des données spectrocopiques de leur surface permettent de les classer en trois types principaux :

Type C Type carboné, astéroïdes très sombres (albédo ∼0.03) ressemblant aux chondrites carbonées (Cf annexe B), composés de roches et de carbone, leur composition chimique est proche de celle du Soleil (sauf pour H, He et d'autres gaz volatils), regroupant 75% des astéroïdes connus (exemple : 253 Mathilde (Figure A.1)).

Type S Type silicique, astéroïdes relativement brillants (albédo de 0.10 à 0.22), composés de fer, de nickel et de magnésium métalliques mélangés à des silicates ferromagnésiens, regroupant 17% des astéroïdes, (exemple : 951 Gaspra).

Type M Type métallique, astéroïdes relativement brillants pour la plupart (albédo de 0.10 à 0.18), composés de fer et de nickel avec très peu de silicates, regroupant 8% des astéroïdes.

Il est important de noter que certains types étant plus facilement détectables que d'autres, ce n'est pas parce la proportion d'un type donné est plus grande qu'ils sont effectivement plus nombreux.

Il existe d'autres types d'astéroïdes plus rares :

- **type A** : caractéristique des astéroïdes de la ceinture interne, supposés provenir d'un manteau complètement différencié et présentant un albédo moyennement elevé et une couleur rouge très intense.
- **type B** : subdivision du type C qui s'en distingue par des différences d'absorption dans l'ultraviolet et un albédo plus élevé.
- **type D** : caractérisé par un albédo très faible et un spectre rougeâtre uniforme. Les astéroïdes de type D se trouvent à l'extérieur de la ceinture et au-delà.

- **type E** : type d'astéroïdes présentant un albédo élevé dont la composition peut ressembler à celle des météorites à enstatite.
- **type F** : subdivision du type C qui s'en distingue par une faible absorption dans l'ultraviolet et l'absence d'absorption d'eau à 3 μm.
- **type G** : subdivision du type C qui s'en distingue par une forte absorption dans l'ultraviolet.
- **type P** : type d'astéroïdes à faible albédo, fréquents dans la partie extérieure de la ceinture principale.
- **type Q** : caractéristique des astéroïdes de la ceinture interne. Ce type est spectralement très proche des chondrites ordinaires.
- **type R** : type rare d'astéroïdes d'albédo modérément élevé.
- **type T** : type rare d'astéroïdes de la ceinture interne de composition inconnue et avec un spectre foncé, uniforme et rougeâtre.
- **type V** : Type d'astéroïdes dont le seul exemple connu est Vesta.

Annexe B

Classification des météorites

Les météorites sont des corps extraterrestres qui atteignent la surface de la Terre. Elles se répartissent en deux familles, selon leur origine et leur évolution : les différenciées et les non différenciées (Bischoff, 2001). Chacune de ces familles contient plusieurs classes d'objets (Figure B.1) définies sur des critères de composition, de minéralogie et de pétrographie (Sears et Dodd, 1988; Pieters et McFadden, 1994; Bischoff, 2001).

1. Les météorites non différenciées

L'essentiel des météorites non différentiées appartient au groupe des **chondrites** et représentent 85% des chutes. Leur nom provient des petites sphérules de 0.1 à 10mm qu'elles contiennent, les **chondres**, principalement constitués de minéraux silicatés (olivine et pyroxene). Les chondres sont inclus dans une matrice ferro-silicatée. Les chondrites contiennent également des inclusions réfractaires riches en calcium et en aluminium, les CAIs (Calcium Aluminium Inclusions), composants les plus vieux contenus dans les chondrites. Les chondrites se regroupent en cinq groupes principaux :

Les chondrites ordinaires (groupes L,LL et H) Ce sont les plus répandues (80% des chondrites). Les chondrites ordinaires contiennent des inclusions de fer non-oxydé et sont classées en fonction de l'abondance de ces inclusions : LL pour les plus pauvres en fer (<7%), L pour celles contenant entre 7 et 12 % de fer et H pour celles contenant de 12 à 21 % de fer. Derrière cette lettre vient s'ajouter un chiffre compris entre 3 et 7 indiquant la qualité de conservation des chondres. Plus ce chiffre est élévé, plus les chondres sont métamorphisés.

Les chondrites carbonées (groupe C) Les chondrites carbonées sont les plus primitives des météorites. Elles sont formées d'olivine, de pyroxène, de plagioclase et sont riches en carbone. Le fer n'y est présent que sous forme oxydée. On distingue huit groupes distincts de chondrites carbonées en fonction de leur teneur en carbone et en eau : CB (Bencubbin), CH (ALH 85 085), CI (Ivuna), CK (Karounda), CM (Mighéi), CO (Ormans), CR (Renazzo) et CV (Vigarano). Les chon-

drites carbonées sont également numérotées de 1 à 6 selon leur état de conservation. Les chondrites 3 sont les mieux conservées et les plus représentatives de l'état de la nébuleuse primitive. De 3 à 1 elles ont subi une altération aqueuse croissante, de 3 à 6 elles sont de plus en plus métamorphisées. Les météorites de type 1 ne présentent pas de chondres, soit parce qu'elle n'en possédaient pas à leur formation, soit parce qu'ils ont été détruits par l'eau.

Les chondrites à enstatite (groupe E) Elles sont essentiellement constituées de pyroxène et de plagioclase. On distingue deux sous-groupes en fonction de leur teneur en fer : EL et EH pour les météorites pauvres et riches en fer respectivement.

Les chondrites du groupe R Groupe représenté par les chutes de Rumuruti au Kenya et de Carlisle Lake en Australie. Elles sont pauvres en métal et riches en olivine.

Les chondrite de type Kakangary (groupe K) Groupe représenté par la météorite tombée en Inde en 1890.

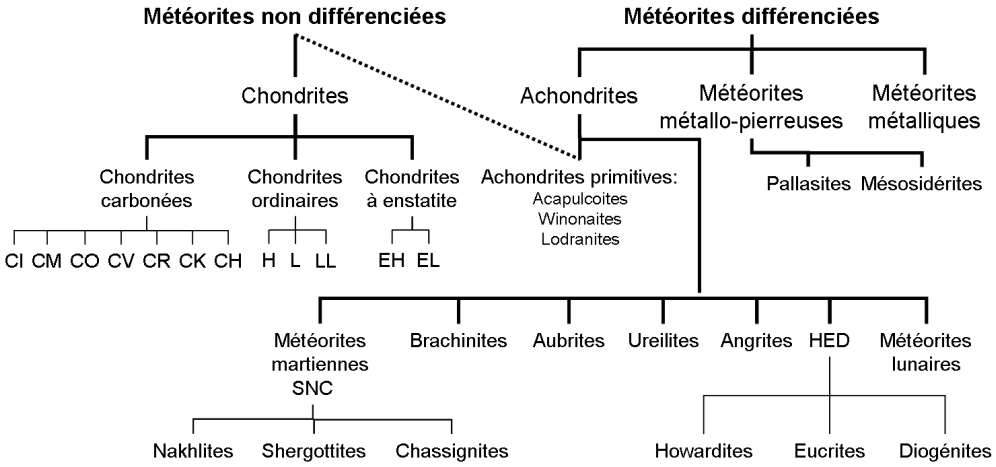


Figure B.1 – *Classification des météorites, d'après Bischoff (2001).*

2. Les météorites différenciées

Les achondrites Les achondrites sont des météorites pierreuses pauvres en métal et ne contenant pas de chondre. Elles proviennent de la croute ou du manteau de corps parents différenciés et ne représentent que 7% des chutes. Ces météorites sont classées en fonction de leur contenu en calcium. Les **howardites** (HOW), les **eucrites** (EUC) et les **diogénites** (DIO) sont rassembléees sous l'appellation HED. Les **shergottites** (SHE), les **nakhlites** (NAK) et les **chassignites** (CHA) sont regroupées sous l'appellation SNC. Elles sont pour la plupart très probablement originaires de Mars. Les **angrites** (ANG), contenant plus de 5% de calcium et riches en pyroxène calcique titanifère, en troïlite et en olivine. Les **aubrites** (AUB) sont probablement

issues d'une chondrite E métamorphisée. Les **ureïlites** (URE) constituent une classe très rare provenant de la fusion d'une chondrite carbonée.

Les mixtes Les météorites mixtes sont composées d'un mélange de métal (fer-nickel) et de matière minérale. Elles ne représentent que ∼1% des chutes. On distingue les **pallasites** (PAL) constituées de cristaux d'olivine baignant dans une matrice de fer-nickel, et les **mésosidérites** (MES) constituées d'un mélange quasiment égal d'alliage de fer-nickel et de pyroxène/plagioclase.

Les météorites métalliques Les météorites métalliques représentent ∼6% des chutes. Elles sont principalement composées de fer et de nickel. On y trouve également des traces de carbone, de chrome, de phosphore, d'iridium, de gallium et de germanium. Leur teneur en nickel permet de distinguer trois groupes : les **hexaédrites**, les **octaédrites** et les **ataxites**.

Ces différentes météorites ont pour corps parent les astéroïdes mais à ce jour, 26 météorites d'origine marsienne et 32 d'origine lunaire ont également été identifiées.

Annexe C

Classification des minéraux

Un minéral est caractérisé par sa formule chimique et sa structure cristalline, c'est-à-dire par la nature des atomes qui le composent et leur agencement dans l'espace. La classification présentée ici est celle de Strunz et Nickel (2001) qui permet de répartir les minéraux dans 8 classes distinctes, selon la nature de l'anion ou le groupe d'anions dominant, classes elles même divisées en sous-classe, selon des critères chimique ou structuraux.

Classe I : Les éléments natifs

L'élément natif est un corps chimique qui ne peut se décomposer en corps plus simple. Exemple : les métaux natifs : l'or Au, l'argent Ag, le cuivre Cu, les semi-métaux : bismuth Bi, antimoine Sb, les métalloïdes : carbone C, soufre S.

Classe II : Les Sulfures et dérivés

Le groupe anioniques des sulfures contient du soufre. On distingue les sulfures, arséniures, antimoniures, tellurures dont le groupe anionique ne contient que du soufre et les sulfosels, dont le groupement anionique est composé de soufre et d'un autre métal. Exemple : **troilite** FeS, **pyrrhotite** $Fe_{(1-x)}S$ (x=0-0.17), **pentlandite** $Fe^{2+}_{4.5}Ni_{4.5}S_8$.

Classe III : Les Halogénures

Le groupe anionique des halogénures sont des halogènes. Exemple : fluorine CaF_2, halite NaCl.

Classe IV : Les Oxydes et Hydroxydes

La classe des oxydes et hydroxydes regroupe les minéraux dont le groupe anionique est constitué d'oxygène ou d'hydroxyle ($[OH]^-$). Exemple : **magnétite** $Fe^{3+}_2Fe^{2+}O_4$, **maghémite** $Fe^{3+}_2O_3$, **spinelle** $MgAl_2O_4$, **hercynite** $Fe^{2+}Al_2O_4$, **pérovskite** $CaTi0_3$, **périclase** MgO, **goethite** $Fe^{3+}O(OH)$, **hématite** Fe_2O_3, **corundum** Al_2O_3.

Classe V : Les Carbonates, Nitrates et Borates

La classe des carbonates, nitrates et borates regroupe les minéraux dont le groupe anionique est le groupe carbonate $[CO_3]^{2-}$, l'ion nitrate $[NO_3]^-$ et l'ion borate $[BO_3]^{3-}$ ou l'ion $[BO_4]^{5-}$ respectivement. Exemple : la **dolomite** $CaMg(CO_3)_2$, la **calcite** $CaCO_3$, la **sidérite** $Fe^{2+}(CO_3)$.

Classe VI : Les sulfates et dérivés

La classe des sulfates regroupe les minéraux dont le groupement anionique est de forme $[XO_4]^{2-}$. Exemple : le **gypse** $CaSO_4 \cdot 2HO$.

Classe VII : Les Phosphates et dérivés

Cette classe regroupe les minéraux dont le groupement anionique est de forme $[XO_4]^{3-}$ avec X= P pour les phosphates, X=As pour les arséniates et X=V pour les vanadates.

Classe VIII : Les Silicates

Les silicates sont des minéraux dont le squelette est essentiellement formé de tétraèdres (polyèdres qui ont 4 faces, 6 côtés et 4 sommets) de silicium et d'oxygène, additionnés d'aluminium, de magnésium, de fer, de calcium, de potassium et de sodium principalement.

Les orthosilicates ou nésosilicates Silicates dont les tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ sont reliés entre eux par des cations. Exemple : la famille des olivines $(Mg, Fe)[SiO_4]$: **fayalite** Fe_2SiO_4, **forstérite** Mg_2SiO_4.

Les inosilicates Silicates dont les tétraèdres $(SiO_3)^{2-}$ sont organisés en chaînes ou en rubans. Exemple : la famille des pyroxènes $XY[SiO_3]_2$ avec X= Na, Ca et Y= Mg, Fe, Al : **enstatite** $Mg_2Si_20_6$, **diopside** $CaMgSi_2O_6$.

Les sorosilicates Silicates dont les tétraèdres $(Si_2O_7)^{6-}$ sont groupés par deux par un de leurs sommets. Exemple : la **mélilite** $(Ca, Na)_2(Mg, Fe, Al)[(Al, Si)SiO_7]$.

Les phyllosilicates Silicates construits par empilement de feuillets tétraèdriques où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre, le quatrième sommet étant relié à un feuillet octaédrique occupé par des cations différents (Al, Mg, Fe, Ti, ...). Exemple : **serpentine** $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, **cronstedtite** $Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}SiO_5(OH)_4$, **smectite** $(Na, Ca)Al_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 2(H_2O)$, famille des micas : muscovite (mica blanc), biotite (mica noir).

Les tectosilicates Les tectosilicates sont des minéraux formés par association de motifs élémentaires tétraèdriques ($(SiO_4)^{4-}$) par tous leurs sommets. En fait les tétraèdres de base $[SiO_4]^{4-}$ que l'on retrouve dans tous les silicates, sont ici soudés par leurs quatre sommets et chaque oxygène est lié à deux cations. Exemple : les **plagioclases** $(Na, Ca)(Si, Al)_4O_8$, feldspaths qui forment une série continue entre l'albite ($NaAlSi_3O_8$) et l'**anorthite** ($CaAl_2Si_2O_8$).

Annexe D

La microspectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman permet de sonder les états vibrationnels de la matière avec des règles de sélection différentes de celles valables en spectroscopie IR. Ces deux techniques sont donc complémentaires.

L'effet Raman

L'effet Raman est le résultat de l'intéraction de photons avec les modes de vibration d'une assemblée d'atomes. Si l'on envoie sur un matériau un faisceau de lumière monochromatique de type laser, de longueur d'onde λ_0, la majeure partie de la lumière incidente est réfléchie ou transmise par l'échantillon et seul un millième est diffusé. Le rayonnement diffusé présente plusieurs composantes :

- une raie intense à la même longueur d'onde que le rayonnement incident, λ_0, qui correspond à la diffusion élastique de Rayleigh.
- deux composantes d'intensités beaucoup plus faibles, de part et d'autre de la raie de Rayleigh, qui correspondent à des photons ayant interagi avec la matière. Celle-ci absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents, produisant ainsi une raie à la longueur d'onde λ_0-λ_k (raie anti-Stokes) ou λ_0+λ_k (raie anti-Stokes). Il s'agit de l'effet Raman.

Le décalage d'énergie observé par rapport à la longueur d'onde incidente nous renseigne donc sur les niveaux vibrationnels de l'échantillon. En spectroscopie Raman, les nombres d'onde correspondent ainsi au *Raman shift*, c'est-à-dire au décalage de la raie par rapport à la position de la raie Rayleigh.

Spectroscopie Raman appliquée à la matière organique

Le spectre Raman d'un matériau carboné présente des bandes du premier ordre, entre 1000 et 2000 cm^{-1}, et des bandes du deuxième ordre, entre 2400 et 3200 cm^{-1}. Le spectre Raman du premier ordre du graphite présente une bande étroite et unique à 1582 cm^{-1}, appelée *bande G*. Cette bande est attribuée à un mode de vibration C-C des atomes de carbone dans la structure. Notons que la bande G étant due à

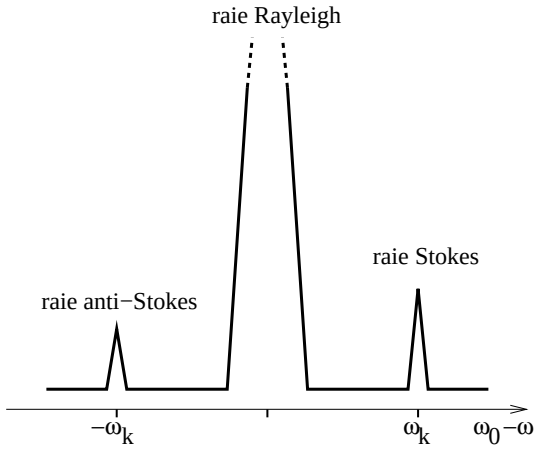


Figure D.1 – ***Principe de la spectroscopie Raman.*** *La lumière diffusée par l'échantillon comporte la composante élastique (raie Rayleigh) ainsi que deux pics de faible intensité, décalés en énergie par rapport au pic central de Rayleigh. Ce décalage correspond aux énergies de transitions vibrationnelles de l'échantillon.*

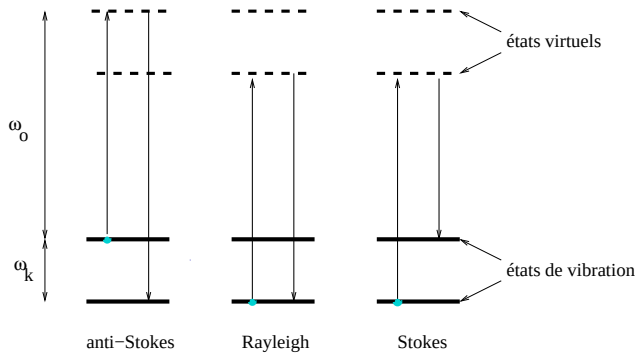


Figure D.2 – ***Transition mises en jeu dans l'effet Raman.*** *Considérons une molécule présentant deux niveaux vibrationnels υ=0 et υ=1, séparés par une énergie $E = h\nu$. Les photons incidents excitent la molécule qui passe dans un état électronique "virtuel". La transition la plus probable pour que la molécule se relaxe est la diffusion élastique ($\Delta\upsilon$=0). Les relaxations impliquant un changement du nombre quantique vibrationnel produisent la diffusion Raman inélastique : $\Delta\upsilon$= 1 pour les raies Stokes, $\Delta\upsilon$=-1 pour les raies anti-Stokes.*

des carbones de type sp^2, sa présence au sein des matériaux carbonés amorphes n'implique pas nécessairement la présence de cycles aromatiques. La majeure partie des matériaux carbonés possèdent une structure plus désordonnée que le graphite. Le désordre et les défauts dans le réseau cristallin, par rapport à celui du graphite, vont se traduire par une modification du profil de la bande G et l'apparition d'une deuxième bande vers $1360\,cm^{-1}$, la *bande D*. Différents paramètres permettent alors de remonter au degré de désordre dans la matière carbonée :

- la largeur des bandes D et G, qui décroît quand l'ordre augmente.
- la surface de la bande D (intensité intégrée de la bande D normalisée à la surface totale des bandes D et G), qui décroît également quand l'ordre augmente.

Pour quantifier les informations issues des spectres Raman, un ajustement des bandes D et G est donc nécessaire. Différentes procédures ont été proposées (Ferrari et Robertson, 2000; Beyssac *et al.*, 2002; Raynal, 2003) utilisant des profils Lorentzien, Gaussien, de Voigt ou de Breit-Wiger-Fano. Les paramètres de bandes D et G des spectres Raman des deux particules Stardust 35,21 et 35,26 ont été déterminés à l'aide de la procédure développée par Raynal (2003).

Annexe E

Publications

Rotundi et al., 2008

"Combined micro-IR and micro-Raman analyses of Comet 81P/Wild 2 particles collected by Stardust."
Article publié dans *Meteoritical and Planetary Science*

The Meteoritical Society

Meteoritics & Planetary Science 43, Nr 1/2, 367–397 (2008)
Abstract available online at http://meteoritics.org

Combined micro-Raman, micro-infrared, and field emission scanning electron microscope analyses of comet 81P/Wild 2 particles collected by Stardust

A. ROTUNDI[1*], G. A. BARATTA[2], J. BORG[3], J. R. BRUCATO[4], H. BUSEMANN[5, 6], L. COLANGELI[7], L. D'HENDECOURT[3], Z. DJOUADI[3], G. FERRINI[8], I. A. FRANCHI[6], M. FRIES[9], F. GROSSEMY[3], L. P. KELLER[10], V. MENNELLA[7], K. NAKAMURA[11], L. R. NITTLER[5], M. E. PALUMBO[2], S. A. SANDFORD[12], A. STEELE[9], and B. WOPENKA[13]

[1]Dip. Scienze Applicate, Università degli Studi di Napoli "Parthenope", Napoli 80133, Italy
[2]INAF-Osservatorio Astrofisico di Catania, Via Santa Sofia 78, 95123 Catania, Italy
[3]Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS), CNRS, Université Paris-Sud, UMR8617, F-91405 Orsay-Cedex, France
[4]INAF-Osservatorio Astronomico di Arcetri, L.go E. Fermi 5, 50125 Firenze, Italy
[5]Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution of Washington, Washington, D.C. 20015–1305, USA
[6]PSSRI, Open University, Milton Keynes MK7 6AA, UK
[7]INAF-Osservatorio Astronomico di Capodimonte, Via Moiariello 16, 80131 Napoli, Italy
[8]Novaetech s.r.l., Città della Scienza, via Coroglio 57d, 80124 Napoli, Italy
[9]Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, D.C. 20015–1305, USA
[10]NASA Johnson Space Center, Houston, Texas 77058, USA
[11]ESCG/Jacobs Engineering, NASA Johnson Space Center, Houston Texas 77058, USA
[12]Astrophysics Branch, NASA Ames Research Center, Moffett Field, California 94035, USA
[13]Department of Earth and Planetary Sciences and McDonnell Center for the Space Sciences, Washington University, Saint Louis, Missouri 63130–4899, USA
[*]Corresponding author. E-mail: rotundi@uniparthenope.it

(Submitted 12 April 2007; revision accepted 13 September 2007)

Abstract–We report combined micro-infrared, micro-Raman, and field emission scanning electron microscope (FESEM) analyses of particles collected by the Stardust spacecraft during its flyby of comet 81P/Wild 2 on 2 January 2004 and successfully returned back to Earth on 15 January 2006. We present mid-infrared (IR) spectra of six of these particles. The CH_2/CH_3 ratios inferred from the infrared data are greater than those seen in organics in the diffuse interstellar medium, possibly indicating the presence of longer or less branched aliphatic chains. The micro-Raman data offer insights into the state of the order of the carbonaceous component present in the particles. Raman parameters for most of the particles span a similar range to that observed in interplanetary dust particles (IDPs) and the most primitive meteorites. Both the IR and Raman data imply the presence of a very labile carbonaceous component. Hydrated silicates may be present in two particles of Track 35, one of which may also contain carbonates, but further investigations with other techniques need to be performed to confirm these findings. In some cases, the analyses are difficult to interpret because of the presence of compressed aerogel mixed with the grains.

INTRODUCTION

Comets are considered to be the most primitive bodies in the solar system, and for this reason they have been the targets of a number of recent space missions. After the Giotto and Vega encounters with the old (many passages close to the Sun) comet Halley in 1986 (Grewing et al. 1987) and the Deep Space 1 flyby of very old comet Borrelly in 2001 (Nelson et al. 2004), Stardust captured particles around the young comet 81P/Wild 2 on 2 January 2004 and returned them to Earth on January 15, 2006 (Brownlee et al. 2006). The returned cometary samples were collected in aerogel. On a limited number of these grains, extracted from tracks formed by the impact of the grains into the aerogel (Fig. 1), a preliminary examination was performed using a variety of analytical techniques in dedicated laboratories (see the special 2006 issue of *Science* [issue 314, #5806] and are now available for study by the general scientific community. The data presented here represent a portion of the preliminary examination (PE) effort.

© The Meteoritical Society, 2008. Printed in USA.

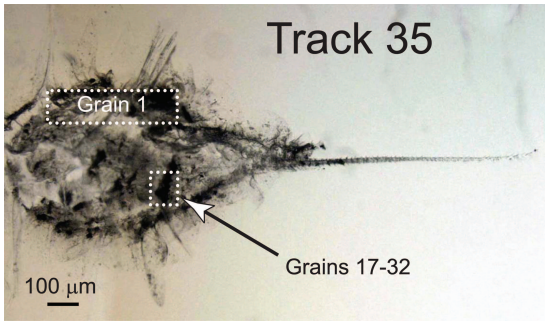


Fig. 1. An optical micrograph of Track 35. The dashed box indicates where grains from 17 to 32 were located prior to removal. Grain 1 was also located in the main "bulb" region but on the upper portion.

One of the driving forces for comet exploration is to confirm the historical theory, hypothesized by Halley, published by Newton in his *Principia* in 1686, and developed more or less continuously ever since (Anders 1989; Oró et al. 2006) that comets may have played an important role in the development of life on Earth. The extent to which comets enriched the primordial Earth with reactive C-bearing molecules and water is not known. The estimate of the endogenous contribution to Earth's organic inventory during this period is in the order of 10^8–10^{10} kg yr^{-1} (Chyba and Sagan 1997), while the flux of organic matter delivered to the Earth via comets and asteroids, averaged over the heavy bombardment period, may have been even larger at around 10^{11} kg yr^{-1} (Oró et al. 2006).

Organic molecules have been detected in some comets by previous comet flybys, e.g., comet Halley (Kissel and Krueger 1987; Fomenkova 1999), and by astronomical observations of comets like Hale-Bopp and Hyakutake (e.g., Irvine et al. 2000; Bockelée-Morvan et al. 2004; Crovisier 2004; Rodgers and Charnley 2004). The presence of C-bearing molecules in comets is to be expected based on numerous astronomical observations in which complex organic molecules have been detected, in dense molecular clouds and the diffuse interstellar medium (e.g., Sandford et al. 1991; Pendleton et al. 1994; Kuan et al. 2003; Hollis et al. 2004). Dense clouds are known to contain mixed molecular ices. The radiation processing of these ices could produce a host of organic species, including some of astrobiological interest (e.g., Bernstein et al. 1999, 2002; Dworkin et al. 2001). Molecular clouds are the parent reservoirs of protoplanetary disks, like the solar nebula, where grains were further irradiated and the effects of which may be at least as important as those occurring in the diffuse interstellar medium (ISM). This is particularly true if accretion occurred during an active phase of the young Sun (T-Tauri phase; Strazzulla et al. 1991, 2003; Gil-Hutton 2002). Organic molecules in comets could show a higher complexity than the diffuse ISM due to the reaction with fine grains of variable compositions such as ices and silicates as well as carbon grains and various molecules. Silicates act as catalysts for the reaction of organic molecules to higher complexity (Brucato et al. 2006a, 2006b). The catalytic effects of cosmic dust analogues in prebiotic reactions have been studied in the laboratory at high temperatures (Hill and Nuth 2003) and in conditions simulating the environments assumed for the early Earth (Saladino et al. 2004). A large suite of complex organic molecules have been synthesized in the gas phase on the surface of cosmic silicate dust analogues (Hill and Nuth 2003; Saladino et al. 2005).

Due to the various reaction pathways outlined above, organic molecules in minor bodies of the solar system could potentially be more complex than in the ISM. A hint to this may be seen in the difference between the CH_2/CH_3 ratio derived for the IDPs (3.7; Matrajt et al. 2005) and the considerably smaller ratio measured for lines of sight through the diffuse ISM (2.2; Sandford et al. 1991; Pendleton et al. 1994), suggesting longer aliphatic chains are present in IDPs than in the diffuse ISM. Additional differences are seen in the oxygen contents of these two types of organics. Carbon X-ray absorption near-edge structure (C-XANES) and infrared (IR) spectroscopic analyses detected significant concentrations of O in IDPs (Flynn et al. 2003; Keller et al. 2004) and in comet 81P/Wild 2 (Sandford et al. 2006; Cody et al. 2008), but IR spectral evidence indicates the organics in the diffuse ISM contain relatively little oxygen (Pendleton and Allamandola 2002; Dartois et al. 2005).

Raman spectra of disordered carbonaceous materials are dominated by two bands centered near 1360 and 1590 Δcm^{-1} (Fig. 2). The lower wave number D band (for disorder) is due to a breathing mode involving aromatic rings while the higher G band (for graphitic) is due to in-plane stretching of pairs of sp^2-bonded C atoms in both rings and chains (e.g., Ferrari and Robertson 2000). The precise position and shape of each band depends on the degree of order of the material being analyzed. With increasing ordering of the carbonaceous material, i.e., the more similar the material becomes to "disordered graphite," the widths Γ of the D and G bands decrease. So Raman spectroscopy is a complementary tool used to better understand the nature of the organics present in extraterrestrial matter.

Several studies have shown that many IDPs exhibit Raman spectra characteristic of the presence of amorphous aromatic carbon (Wopenka 1988; Raynal et al. 2001; Quirico et al. 2005; Rotundi et al. 2007). In almost all Raman analyses on IDPs, the only features seen are the amorphous carbon "G" and "D" bands superimposed upon a fluorescence background of variable intensity, although features due to minerals have been detected in a few cases (e.g., Stadermann et al. 2006; Rotundi et al. 2007). The rarity of detections of minerals in Raman spectra could be due to some combination of: a) fluorescence that masks weak features, b)

the opaque nature of the samples that prevents deep visible laser penetration, and c) the very high Raman scattering efficiency of the amorphous carbon bands G and D with respect to minerals (Quirico et al. 2005).

In this paper, we present Raman spectroscopic results obtained on 16 grains extracted from three tracks of the Stardust aerogel cometary collector. Seven of these grains were further analyzed by IR spectroscopy and/or by field emission scanning electron microscopy (FESEM), and energy dispersive X-ray analyzer (EDX). FESEM-EDX examinations provide additional information on morphology, mineralogy, and identification of C-rich entities. Our results will be compared to other primitive solar system samples like IDPs and some meteorite grains. We characterize these various samples in terms of the nature of the organic matter present, and compare our findings with what is known about organic molecules in the ISM. Preliminary reports of some of these data can be found in Sandford et al. (2006) and Keller et al. (2006).

EXPERIMENTAL

The analyses reported in this paper were performed as part of the PE phase of the returned Stardust samples (Brownlee et al. 2006). These analyses were made in a number of different laboratories on samples prepared in various ways. Details of the types of samples examined are given below and summarized in Table 1. To compare different results obtained by different groups, in particular for the Raman analyses, some preliminary cross calibrations were performed.

Sample Description and Preparation

Whole tracks in the aerogel collectors were extracted using techniques developed at the Space Sciences Laboratory, University of California in Berkeley by A. Westphal and his team (Westphal et al. 2004). Individual particles were "plucked" from these impact tracks. After extraction, the Stardust grains to be delivered to the LANDS team were deposited as bulk particles on special sample holders (SSH) (Rotundi et al. 2007). These SSHs kept the samples safe during shipment and allowed, without sample manipulation, combined micro-IR (transmission), micro-Raman, FESEM, and EDX analyses (Rotundi et al. 2007). In the SSH configuration the particles lie on a KBr window, coated with a thin Cr layer to prevent sample charging under the FESEM beam. This also secures the particles without the need for any sticking material or pressing into the KBr, thereby avoiding sample contamination and morphology modification. Other Stardust grains were pressed in gold that allows the same set of analyses, the differences being that IR data are then acquired in the reflection mode rather than in transmission mode and the original grain morphologies are

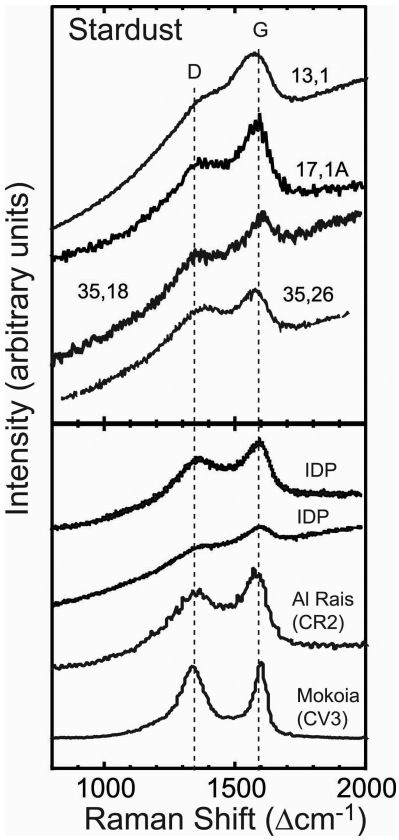


Fig. 2. Raman spectra of selected Stardust samples compared to those of interplanetary dust particles (Rotundi et al. 2007) and insoluble organic matter from two meteorites (Busemann et al. 2007). All spectra exhibit characteristic D and G bands due to disordered carbonaceous materials and fluorescence backgrounds of various intensities.

modified. Two samples were microtomed thin sections, one mounted on an amorphous silicon dioxide/monoxide membrane and one mounted on gold, following sulfur embedding. The "'potted butt," remaining after the microtoming of one of these particles (17,1), was pressed in gold resulting in two small fragments (Table 1). Note that 11 of the 16 analyzed particles came from a single impact track, C2054 Track 35 (Fig. 1, Table 1).

Analytical Techniques

Data were obtained using three different analytical techniques—micro-Raman spectroscopy, micro-infrared spectroscopy, and field emission scanning electron microscopy. Details of the application of these techniques to

Table 1. Stardust particles listed by aerogel cell, by track in the cell, by number of grain within the track, by analytical technique applied, by sample format, and by the team performing the analyses.

Particle # (Stardust)	Particle # (this work)	Track	Grain	Team[1]	Sample preparation	Technique
C2054,0,35,17,0	35,17	35	17	LANDS	Bulk grain deposited on KBr window	Micro-IR (transmission), Micro-Raman, FESEM/EDS
C2054,0,35,18,0	35,18		18			
C2054,0,35,20,0	35,20		20			Micro-Raman
C2054,0,35,21,0	35,21		21	IAS		Micro-IR (reflection), Micro-Raman, FESEM/EDS
C2054,0,35,26,0	35,26		26			
C2054,0,35,25,0	35,25		25	CIW	Pressed in gold	
C2054,0,35,27,0	35,27		27			
C2054,0,35,28,0	35,28		28	OU		Micro-Raman
C2054,0,35,1,0	35,1		1			
C2054,0,35,30,0	35,30		30	WU		
C2054,0,35,32,0	35,32		32	CIW	S-embedded 80 nm section on silicon dioxide/monox.	
C2044,2,41,7,0	41,7	41	7	LANDS	Bulk grain deposited onto KBr window	Micro-IR (transmission), Micro-Raman, FESEM/EDS
C2044,2,41,10,0	41,10		10			
C2044,2,41,11,0	41,11		11	CIW	Pressed in gold	Micro-Raman
FC9,0,13,1,0	13,1	13	1	CIW	Pressed in gold	
FC13,0,17,1,0	17,1A[2] 17,1B[2]	17	1A 1B			Micro-Raman, FESEM/EDS

[1]CIW = Carnegie Institution of Washington, IAS = Institut d'Astrophysique Spatiale-Orsay, LANDS = Università di Napoli Parthenope, INAF-Catania, INAF-Napoli, IOU = Open University, WU = Washington University in St. Louis.
[2]These are two fragments of the same particle.

the Stardust samples are described in the following paragraphs.

Micro-Raman Spectroscopy

All groups performed Raman analyses on their respective samples. In order to allow the inter-comparison of Stardust Raman spectroscopic results obtained in the different laboratories and assess the fitting routines used by the different groups, we performed two systematic tests: (1) all groups reduced a set of simulated Raman spectra using procedures as close as possible to the protocols outlined hereafter used for the Stardust samples; (2) all groups analyzed small fragments of meteoritic Insoluble Organic Matter (IOM) extracted from three meteorites, the primitive carbonaceous chondrite (CC) Cold Bokkeveld (CM2), the intermediate CC Leoville (CV3.0), and the thermally metamorphosed CC Allende (CV3.2) (Alexander et al. 2007). The three meteorite IOM samples were relatively homogeneous, and their average D and G band parameters are distinctly different, as one would expect due to the different degrees of metamorphism those meteorites experienced (Busemann et al. 2007). Hence, they are well suited for inter-laboratory comparisons. The details of these calibrations can be found in Appendix A.

Raman spectra were taken by the LANDS (Laboratory Analyses of Dust from Space) team at the Laboratorio di Astrofisica Sperimentale, Catania using a continuous multi-line Ar ion laser beam at 514.5 nm wavelength. A confocal microscope (DILOR) focuses the laser beam onto the particle in a 1 μm diameter spot with a power mostly maintained at 0.03 mW and always lower than 0.1 mW. The Raman scattered light arising from the illuminated spot is collected by the same objective and is collimated into a parallel beam that is reflected back along the same path of the laser. The Raman scattered light is then focused on the entrance slit of the triplemate spectrometer (SPEX) equipped with a CCD detector, allowing measurements with negligible performance losses (Rotundi et al. 2007). The spectral resolution used for Stardust particle was 8 Δcm^{-1} with a peak accuracy of 1 Δcm^{-1}. The D and G features were fitted with two Lorentzian bands and a linear baseline.

Raman spectra were obtained by the Orsay-Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS) team with a Labram HR800 Horiba Jobin-Yvon spectrometer (national facility equipment at Ecole Normale Supérieure, Lyon). Excitation is delivered by an argon ion laser (514.5 nm) and the spectral resolution is 1 Δcm^{-1} when using a 1800 gr/mm grating. The laser power at the sample surface did not exceed 0.1 mW. The spatial resolution is 1 mm using a ×100 Olympus objective. The analytical procedure consisted of fitting the D and G bands with two Lorentzian bands and a linear baseline.

Raman analyses made at the CIW were performed with a multi-function scanning probe microscope. The instrument, a

WiTec α-SNOM, includes near-field optical microscopy and confocal imaging Raman microscopy (532 nm frequency-doubled Nd:YAG laser). The instrument allows Raman characterization of samples with sub-μm spatial resolution (typically ~400 nm with ×100 short working distance objective), at low power (0.055 mW measured at the focal plane). Spectral images were acquired, where each pixel contains a full Raman spectrum (1024 channels, 600 gr/mm, ~4 Δcm^{-1} spectral resolution, typically 3–4 s/pixel). Fluorescence is reduced with the use of confocal optics. The Raman data cube was reduced using custom software, and the D and G bands were fitted with two Lorentzian profiles and a linear background.

Raman images are produced by first obtaining a full spectrum (from 100–3500 Δcm^{-1}) from each individual $(360\ nm)^2$ spot. In order to do this, the sample is being continuously moved ("rastered") under a stationary excitation beam and thousands of full spectra of adjacent $(360\ nm)^2$ spots are acquired. With a dwell time of 6 s per spot, the complete spectral acquisition of a total area of 10 × 10 μm thus takes about 1.3 h. After the spectral acquisition is accomplished, the relative intensities of individual selected peaks can be imaged and graphically displayed with the appropriate software.

Laser Raman analyses at PSSRI, Open University (OU) were conducted with a Horiba Jobin Yvon Labram HR Raman system. Excitation is delivered by an argon ion laser (514.5 nm) and the spectral resolution is 3 Δcm^{-1} when using a 600 gr/mm grating. The laser delivered a power at the sample surface of 0.18 mW (grain 35,28) and 0.06 mW (grain 35,1). The beam was focused with a ×100 long working distance objective giving a spatial resolution of approximately 1 μm. Spectra were recorded across the whole of each particle with a 1.5 μm step in both x and y. Spectra were accumulated as 5 sets of 30-second integrations. The steep sloping fluorescence baseline was subtracted and the D and G features fitted with a Gaussian-Lorentzian model.

Raman measurements at Washington University (WU) in St. Louis were performed with an integrated, fiber-optically coupled microscope-spectrometer-detector system (HoloLab Series 5000 Raman Microscope from Kaiser Optical Systems, Inc). This instrument has no moving parts and is based on an axial spectrometer with holographic gratings that allows for very good photon efficiency and wavelength accuracy. Raman excitation light of 532 nm is delivered by a frequency-doubled Nd-YAG laser that was coupled into a Leica microscope via a 8 μm single mode optical fiber. A 80× ULWD objective with NA of 0.75 and a working distance of 8 mm was used for focusing the light onto the sample, which resulted in a spatial resolution of ~1 μm. The laser power at the surface of the sample was less than 0.5 mW. The spectral range of 100–4000 Δcm^{-1} was simultaneously detected with a thermoelectrically cooled CCD array detector with 2048 channels and a spectral resolution of 2.5 Δcm^{-1}. Spectral acquisition time was 64 × 4 s per spectrum. Data acquisition, intensity and wavelength calibration, as well as filtering were controlled by the HoloGrams software. Peaks were deconvolved with a Lorentzian algorithm and a linear baseline correction.

Micro-Infrared Spectroscopy

Infrared spectra were obtained by two laboratories (LANDS-Napoli and IAS-Orsay) on the same samples as studied by Raman spectroscopy. Infrared spectra were acquired by the LANDS team at the Laboratorio di Fisica Cosmica e Planetologia (LFCP), Napoli, with a microscope attached to a FTIR interferometer (Mod. Bruker Equinox-55) in the range 7000–600 cm^{-1} and a spectral resolution of 4 cm^{-1}. Comet Wild 2 particles were analyzed on KBr windows in transmission mode. The smallest infrared beam focused on the samples was around 20 μm, slightly larger then the maximum elongation of the analyzed particles. The IR source is an internal globar type source; KBr beam splitters are available in the 5000–500 cm^{-1} range.

The Orsay-IAS group used a NicPlan microscope in the reflection mode, associated with the Magma 860 FT-IR spectrometer equipped with MCT detectors, for analyzing particles pressed in gold. The IR source is an internal globar type source; KBr beam splitters are available in the 5000–500 cm^{-1} range. The wavelength/wave number coverage is 4000–650 cm^{-1} (2.5–15.4 μm) with a spectral resolution of 4 cm^{-1}. The smallest infrared beam focused on the samples was around 15 μm large, the approximate size of the samples.

Field Emission Scanning Electron Microscopy

Both LANDS and IAS completed their spectroscopic investigation with an analysis of the same grains by FESEM techniques. Morphologies of Stardust grains were determined by the LANDS team at the LFCP, Napoli, using a ZEISS Supra FESEM. Low accelerating voltages from 3 kV to 5 kV were used to maximize the resolution with respect to the charging of the uncoated particles to avoid sample contamination. The EDX analysis was performed using an Oxford INCA Energy 350 system attached to the FESEM with a Si(Li) INCA X-sight "PREMIUM" detector at an accelerating voltage of 15 kV. In spot mode the analyzed region can be approximated by a cube of about 1 μm on a side.

The electron microscopy studies of the IAS team were performed at the Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES) in Lille, France. FESEM was accomplished on a SZM-FEG Hitachi S4700 microscope and images were obtained in secondary electron (SE) mode at an acceleration voltage of 30 kV. The SE detector is located inside the lens allowing high resolution images. Chemical analyses were performed with the EDX available on the

microscope (Noran-Voyager) recorded as spectra of select regions of interest. For quantification, the PROZA procedure was used (close to a ZAF procedure) for flat samples.

A JEOL 6500F FESEM was used at CIW for characterization of Stardust samples prior to Raman analysis. EDX measurements were made with an EDAX Genesis system.

RESULTS AND DISCUSSION

Micro-Raman Spectroscopy

The only features clearly identified in all our micro-Raman spectra of samples from comet 81P/Wild 2 particles are the aromatic D and G bands (around 1360 and 1590 Δcm^{-1}) superimposed onto a fluorescence background of variable intensity (Fig. 2). These first-order D and G bands are characteristic of carbonaceous materials with a wide range of crystalline order (Tuinstra and Koenig 1970) and are commonly observed in both terrestrial and extraterrestrial samples (Wopenka 1988; Pasteris and Wopenka 1991; Beyssac et al. 2003; Quirico et al. 2003; Raynal 2003; Pasteris and Wopenka 2004; Quirico et al. 2005; Schopf et al. 2005; Bonal et al. 2006; Rotundi et al. 2007; Busemann et al. 2007; Court et al. 2007). The precise position and shape of each band depends on the degree of order of the material being analyzed. The widths Γ of the D and G bands decrease with increasing ordering (i.e., annihilation of defects, removal of heteroatoms and decreasing distortions of the threefold coordinated C atoms from the ideal structure of graphite) of the carbonaceous material. The D band position ω_D follows a nonlinear trend with crystalline order as noted elsewhere (Busemann et al. 2007). With increasing order ω_G increases from regions with low ω_G, typical for highly amorphous C (see Amorphization section), towards ω_G values around 1600 Δcm^{-1} (Ferrari and Robertson 2000). The development of a weak second D band (D') at ~1620 Δcm^{-1}, which is usually unresolved from the G band, alters the apparent ω_G to a small degree. For graphite, defined as an ordered crystalline domain of pure carbon that is large with respect to the laser excitation wavelength, ω_G is exactly at 1582 Δcm^{-1}.

Cross Calibration of Results from Different Laboratories

Generated Spectra

The various routines used by the five groups give consistent results (Table A1) for the simulated Raman spectra (see Appendix A), indicating that none of the fitting procedures to obtain the Raman D and G band parameters used in the distinct laboratories add additional errors that would preclude inter-laboratory comparison of the results from the analyses of the extraterrestrial organic samples. However, steep backgrounds underlying the D and G bands can cause significant divergence of the fitted parameters from the true values, particularly Γ_D and Γ_G. Those spectra most difficult to fit yield Γ_D and Γ_G parameters that deviate by up to 110 cm^{-1} from the input parameters. However, the spread of Γ_D and Γ_G, determined by the different laboratories, is in all but one cases <16 cm^{-1}. Random noise added to small peaks or steep backgrounds results in small shifts of the peak positions. The peak positions ω determined in the various laboratories agree with each other in almost all cases within 0.8 cm^{-1}, whereas the systematic deviation from the input parameter is usually <2 cm^{-1} and reaches 12 cm^{-1} in one case. The broader D bands are more affected by this problem than the G bands.

Meteoritic Insoluble Organic Matter (IOM)

The Raman parameters for meteoritic IOM of Cold Bokkeveld, Leoville, and Allende are correlated with the different degrees of thermal metamorphism experienced on the meteorite parent bodies (Raynal 2003; Quirico et al. 2003; Matrajt et al. 2004; Quirico et al. 2005; Bonal et al. 2006; Busemann et al. 2007). Table A2 gives the results in all laboratories of the Raman parameters as measured for meteoritic IOM including the standard deviations. The analyses in all five laboratories yielded comparable results for Γ_D, Γ_G, and ω_G. A downshift of 3–4 Δcm^{-1} in primitive IOM is observed for ω_D measured at CIW with 532 nm laser light compared to the results from most other laboratories. Even though the discrepancy is small (~5 and 2 cm^{-1} for Cold Bokkeveld and Leoville, respectively), and can in part be explained due to the different laser excitation wavelengths, it does suggest results from different laboratories should be compared with caution.

Overall, however, uncertainties due to inter-laboratory comparison are small compared to the observed natural variations in Stardust organic matter (see next section). As a rough measure, Table A2 gives the standard deviations of the Raman parameters as measured for meteoritic IOM taking into account the results of all five laboratories using two different laser excitation wavelengths. We see some differences between the groups, but they are not large enough to change any of the main conclusions described in the following discussions.

D and G Bands of Stardust Particles: The Degree of Carbon Order in Stardust Particles Compared to IDPs and Meteorites

As stated previously, Raman spectra of Stardust particles are dominated by the D and G bands centered around 1360 and 1590 Δcm^{-1} (Fig. 2). A few particles show spectra that differ somewhat, however. In three cases (particles: 35,32; 41,11 and 35,30) the spectra contain additional aliphatic C–H features (see Aliphatic section) and another three (particles: 41,10; 41,7 and 35,25) they exhibit G and D bands that can barely be distinguished above the background noise (Table 2). The lack of detection of minerals and specific organics features other than the D and G bands could be due to masking effects of fluorescence and/or to the opaque nature of the samples preventing deep laser penetration (>100 nm)

Table 2. D and G band parameters (ω = center; Γ = full width at half maximum) derived from Raman spectra of Stardust samples. Errors in most cases represent the standard deviation of results from multiple measurements of a given sample. Note that grains 41,7; 41,10; 41,11; and 35,25 (Table 1) exhibited the D and G bands but spectra were of insufficient quality to quantitatively extract parameters.

Particle # (track, grain)	Team	ω_D (±1σ)	Γ_D (±1σ)	ω_G (±1σ)	Γ_G (±1σ)
35,20	LANDS	1366.1 ± 5.7	278.1 ± 27	1599.0 ± 2.7	105.9 ± 10
35,18		1351.1 ± 3.3	245.55 ± 15	1594.54 ± 2	122.4 ± 8
35,17		1361.6 ± 2.1	378 ± 31.2	1576.1 ± 1.2	125.1 ± 3.5
35,21	IAS	1374 ± 3	316.5 ± 20.9	1582.1 ± 5.2	96 ± 9.7
35,26		1371.8 ± 2.6	318.4 ± 25.2	1585.2 ± 1.5	135.5 ± 12.2
35,28	OU	1356.3 ± 4.3	297.3 ± 36.1	1595.2 ± 2.2	109 ± 7.8
35,1		1372.4 ± 13.5	333.8 ± 36.3	1589.3 ± 3.3	142.3 ± 32.9
35,30	WU	1351.9 ± 3.2	204.4 ± 16.8	1591.9 ± 1.4	84.4 ± 7
35,27		1346 ± 5	267 ± 20	1585 ± 3	94 ± 11
35,32		1344.5 ± 5.6	312 ± 43	1601 ± 5	72 ± 14
13,1		1372 ± 4	392 ± 12	1567 ± 1	143 ± 5
17,1A		1369 ± 2	319 ± 9	1581.5 ± 0.8	114 ± 3
17,1B		1357 ± 10	311 ± 13	1578 ± 2	120 ± 4

into the samples. In addition, the very high Raman scattering efficiency of the amorphous carbon with respect to covalent bonds in minerals and other chemical bonds in organic matter generally causes the D and G bands to dominate the spectra (Quirico et al. 2005). This is particularly true for visible laser excitation as used here due to resonance of the sp^2 carbon sites.

D and G band parameters derived from the Stardust spectra as those reported in Fig. 2 are given in Table 2 and compared in Fig. 3 to those observed in other extraterrestrial materials, such as IDPs, primitive meteorites and IOMs extracted from meteorites. Note that some of the G band parameters differ slightly from those presented graphically by Sandford et al. (2006) due to minor refinement of data analysis techniques. Although the band intensity ratio I_D/I_G is often discussed as a useful parameter, this ratio is nonlinear with respect to metamorphic history when viewed over a wide range of values, as both very thermally processed carbonaceous materials and very disordered materials can show similar I_D/I_G values (Busemann et al. 2007). Thus, we concentrate here only on the band centers (ω) and widths (Γ). For most samples, uncertainties represent the standard deviations of parameters determined for multiple spots, though in a few cases errors are dominated by counting statistics. Most samples were individual grains (Table 1); eleven extracted from along Track 35 (Fig. 1), two from Track 41, and two terminal particles from Track 13 and Track 17, the former as a microtomed slice (Fig. 4) and the latter as two fragments of a thick remnant of the microtomed grain (see Stardust Online Catalog: http://curator.jsc.nasa.gov/stardust/ sample_catalog/index.cfm for full description of tracks).

The D and G band parameters depend on the degree of structural disorder and chemical impurity in carbonaceous materials. Organic matter in meteorites and IDPs follows systematic trends on plots of band position versus width, according to the degree of primitiveness inferred by other means, e.g., isotopic anomalies and mineralogical characteristics, (Busemann et al. 2007). The Stardust samples follow similar trends and span almost the entire range of parameters previously observed in meteorites and IDPs (Fig. 3).

In Fig. 3 the G and D band parameters of Wild 2 samples relative to IOM from a large number of meteorites (squares) from different classes (Busemann et al. 2007; Cross Calibration section) and some IDPs are compared. The shaded regions in Figs. 3c and 3d show the range of parameters observed in chemically unprocessed (i.e., without extraction) meteorites of different types (Raynal 2003; Quirico et al. 2003, 2005; Bonal et al. 2006).

The dashed line in Figs. 3c and 3e illustrates a rough trend obtained for the IOM G band data at CIW. Many of the chemically unprocessed meteorite data lie significantly to the right of the IOM trend. This might reflect a contribution of soluble carbonaceous materials with different Raman properties in the chemically unprocessed samples, as well as differences in experimental setup and data analysis procedures between the different studies (Busemann et al. 2007).

The general behavior of meteoritic organic matter in Raman parameter plots is consistent with the general behavior expected for disordered carbon as outlined above. For the G band, organics from the most primitive meteorites (e.g., CI, CR, and CM chondrites) show low band centers and large band widths, indicating very disordered materials. Organic matter from more thermally processed meteorites (e.g., UOCs and CVs) show higher band centers (up to and exceeding 1590 Δcm^{-1}) and narrower peaks. Meteorites containing graphite (e.g., enstatite chondrites) show even smaller band widths (≤50 cm^{-1}) and G band positions near 1582 Δcm^{-1}. Some of the most primitive IOM samples and some Stardust samples have G band centers that are unusually

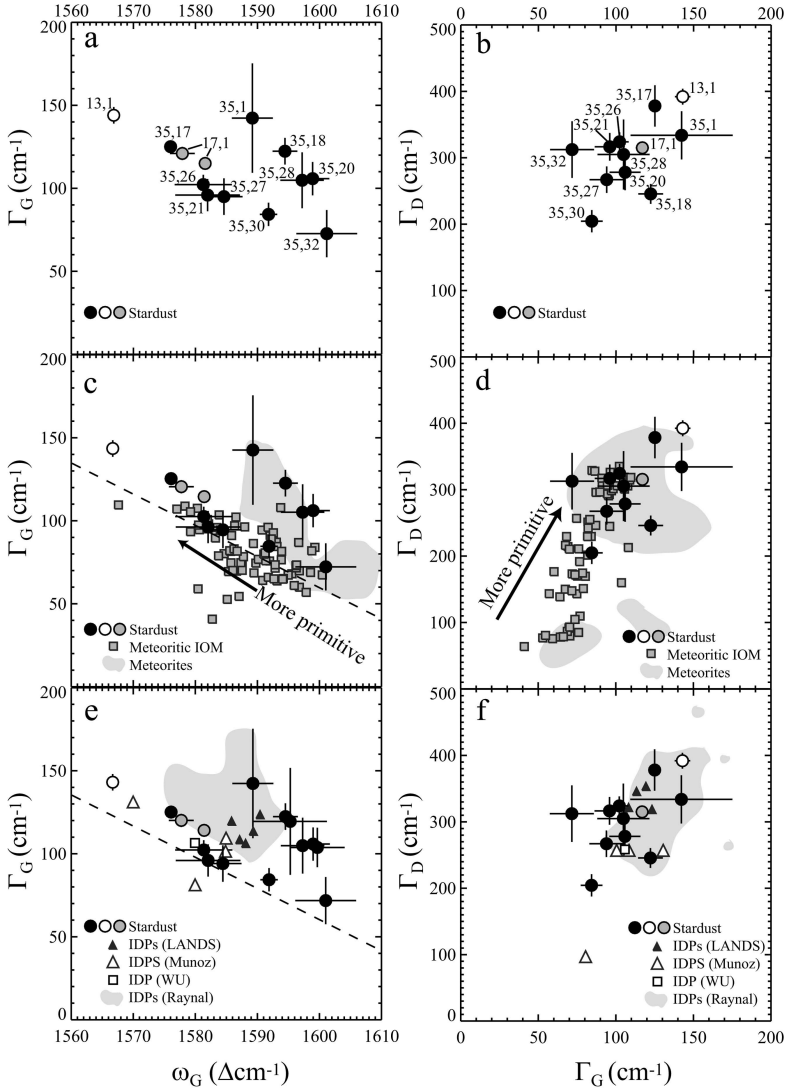


Fig. 3. Raman D and G band parameters (ω = center; Γ = full width at half maximum) of Stardust samples compared to those of meteorites and interplanetary dust particles (IDPs). a, b) Stardust data. c, d) Stardust data compared to meteorites. "IOM" is insoluble organic matter separated from wide range of meteorite classes (Busemann et al. 2007). Gray regions show the range of parameters measured in chemically unprocessed meteorites (Quirico et al. 2003; Raynal 2003; Quirico et al. 2005; Bonal et al. 2006). e, f) Stardust data compared to interplanetary dust particles (IDPs). The "LANDS" data are from Rotundi et al. (2007), the " Muñoz" data are from Muñoz-Caro et al. (2006) and the WU IDP data point is from Stadermann et al. (2006). Gray regions indicates range of IDP data reported graphically by Raynal et al. (2001). In (c) and (e) the long-dashed line is fit to the IOM data of Busemann et al. (2007). For clarity, only the average of the two (similar) Track 17 samples is shown in (d–f).

low (e.g., <1580 Δcm^{-1}) for carbon samples of any origin. While sample heating is known to produce this effect (Everall and Lumsdon 1991), careful control of laser power and calibration of heating effects conducted among participating laboratories discounts this possibility. As discussed in more detail in the next section, amorphization due to irradiation can lead to such low values for ω_G. Moreover, addition of heteroatoms like O or N can also cause down-shifting of G band centers in poorly ordered carbonaceous materials (e.g., Neuhaeuser et al. 2000). Potential evidence for this in the most disordered Stardust sample (Track 13) is discussed below.

Most primitive meteorites show very wide D bands (≥300 cm^{-1}, Fig. 3d) and relatively high band centers (see IOM in Table A2). Meteorites that have experienced more thermal processing show narrower D bands and lower D band centers compared to unprocessed meteorites.

Raman band parameter data for IDPs collected in the stratosphere (Bradley 2003; Brownlee 2003) are compared with the Stardust data in Figs. 3e and 3f. These IDP data were acquired in some of the same laboratories as were the Stardust data, though analytical conditions and data analysis procedures were not necessarily identical (Raynal et al. 2001; Muñoz-Caro et al. 2006; Rotundi et al. 2007). The grey areas indicate the range of IDP data reported graphically by Raynal et al. (2001). IDPs almost certainly originate from both comets and asteroids (Brownlee et al. 1995; Rietmeijer 2002; Keller and Messenger 2005), although a specific source type for any specific particle cannot unambiguously be identified. They are considered to be among the most primitive extraterrestrial materials available for study in the laboratory. IDPs are highly unequilibrated aggregates of nanoscale phases, have high C contents, and have high abundances of isotopically anomalous presolar grains and organic matter. Interestingly, the IDPs exhibit Raman D and G band parameters that span and extend beyond the ranges observed in meteorites of different classes, indicating a previously unsampled range of origins and/or thermal histories (Raynal et al. 2001).

Most of the Stardust data lie near the IOM G band trend, while a few (mostly with large errors) overlap with the primitive in situ meteorite data. The D and G band widths of the Stardust data lie at the primitive end of the meteoritic trends (Fig. 3d). For both D and G bands, the Stardust data cover a remarkably similar range to those of IDPs, perhaps strengthening the association of the latter with comets. In the following some of the Stardust grains are discussed in detail, ordered according to the tracks in which they were found.

Eleven of the 16 analyzed samples were picked from a single impact track (Track 35) in the Stardust aerogel collector (Fig. 1). These individual grains span a relatively wide range of D and G band parameters, comparable to that observed for primitive meteorites and IDPs, indicating a heterogeneous assortment of carbonaceous structures. All but one of the particles originated in a small region of the aerogel impact track (Fig. 1), so it is not possible to infer a correlation between Raman band parameters and the position of a given particle within the overall track. Most of the Track 35 grains that were analyzed by FESEM/EDX were found to include large amounts of melted aerogel with some traces of Mg and Fe originally present in cometary silicates, as well as varying amounts of C, S, and Ca (see Micro-IR, FESEM/EDX section). In view of the heating experienced by these grains, it is somewhat astonishing that the carbonaceous materials they contain exhibit varying band parameters comparable to primitive meteorites and IDPs. However, we want to recall here that there is evidence of melted (thus heated) aerogel, but no evidence of bulk grain heating. It is thus possible that the grain was not transformed too much by the slowing down in the aerogel and the heating that melted the aerogel did not completely transform the pre-existing carbonaceous materials. Studies of the alteration of organics upon impact of Allende, Murchison, and Orgueil samples with impact velocity of 6.1 km/s into aerogel showed that only the Orgueil D band position (ω_D) lowered after impact, whereas all other parameters did not vary (Foster et al. 2007). Even if some of the observed range was due to short term heating during impact into the aerogel, this heating was clearly heterogeneous and was less severe than the long period parent body heating experienced, e.g., by organic matter in CV chondrites (which typically have $\omega_G > \sim 1590\ \Delta cm^{-1}$ and $\Gamma_D < \sim 80\ cm^{-1}$) (this work Table A2; Bonal et al. 2006; Busemann et al. 2007). Note that grain 35,17 that shows evidence for hydrated silicates and carbonates (see Micro-IR, FESEM/EDX section), also exhibits some of the most primitive Raman signatures of any of the analyzed samples.

Grain 13,1 was extracted from a loose chip of aerogel found on the avionics deck within the sample return canister; its original position on the aerogel collector tray is therefore unknown. The particle was embedded in elemental S and sliced with a diamond microtome. SEM analysis of the 0.5 mm thick slice indicated it to be almost pure C with minor O (Fig. 4) and the sample showed a distinctly disordered C Raman spectrum (Fig. 2). The band parameters place it beyond the most extreme primitive ends of the trends defined by meteoritic IOM. In fact, the Raman spectrum resembles that of amorphous carbon like that produced by irradiation of carbonaceous materials (Ferrini et al. 2004), namely the D and G bands have almost merged into a single broad hump (see next section for more discussion). This slice was also found to be enriched in deuterium, with D/H about twice the terrestrial value (McKeegan et al. 2006), which excludes a contamination origin for this grain. Moreover, C-XANES analysis (Sandford et al. 2006; Cody et al. 2008) of adjacent slices of this particle indicated lower abundances of sp^2-bonded C and higher N/C and O/C ratios than observed in typical chondritic organic matter. For example, IOM from carbonaceous chondrites has O/C = 0.04–0.22 and N/C up to 0.04, whereas the 13,1 particle has O/C and N/C ratios of 0.21 ± 0.01 and 0.10 ± 0.03, respectively (Cody et al. 2008). As discussed above, this high level of heteroatom abundance might be partially related to the very low G band center observed for this sample. Further research into the effects of heteroatom concentration on Raman bands of extraterrestrial carbonaceous materials including more Stardust samples is necessary for definitive evaluation, however.

TEM analyses of grain 17,1, indicate a heterogeneous

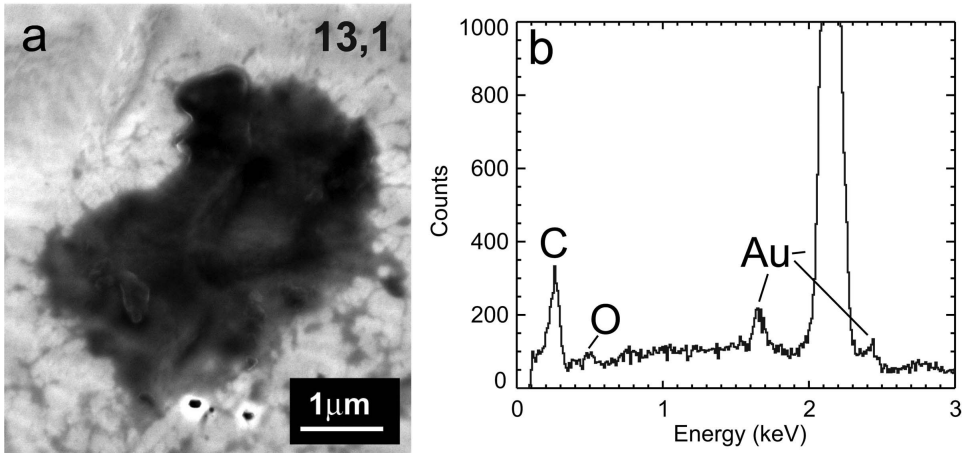


Fig. 4. a) Scanning electron micrograph of 500 nm thick microtome slice of grain 13,1 analyzed by Raman spectroscopy. b) Energy dispersive X-ray spectrum of grain 13,1, showing only peaks due to C, O and Au (from the substrate).

assortment of grains, including pyroxene, olivine, and sulfides (see Stardust sample catalog). The Raman spectra of two small fragments of the potted butt following microtoming (see Experimental section) clearly indicated the presence of C and gave roughly similar results at the primitive end of the D and G band trends (Fig. 3). This grain also was found to be D-rich, with D/H about twice terrestrial (McKeegan et al. 2006).

The Amorphous Carbon Raman Features of Stardust Particles: Comparison with Laboratory Analogs and Ion Irradiated Carbons

Once formed, comets are exposed to the flux of solar, heliospheric, and galactic cosmic rays. For instance, it has been estimated that the external layers (0.1–0.5 m) of an Oort cloud comet are subjected in the life time of the comet of 4.6×10^9 yr to an irradiation dose of 600 eV/molecule by galactic cosmic rays that could lead to the formation of a substantial crust (Strazzulla and Johnson 1991; Strazzulla et al. 1991, 2003). Estimated irradiation doses for objects in the classical Kuiper Belt at 40–50 AU are generally lower and may marginally produce an outer web of devolatilized material (Strazzulla et al. 2003); nevertheless, doses are still sufficient to produce irradiation mantles several meters thick where significant chemical changes can occur (Gil-Hutton 2002). Even for deep layers within the nucleus, irradiation effects might not be irrelevant since grains could have been irradiated significantly in the ISM before solar system formation. Furthermore, even very deep layers could have been irradiated significantly in the solar system if the active T-Tauri phase of the young Sun, occurred before the comets accreted (Strazzulla and Baratta 1992). Thus, it is interesting to study in the laboratory the effects of ion irradiation on astrophysical analogues and compare the results with observations on extraterrestrial materials.

Raman spectroscopy has often been used to study the effects of ion-induced lattice damage in carbonaceous solids and organic compounds (e.g., Elman et al. 1981; Strazzulla and Baratta 1992; Baratta et al. 1996; Musumeci et al. 2000; Strazzulla et al. 2001; Baratta et al. 2004; Palumbo et al. 2004; Ferrini et al. 2004). In particular, the effects of ion irradiation have been studied on ice made of benzene (C_6H_6), butane (C_4H_{10}), methane (CH_4), and mixtures such as H_2O:CH_4:N_2 (Strazzulla and Baratta 1992; Ferrini et al. 2004; Palumbo et al. 2004). Raman spectra of icy samples have been taken at low temperature (about 12 K) before and after ion irradiation, after warm up of the irradiated samples to room temperature, and after irradiation at room temperature. These spectra show that the initial ice is partially converted into a refractory residue, which, under further irradiation, evolves towards an amorphous carbon which is often referred to as "ion-produced hydrogenated amorphous carbon" (IPHAC). The IPHAC formation has been observed not only in carbon containing irradiated ices but also in refractory materials such as polymers, PAHs, fullerenes, etc. (Cannia et al. 1994; Cataldo et al. 2003). We would like to note that, although the IPHAC formation is a general process, the efficiency of amorphous carbon formation and its structure depend on the starting material. In particular, the effects of radiation in organic matter are various and depend on organic starting material complexity and the presence of water (Court et al. 2006).

Amorphous carbon (AC) grains have been produced by arc discharge between two amorphous carbon electrodes in an inert Ar atmosphere. Electron microscopy studies revealed that they consist of spheroids with average radii of 5 nm arranged in fluffy aggregates (Rotundi et al. 1998; Rietmeijer

et al. 2004). Infrared spectroscopy has shown that the AC grains contain hydrogen (–CH3 and –CH2, H/C ~ 4%) and a small amount of oxygen (O/C < 0.5%) (Baratta et al. 1996). Raman spectra of AC grains irradiated with 3 and 30 keV He^+ ions at different fluences (Baratta et al. 1996; Mennella et al. 2003) imply a progressive decrease in the I_D/I_G ratio and a shift of the G band peak towards lower wave numbers. These results are interpreted as evidence of a progressive disorder induced by ion irradiation in AC grains.

Raman spectra of "highly ordered pyrolitic graphite" (HOPG), irradiated with 3 keV He^+ ions at different ion fluences, show that ion irradiation at low fluences induces damage in the crystal lattice, as evidenced by the appearance of an increasing D band. At higher fluences (>10^{16} ions cm^{-2}), the damaged graphite crystal is fully converted into an amorphous carbon film (Compagnini and Baratta 1992; Strazzulla et al. 1995), showing that ions are able to amorphize even highly ordered crystalline materials as graphite.

In Fig. 5, irradiated AC (IPHAC, formed after ion irradiation of icy samples) plots in the top left corner of the graph. For graphite and AC grains increasing ion irradiation fluences shift the G band to lower wave numbers and higher Γ, while metamorphism causes a modification of the G band profile in the opposite direction (Bonal et al. 2006; Busemann et al. 2007). The plot shows that Stardust grains are compatible with the presence of amorphous carbonaceous materials that have been slightly irradiated. The most disordered AC in some Stardust grains (e.g., particle 13,1) could be indicative of ion irradiation of pre-existing, initially more ordered carbons or carbon containing ices (IPHAC) that had suffered moderate metamorphism.

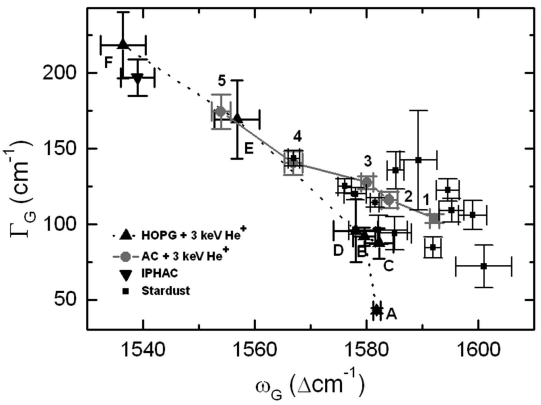


Fig. 5. Full width at half maximum (Γ_G) versus peak position (ω_G) of the G band observed in Stardust grains compared with ion processed materials. Up triangles correspond to HOPG irradiated with 3 keV He^+ ions at different fluences (ions cm^{-2}): (A) 2.8×10^{13}; (B) 1.2×10^{14}; (C) 2.8×10^{14}, (D) 1.4×10^{15}; (E) 1.4×10^{16}; (F) 2.8×10^{16}. Solid gray circles refer to amorphous carbon (AC) grains irradiated with 3 keV He^+ ions. Numeric labels indicate different irradiation fluences (ions cm^{-2}), in particular (1) virgin; (2) 10^{14}; (3) 10^{15}; (4) 10^{16}; (5) 10^{17}. The down triangle refers to amorphous carbon (IPHAC) produced by ion irradiation of an ice mixtures made of H_2O:CH_4:N_2 = 1:6:3 with 30 keV He^+ ions at 12 K (irradiation dose = 800 eV/molecule).

Aliphatic Hydrocarbons Detected with Raman Spectroscopy

In addition to the broad D and G Raman bands, three particles also revealed Raman bands in the C-H stretching region (~2900 Δcm^{-1}) indicative of aliphatic components. Such aliphatic signatures were revealed both by Raman imaging (Fig. 6a) as well as by spot analysis (Fig. 6b: spectra 1–4). Two of the particles were from Track 35 in Cell 2054 (particle 32 and particle 35) and one particle was from Track 41 in Cell 2044 (particle 11). Particle 35,32 was embedded in sulfur and microtomed, whereas particles 35,30 and 41,11 were pressed in gold (see Experimental section). Examples of spectra obtained on all three particles are shown in Fig. 6b.

In principle, one can infer the general nature and composition of aliphatics from the exact positions and shapes of the 2800−3100 Δcm^{-1} C-H stretching modes. Those positions and shapes are observed to be different for the three different Stardust particles (compare spectra 1, 2, and 4 in Fig. 6b), and also differ slightly among different $(360\ nm)^2$ spots within the same particle. Particle 35,30 showed very strong peaks for the C-H stretching vibrations at 2848 and 2882 Δcm^{-1} and an additional unusual weak band at 1439 Δcm^{-1} (Fig. 6b, spectrum 1), consistent with the presence of alkane-type saturated hydrocarbons. Those bands cannot be caused by aromatic C-H stretches, because such modes would be at much higher wave numbers (>3000 Δcm^{-1}). The detection of these bands was possible after sample 35,30 was photo-bleached with the 532 nm laser beam for one hour, which decreased the overall fluorescence background. The bands are characteristic of an alkane, in which the C=H symmetric stretching vibration for methyl (CH_3) is found at 2888 Δcm^{-1} and the symmetric C=H stretching vibration for methylene (CH_2) is found at 2849 Δcm^{-1}. An additional small band at 1439 Δcm^{-1} is probably caused by the methylene wagging mode. However, alkanes with such a spectrum have to be either (1) very high molecular weight alkanes (if they are mixed with PAH-like condensed carbon ring structures), because lower weight alkanes (i.e., short chains) would be in the form of a gas or a liquid, or (2) alkanes in which the chains can be shorter (i.e., low molecular weight alkanes) as long as they are side chains of the PAHs and form alkylated PAHs. The fact that the observed bands are a good match to the strongest bands expected for polyethylene (Sandford et al. 2006) raises the question whether the cause of those bands could be contamination.

The other two particles (35,32 and 41,11) were measured with a different Raman instrument and did not have such well

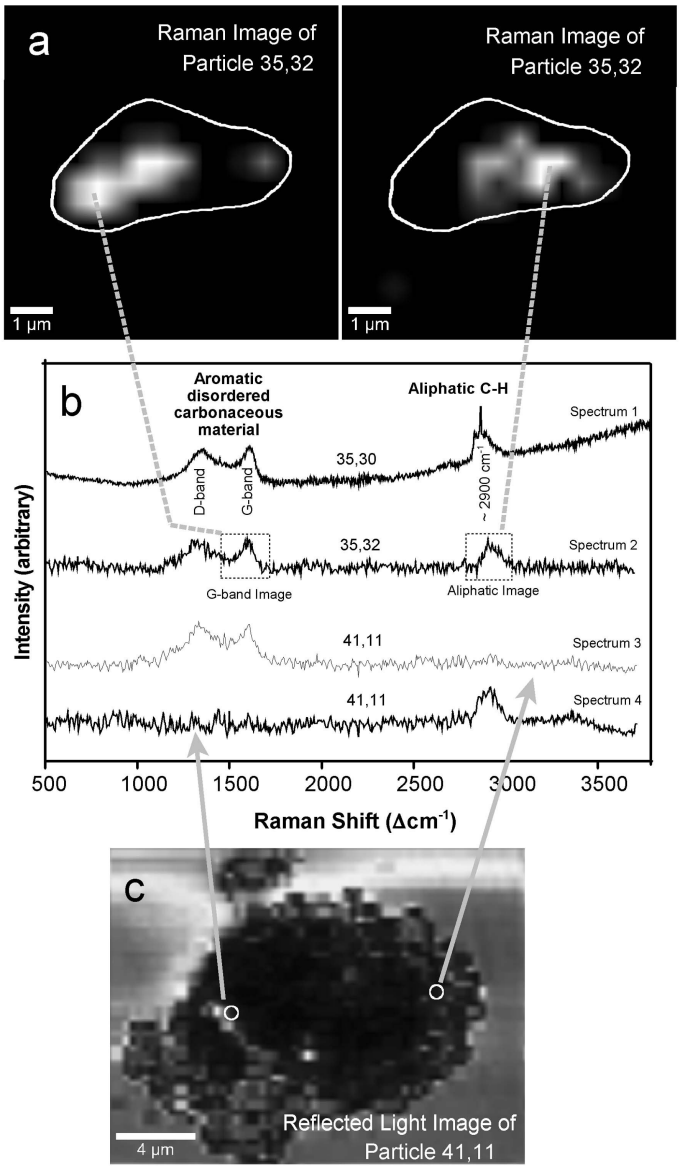


Fig. 6. a) Composite image (360 nm × 360 nm pixels) of Raman band intensities of the microtomed particle 35,32. A full Raman spectrum of each pixel is acquired (see part b), but imaged are only the relative intensities of both the D and G bands (shown on the left-hand side of Fig. 6a) and the C-H band ~2900 Δcm-1 (shown on the right-hand side of Fig. 6a) of each spectrum. Note that spectrum 2 (part b) shows the presence of both components. Overall, however, the Raman images in Fig. 6a show that most pixels in this particle are either dominated by the aromatic sp^2-bonded carbon phase or the aliphatic hydrocarbon phase. Thus, the aromatic and aliphatic components in this particle are mostly present in spatially separated areas (i.e., as discrete phases) rather than as homogeneously intermixed nanophases. b) Examples of background-corrected Raman spectra obtained on three different particles showing the presence of both disordered carbonaceous material and aliphatic hydrocarbons. Spectrum 1 is from a ~1 μm diameter spot of particle 35,30; spectra 2, 3 and 4 are from individual image pixels from particles 35,32 and 41,11. Note that the observed channel-to-channel fluctuations are dominated by optical interference effects in the instrument, not by counting statistics. c) Visible reflected light image of particle 41,11 that was pressed into a gold foil. The spectra obtained from two selected pixels are shown in Fig. 6b.

resolved peaks in the C-H stretch region, but rather a single broad unresolved peak, whose exact peak position was different for the two particles. The peak position was especially high (2917 Δcm^{-1}) in particle 35,32 which was mounted on the amorphous SiO_2/SiO membrane as substrate. The Raman image obtained from this particle (Fig. 6a) indicates that the aromatic C-C bonded phase (e.g., material exhibiting D and G bands) of the disordered carbonaceous material (shown on the left-hand side of Fig. 6a) is spatially separated from the phase whose spectrum is dominated by the aliphatic C-H stretching vibrations (shown on the right-hand side of Fig. 6a). However, in this particle we also found areas where these two phases were found in the same spectrum, i.e., within the spatial resolution limit of $(360\ nm)^2$ (see spectrum 2 in Fig. 6b).

In the case of particle 41,11 the aliphatic peak position was found at 2909 Δcm^{-1}, and the aliphatics were discovered to be intimately intermixed with the disordered aromatic carbon phase exhibiting the D and G bands. Indeed the aliphatics seem to pervade the interior of this particle (Fig. 6c), which argues against post-capture contamination. Given that this particle, as well as particle 35,30 were pressed in gold, a contamination from the mounting medium can be excluded for those two particles. However, this leaves open the possibility that the aliphatic bands seen in these two particles are caused by the limited amounts of organics that are present in aerogel. Of interest, however, is that the C-H peak positions are different for the two particles, which indicates heterogeneity in alkane saturation and/or aliphatic functionalization. Specifically, the apparent absence of $=CH_3$- stretch modes in particle 41,11 argues for either a cross-linked or a very functionalized aliphatic phase.

Fundamentally, the two most likely sources for Stardust aliphatic materials are either native cometary materials and/or minor contaminants introduced during capture and/or curation. Aliphatic hydrocarbons are common terrestrial contaminants for extraterrestrial samples (e.g., Sephton et al. 2001). It is currently unclear whether the minor hydrocarbon contaminants in the aerogel can cause the observed C-H Raman bands or whether contaminants exist in sufficient quantity to generate a condensed phase upon post-capture cooling. Curatorial procedures specifically limited exposure of Stardust particles to organic and polymeric contaminants, and neither particle 35,30 nor particle 41,11 were mounted in epoxy. In addition, contamination is an unlikely source for the aliphatic compounds because different C-H Raman mode structures were observed in those two particles.

In summary, three particles showed peaks in the 2900 Δcm^{-1} region characteristic of aliphatic hydrocarbons. At the moment, these aliphatic materials cannot be ruled out as contamination and this issue needs further investigation beyond the PE phase of the Stardust Mission. Studying the trend of the aliphatics content versus sample surface area could in principle help diagnose whether contamination is important (Sephton 2002), but it is not in fact possible to derive this information for these samples due to the irregular layer with high porosity of aerogel present on the grains surface.

Combined Micro-IR Spectroscopy and FESEM-EDX

For eight particles, six extracted from Track 35 and two extracted from Track 41, a combined FESEM/EDX, micro-FTIR, and micro-Raman analysis was performed (see Table 1). The Raman data for these eight particles have been described in the previous section. For particles 35,21 and 35,26, studied by the IAS team, FESEM/EDX analysis was applied as an initial survey, whereas the other six, studied by the LANDS team, micro-IR and micro-Raman spectroscopy were performed before FESEM/EDX analyses. In all cases, both the FESEM imaging and the EDX mapping results indicate the presence of a considerable amount of aerogel mixed with the particle (Fig. 7). In particular, Si/Mg and Si/Fe were always found to be much higher than what is expected for normal silicate minerals and were seen in some cases to reach values as high as 10. These results confirm the general observations made during PE of compressed or melted aerogel surrounding the particles (Zolensky et al. 2006). Any interpretation of data from Stardust particles will have to take this fact into account. In particular, for the interpretation of the IR data, great care must be taken in the subtraction of the IR spectrum of the aerogel.

To assess the contribution of aerogel to infrared measurements of Stardust samples, aerogel slices were sectioned in the cells from which the grains analyzed here were extracted. FTIR spectra of aerogel slices C2054,32,0,0,0 and C2054,31,0,0,0, near the tracks containing some of the analyzed particles, were acquired by the IAS and LANDS teams in 4000–600 cm^{-1} range at 2 cm^{-1} resolution and normalized to background KBr spectra (Figs. 8–12). Aerogel spectra are dominated by a well-defined band at 1086 cm^{-1} with a shoulder at 1204 cm^{-1}, due to its SiO_2 composition. Further features observed in aerogel spectra are attributed to adsorbed H_2O molecules (3745 cm^{-1} OH dangling bonds, 3400 cm^{-1} OH stretching, 1670 cm^{-1} OH bending, and 809 cm^{-1} OH libration) and to CH aliphatic bonds (2970, 2939, 2881, 2858 cm^{-1} CH stretching, 1464 and 1373 cm^{-1} CH bending).

All the spectra of the analyzed particles were corrected for aerogel contribution with the exception of particle 35,17 for which the subtraction of the aerogel spectrum was not necessary (Fig. 11). We note that the profiles of the aerogel features are significantly different from those observed in aerogel-contaminated cometary particles spectra. After subtraction of the aerogel contribution from that of the cometary particles, spectra were obtained with a richness of signatures that was not detected in the pure aerogel. Thus, the spectra could be assigned to compounds originally present in the particles (although these materials may have undergone varying amounts of alteration or re-distribution due to impact processing).

The infrared CH stretching features in the 3050–2750 cm^{-1}

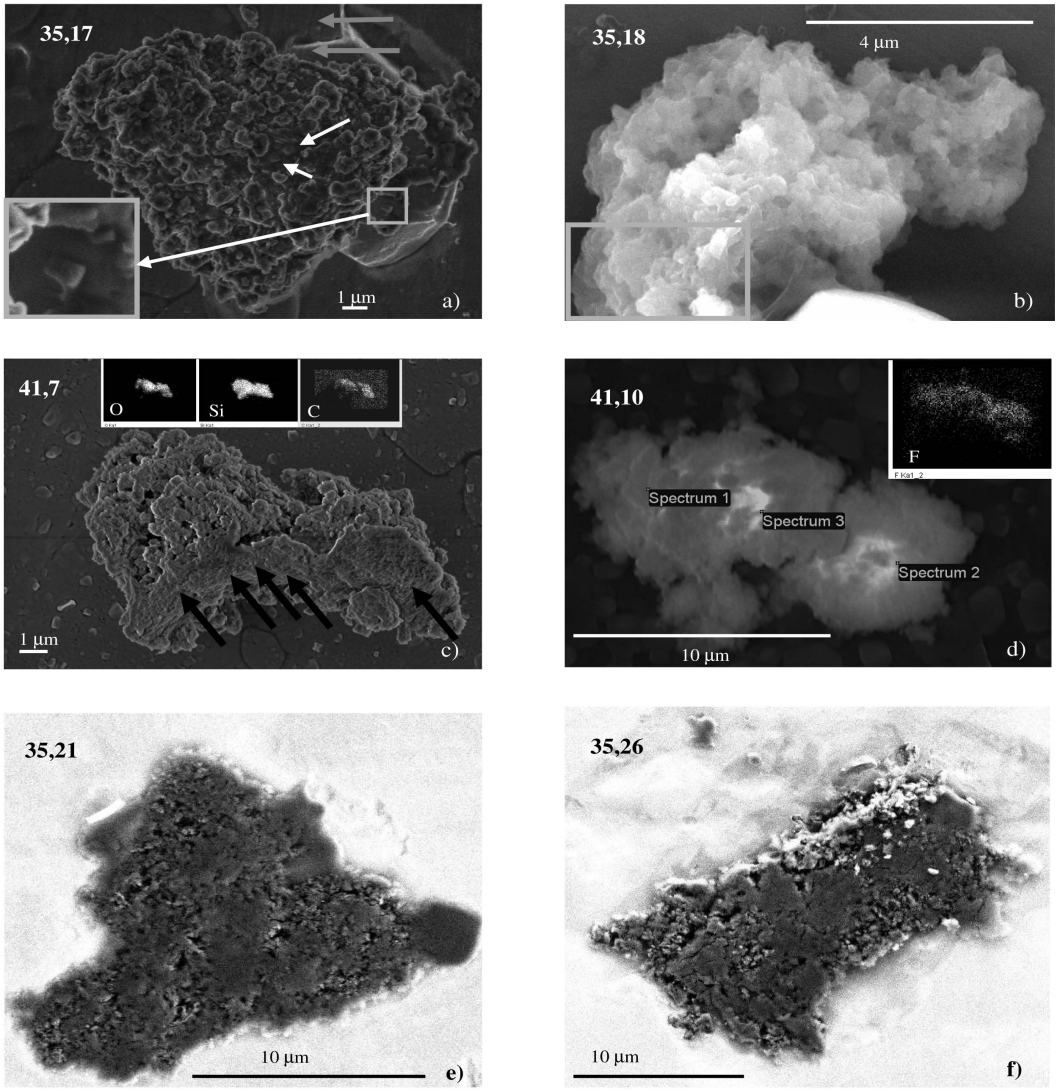


Fig. 7. FESEM images of Stardust particles: a) 35,17 showing porous structure that could be crushed and melted aerogel produced by the entrance of the particle. Some tiny, possibly crystalline grains are present on the porous surface (white arrows) of the grain; the zoomed-in area is 8 µm × 0.5 µm. Gray arrows show straight tracks present on the substrate and continuing on the crystal lying underneath the grain which is a KBr crystal grown-up from the substrate; b) The composition of particle 35,18 is relatively homogeneous with the exception of C that was detected in amount of about 20 atomic% in one specific area indicated by the black rectangular; c) Particle 41,7 appears very porous and fluffy and may be covered by aerogel particularly in the area indicated by the black arrows; d) Particle 41,10 appears very porous and fluffy and may be covered by aerogel. Three areas where the EDS analyses were performed are labeled as spectrum 1, 2 and 3; e) particles 35,21 and f) 35,26 imaged at the same magnification. Both particles are pressed into a gold substrate. Each pressed grain has a size of ~20 µm. The darkness of the grain, relative to the gold substrate is because of the presence of aerogel mixed with the grain.

(3.28−3.64 µm) region are different in the particles compared to the features produced by aerogel alone. In Fig. 12a, the spectrum of a piece of aerogel extracted close to Track 35 is compared with the spectra obtained from the aerogel contaminated particles from this track and the differences are marked, suggesting that most if not all spectral features obtained from the four particles are intrinsic to the particles and not due to the aerogel. A similar trend is noted for additional

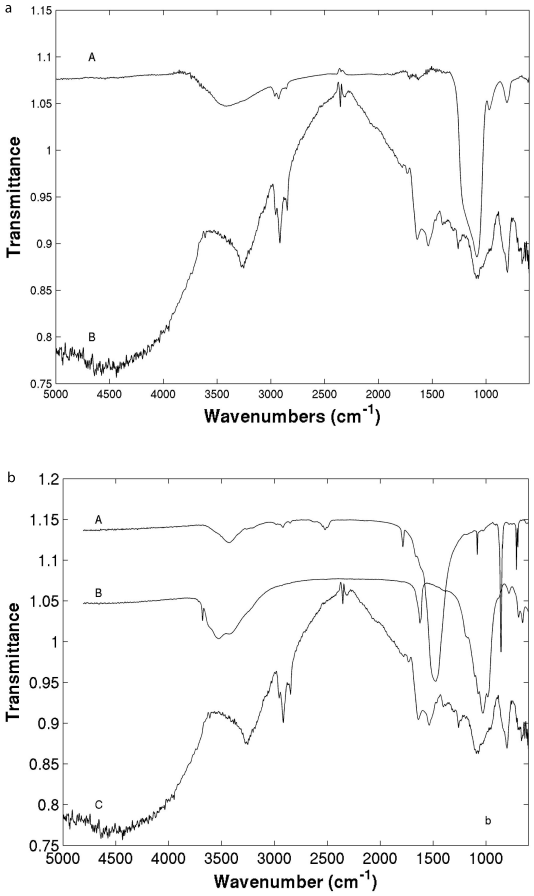


Fig. 8. a) Micro-infrared spectra of (A) aerogel #C2054,32,0,0,0 and (B) particle 35,17. The spectrum of the Stardust particle is modulated by interference of infrared light with a minimum at 4500 cm^{-1} and a maximum at 2330 cm^{-1}. Spikes observed at 2330 cm^{-1} are due to missed compensation for telluric CO_2;. b) Micro-infrared transmittance spectrum of (A) aragonite ($CaCO_3$ polymorph) and of (B) sepiolite (Hydrated sheet silicate) compared with spectra of (C) particle 35,17. The spectra of the minerals were vertically shifted for sake of clarity.

track analyses reported by Sandford et al. (2006) and Bajt et al. (Forthcoming), which yielded clear differences between the IR spectra of material in and near some tracks and aerogel distant from the tracks.

Major differences in abundances of heavy elements are seen in particles from track to track and for individual particles within a single track (Flynn et al. 2006), suggesting similar differences may be seen in the infrared data. To underline the differences observed in the characterization of particles originating from the same track, and thus the same incident particle or between tracks from different aerogel cells, we will discuss the results for four particles from Track 35 (particles 17 and 18, observed in the transmission mode and particles 21 and 26 observed in the reflection mode), and two particles from Track 41 (particles 7 and 10).

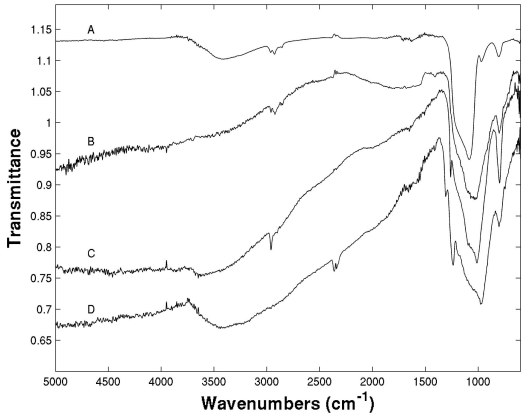


Fig. 9. Transmittance spectra of (A) aerogel #C2054,32,0,0,0; (B) particle 35,18; (C) particle 41,7; (D) particle 41,10. The spectra are not corrected for aerogel contribution and are shifted vertically for sake of clarity.

IR/FESEM_EDX Analyses of Particles from Track 35

Particle 35,17 is the most distinctive in this study, based on optical microscopy, FESEM/EDX, and IR micro-spectroscopy observations. In addition, the micro-Raman spectra of this particle show that the carbon component in this sample is among the most disordered and primitive ones (Fig. 3a). This particle has a yellowish appearance in the reflected light optical microscope. FESEM analyses (Fig. 7a) exhibit a morphology that recalls the aerogel porosity after impact of a hypervelocity circum-terrestrial particle on collectors exposed outside the MIR station (Ferrini et al. 2001). On the porous surface, some tiny, possibly crystalline, particles are present (white arrows in Fig. 7a) that were not observed on the other samples. The large crystal lying under the right side of the particle is actually a KBr crystal, part of the substrate probably accreted under the particle (Fig. 7a). This can be deduced from the straight tracks present on the substrate continuing on the crystal (grey arrow) and by the shape of the tear edges of the thin layer present on the crystal and on the substrate, i.e., the KBr Cr coating, (see the Experimental section). The elemental analysis of this particle, reported in Table 3, shows an atomic ratio Si/O = 0.08, which is low compared to values of 0.25−0.5 expected for silicates, as well as for a possible aerogel contamination. The EDX spectra acquired in different areas of the particle reveal relatively homogeneous elemental composition with the exception of C that was detected to range from 1 wt% to 10 wt% in different areas. The infrared spectrum (Fig. 8), in which the main aerogel features at

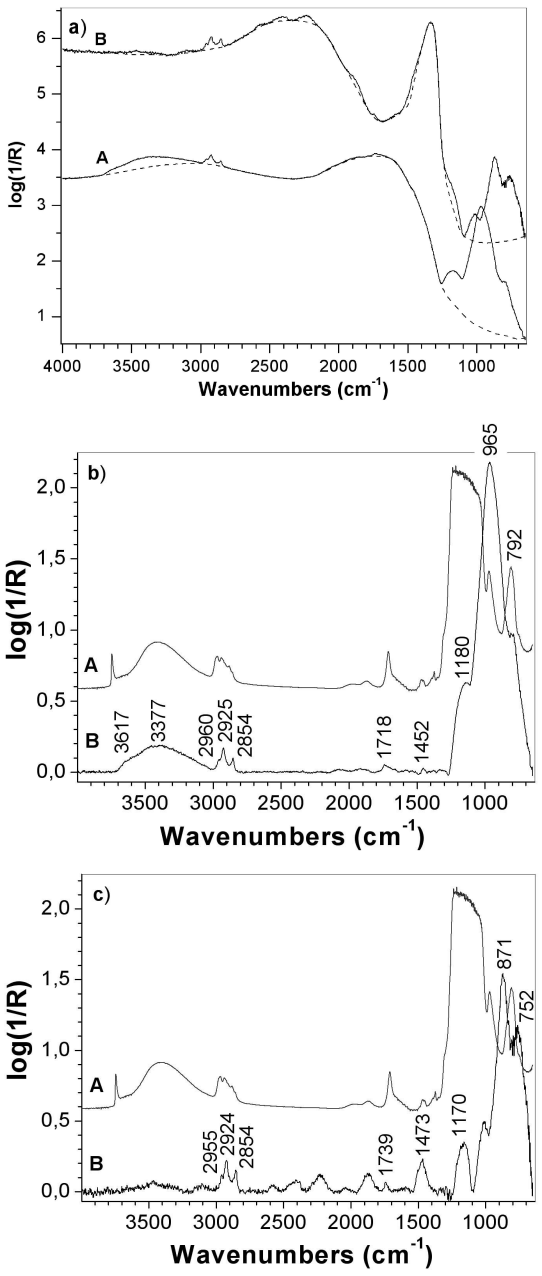


Fig. 10. a) Mid IR reflectance spectra of particles 35,21 (A) and 35,26 (B) before the baseline correction. The baselines adopted are in dashed lines. The spectra are shown in the adsorption mode. (b) Mid IR spectra in absorption mode of a piece of aerogel (A) and of particle 35,21 (B) after the baseline correction c) Mid IR spectra in absorption mode of a piece of aerogel (A) and of particle 35,26 (B) after the baseline correction.

1086 cm^{-1} and 1204 cm^{-1} are negligible, indicates that the amount of aerogel associated with this particle is low. This spectrum is complex: it shows several features superimposed on a continuum modulated by interference of infrared light passing through the particle. Interference phenomena become more pronounced when the size parameter $x = 2\pi a/\lambda$, where a is the particle radius and λ the wavelength, is similar to the wavelength of light. This particle has a diameter of about 13.5 μm, which corresponds in our spectral range to a size parameter >2.5, responsible for a broad continuum variation with a minimum at 4500 cm^{-1} and maximum at 2330 cm^{-1}, where the incomplete compensation for telluric CO_2 generates the narrow "spikes" near 2350 cm^{-1}. The peaks near 3250, 1640, and 800 cm^{-1} are characteristic of H_2O molecules. Aerogel is very hygroscopic, thus water adsorbed by the aerogel during particle capturing or adsorbed from the laboratory environment could account for the presence of the H_2O stretching, bending, and libration modes. Nevertheless, we note that among the six particles analyzed by FESEM/EDX and micro-IR spectroscopy, particle 35,17 appears to be the least contaminated by aerogel. The IR spectrum of the particle shows the OH stretching band to be more intense and narrower with respect to that present in the aerogel spectrum and also shows a very weak SiO stretching band (Fig. 8a). The shape of the feature at 3400 m^{-1} observed in the aerogel slice C2054, 32,0,0,0 (Fig. 8) is broader and peaked at larger wavelength with respect to this particle. This could be an indication that a fraction of H_2O molecules are present in the mineralogical structure of hydrated silicates. These IR observations are consistent with the results of the EDX analysis, as the low Si/O (the lowest among the analyzed particles, see Table 3) supports the presence of H_2O observed in the IR spectrum that is responsible for the high amount of oxygen detected. The combination of the micro-IR and EDX data suggests that particle 35,17 might contain phyllosilicates containing Ca, Al, Na. In fact, many hydrated silicates are characterized by bands peaked at about 1020 cm^{-1} due to SiO stretching mode (broad and intense), 1630 cm^{-1} due to H_2O bending mode, and around 3550 cm^{-1} due to hydroxyl stretching mode (broad). For example, Montmorillonite $[(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O]$ and sepiolite $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6H_2O$ spectra show features matching those present in the 35,17 spectrum (Fig. 8). The bands at 1026, 914, and 843 cm^{-1} of montmorillonite may appear as the shoulders at 1028, 918, and 839 cm^{-1} in the spectrum of this particle and the bending mode of H_2O is responsible for the feature at 1638 cm^{-1}. The clay sepiolite $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6H_2O$ shows intense peaks at 1030 and 1626 cm^{-1} due to SiO stretching and H_2O bending mode, respectively, and two characteristic peaks at 690 and 656 cm^{-1} are also present in this Stardust particle.

On the other hand, the IR spectrum of particle 35,17 exhibits bands at 1450 cm^{-1}, 860 cm^{-1}, as a shoulder, and two twin peaks at 700 and 714 cm^{-1}. Recalling that the main characteristic bands of carbonates are centered at about 3420,

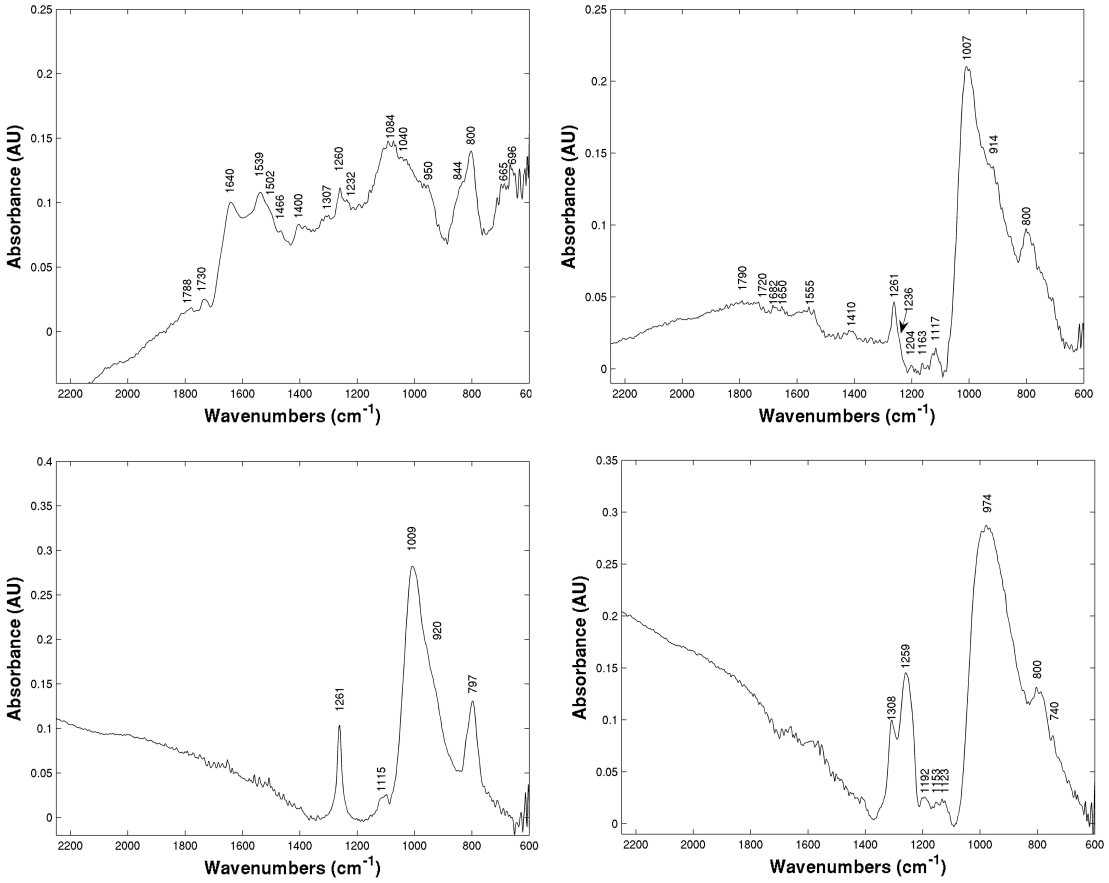


Fig. 11.IR spectra of particle 35,17 (up left); 35,18 (up right); 41,7 (bottom left) and 41,10 (bottom right) in the 600–2250 cm^{-1} range. All the spectra are corrected for aerogel contribution with the exception of particle 35,17 for which the subtraction procedure was not necessary because of the negligible aerogel contribution.

1450, 860, and 730 cm^{-1} and that Ca and C are detected by EDX in this particle we infer the presence of carbonates in this particle. This is supported by the comparison of the aragonite ($CaCO_3$) spectrum (Salisbury et al. 1991) with that of particle 35,17 (Fig. 8b).

Supporting data from techniques like X-ray diffraction and Transmission Electron Microscopy (TEM) that would unambiguously determine the mineralogy are essential to corroborate the interpretation of the spectral features described above in terms of phyllosilicates and carbonates.

EDX analyses of particle 35,17 detected potassium and bromine, these elements can be interpreted as a contribution from the substrate, i.e., a KBr window (K/Br = 1 atomic%). However, an excess of K with respect to Br is measured (K/Br = 4.4 atomic%) while we would rather expect an excess in Br if the presence of these elements was really exclusively due to the substrate. This is what we find for particles 41,7 and 41,10 for which we measure a K/Br ratio of about 0.5 atomic% explicable as an artifact. In fact, the particle, lying over the substrate, shields the signal coming from the substrate with a selective X-rays absorption due to the different atomic number. Thus we can conclude that the K excess is indigenous to particles 35,17.

Particle 35,18 is about 10 mm in size and has a very dark appearance in the reflected light optical microscope. As in the case of particle 35,17, the morphology of this particle (Fig. 7b) is similar to that seen in aerogel after impact of an hypervelocity circumterrestrial particle (Ferrini et al. 2001). The IR spectrum of the particle shows a common feature at 1028 cm^{-1} due to SiO stretching mode and bands at 3400, 1600 (noisy), and 802 cm^{-1} due to H_2O (Fig. 9). The detection of minerals is difficult, because the SiO stretching mode feature, probably due to the aerogel, is very intense (Fig. 9). The IR spectrum, corrected for aerogel contribution, does not show the

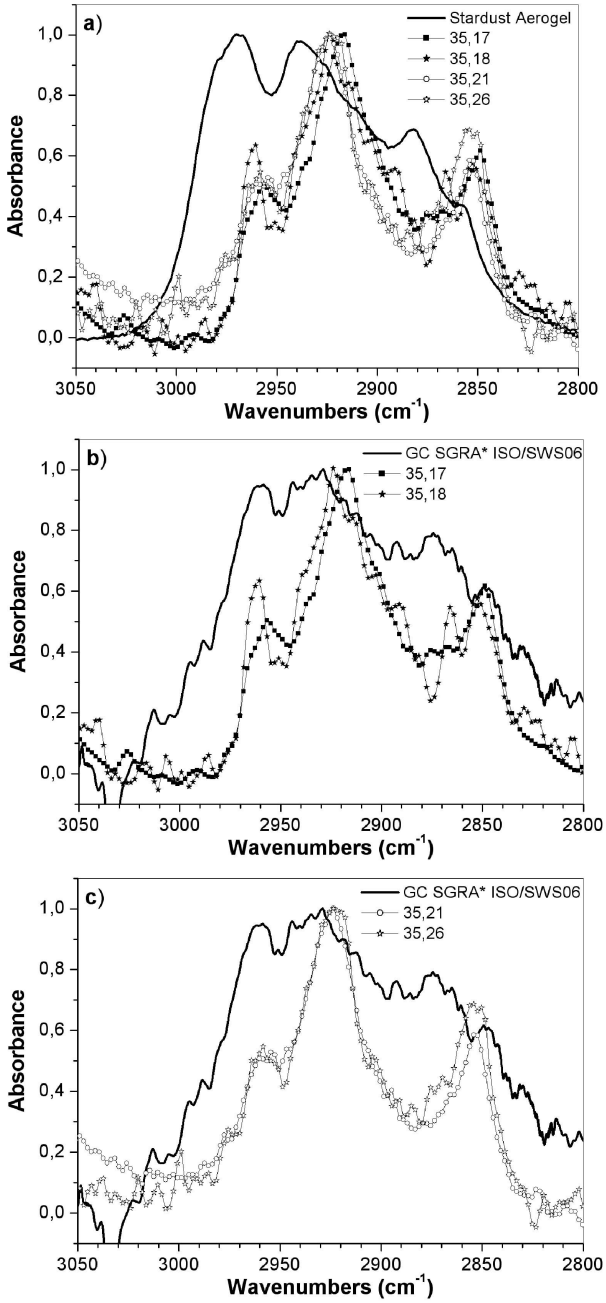


Fig. 12. a) Comparison of the infrared CH stretching features of Stardust aerogel (cell # C2054,31,0,0,0) with those of 4 stardust grains extracted from Track 35 in the same cell. The curves have been normalized so that the main peak in aerogel (2974 cm^{-1}) is normalized to the depth of the main peak of the CH_2 contribution near 2945 cm^{-1} in all four particles. The profile of the CH stretching feature of the particles is clearly different from that of the aerogel in which they were captured. b) Comparison of the CH stretching features of the Galactic Center Source SGRA (ISOArchive) and those of 4 Stardust grains: 35,18; 35,17; 35,21; 35,26. The Stardust grain spectra are not subtracted from the aerogel contribution because in this region the features present in the aerogel spectrum appear completely different from those present in the particles spectra.

Table 3. Elemental abundances for the four particles analyzed by FESEM/EDS. Average values are reported for particles 35,17; 35,18;, and 41,7 since the composition does not vary significantly from location to location. For particle 41,10 elemental abundance for three different spectra are reported since the particle showed a high compositional heterogeneity.

Particle#	35,17	35,18	41,7	41,10		
				Spectr. 1	Spectr. 2	Spectr. 3
Element	at%	at%	at%	at%	at%	at%
C	13.30	*	14.64	2.99	n.d.	n.d.
O	57.96	66.19	61.21	57.49	56.71	29.99
Na	2.33	2.15	0.23	n.d.	n.d.	n.d.
F	n.d.	n.d.	n.d.	17.90	9.66	n.d.
Mg	0.28	0.87	0.48	0.33	0.52	n.d.
Al	3.50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Si	7.65	10.93	19.20	16.63	20.40	n.d.
Cl	0.26	0.24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
S	n.d.	n.d.	0.53	0.10	0.27	n.d.
K	10.66	11.38	0.99	1.81	2.84	15.67
Ca	0.86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0.09	1.21	0.11	n.d.	n.d.	n.d.
Fe	0.52	0.99	0.52	0.10	0.30	n.d.
Ni	n.d.	n.d.	0.12	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	0.17	0.31	0.15	0.22	4.64	23.50
Br	2.43	4.75	1.81	2.44	4.65	30.84
Ag	n.d.	0.16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	100.0	100.0		100.0	100.0	100.0

*For particle 35,18 the composition is quite homogeneous except for C which was detected in amount of about 20 at% only in one specific area.

wide smooth band of amorphous silicate usually extending in the 1300−800 cm^{-1} range with a peak at about 1020 cm^{-1}. Characteristic crystalline silicate peaks are not observed in the spectrum. All spectral features that remain after correction for the aerogel contribution are from C-based materials (see Organics section). C was detected by EDX analyses in the amount of about 20 atomic% in one specific area. In this particle, as in particle 35,17 the potassium content is higher than bromide (K/Br = 2.4 atomic%) suggesting an indigenous presence of K in this cometary particle.

Particles 35,21 and 35,26 were pressed in gold and their infrared spectra were obtained in the reflection mode. FESEM imaging reveals similar features for both particles, as shown in Figs. 7e and 7f. They appear dark under the beam, which is characteristic of light elements. The lateral sizes of the particles after pressing are around 20 μm. The overabundance of the light elements is confirmed by the EDX spectra of the two particles. The spectra are dominated by Si (Mg/Si about 0.1 for both particles) and O, whereas Mg and Fe—which are supposed to be the dominant cations in silicates—are under represented by at least a factor of 10, suggesting that residual aerogel is present in these samples.

Figure 10a shows the raw spectra in the mid IR region (4000−600 cm^{-1}) for the two particles. The IR beam reflects on the gold foil, resulting in the IR photons making two passages through the particles. Hence log(1/R) is equivalent to absorbance. The typical propagation length of the IR beam inside the particles can be estimated: a typical particle that has been flattened to ~17 μm size exhibits a thickness in the 3−4 μm range and, therefore, the propagation length of the IR light inside the particle is of the order of the wavelength. This leads to complex scattering effects affecting the absorption spectrum of the sample (Raynal et al. 2000). Mainly the <2000 cm^{-1} (>5 mm) region is affected. For instance, the bands at 1750 cm^{-1} for 35,21 and at 2300 and 1330 cm^{-1} for 35,26 are interpreted as optical scattering effects predicted by Mie theory (Bohren and Huffman 1983). No precise refractive index can be calculated because of the complex composition of the particles. Therefore, the baselines (dotted lines in Fig. 10) were empirically chosen to exclude the broadest lines. Figs. 10b and 10c show the corrected spectra and the spectrum of a piece of aerogel (C2054,31,0,0,0), respectively, as well as assigned band positions in the 3600−600 cm^{-1} region. The 4000−2700 cm^{-1} region will be discussed in the next section on organic features. The interpretation is arduous, because of the optical effects and the presence of aerogel. However, we can identify some signatures of silicates in the 1000 cm^{-1} region. In particle 35,21 (Fig. 10b) we observe a mixture of amorphous and crystalline silicates and a characteristic OH signature, marked by the presence of a broad band at 3377 cm^{-1} and accompanied by a weak feature at 3617 cm^{-1}. This is characteristic of isolated OH, as it is seen in phyllosilicates. For particle 35,26 (Fig. 10c) we cannot rule out that OH features are from the aerogel. In contrast to particle 35,21, particle 35,26 is mainly composed of crystalline olivine (bands at 1017 and 871 cm^{-1}) and hydration is not evident. IR

spectra of two particles from Track 35 indicate the presence of hydrated minerals, and we hypothesize that hydrated minerals (phyllosilicates) and carbonates could both be present. However, unambiguous evidence for such phases has not yet been found by transmission electron microscopy or X-ray diffraction studies of Stardust samples (Zolensky et al. 2006).

IR/FESEM_EDX Analyses of Particles from Track 41

Particle 41,7 (15.5 μm × 5.5 μm) appears very porous in the FESEM image except for the bottom part (see black arrows in Fig. 7c) where the surface is smoother. The morphology suggests the particle is uniformly covered with aerogel. This is supported by the EDX maps, which show a uniform distribution of Si and O over the particle surface (Fig. 7c) and the lack of any useful C Raman spectra (see Table 2). The absence of the O signal in the bottom left part of the map is an artifact, because the detector (upper right) is shadowed by the particle. Carbon is distributed throughout the particle, but is particularly concentrated in the two areas in the bottom right and upper left, but neither seems to be Raman active. After correction for aerogel, the IR spectrum (Fig. 11) does not show any signature of silicates in the 2250–600 cm^{-1} range, while the bands related to organic molecules become evident (see the Organics section below).

Particle 41,10 (size 10 μm × 16 μm) appears very porous and fluffy in the FESEM (Fig. 7d). It appears uniformly covered by aerogel, as deduced from both its morphology and EDX maps, which show a relatively uniform distribution of Si and O on the particle surface. The other elements show large variations (Table 3). The area where spectrum 3 was acquired (see Fig. 7d) is particularly rich in Cu and poor in O, and F is not detected while it is abundant in the rest of the particle (see Fig. 7d). The IR spectrum of this particle (Fig. 9) shows many bands also found in particle 41,7, although small variations in band positions are observed. In fact, micro-infrared spectra of both particles show common features at 1028 cm^{-1} due to SiO stretching mode and bands at 3400, 1600 (noisy), and 802 cm^{-1} due to H_2O (Fig. 9). The detection of minerals is difficult, because the SiO stretching mode feature of the aerogel is very intense in this sample.

Organic IR Features in Stardust Particles

Hydrocarbons are rich in vibrational modes with bending frequencies that are observed in the 2000–600 cm^{-1} spectral region. A detailed analysis of this region for particle 35,17 reveals the presence of a large number of features (Fig. 11). Peaks are seen at 1788, 1730, 1640, 1539, 1502, 1466, 1400, 1307, 1260, 1084, 950, 844, 800, and 665 cm^{-1}. Peaks at these positions are compatible with the presence of a multitude of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) species, i.e., molecules that contain 5 and 6 membered aromatic rings in a wide variety of configurations (e.g., Szczepanski and Vala 1993; Hudgins and Sandford 1998a, 1998b, 1998c; Langhoff et al. 1998). The number of features and the peak positions are consistent with the presence of small aromatic molecules in particle 35,17. This result is consistent with the μL^2MS detection of low-mass polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aerogel tracks (Sandford et al. 2006).

Table 4. The calculated CH_2/CH_3 functional group number ratios for the four particles, extracted from Track 35 that showed the CH stretching band in their IR spectra. For the ratios calculation, the aerogel contribution was neglected because in this region the features present in the aerogel spectrum were different from those of the particles spectra.

Particle #	35,17	35,18	35,21	35,26
CH_2/CH_3	6.1 ± 1.0	9.6 ± 2.5	5.9 ± 1.2	5.7 ± 1.5

Particle 35,18 and particle 41,7 (Fig. 11) also show spectra with the CH_3 bending mode at 1261 cm^{-1}. There has been an effort to identify some features related to the eventual presence of N in some grains. For particle 35,18 the peak at 1410 cm^{-1} could be related to aromatic carbon stretching mode or to the NHO functional group. Nitrile (–C≡N) functional groups, which typically show peaks in the 2245–2162 cm^{-1} frequency range (e.g., Bernstein et al. 1997), are not observed in any grain analyzed. However, the intense peak at 1007 cm^{-1} observable in the silicate region could be related to chemical links between carbon atoms of organic molecules and silicon or to single bond C-N in methenamine (hexamethylenetetramine) that also shows features near 1370 (–CH scissoring), 1240 (C-N stretching), and 820 (NH_2 wag) cm^{-1}, (Bernstein et al. 1994), which are observed in Fig. 11 as weak shoulders. Hence, this suggests the possible presence of aliphatic amine groups in particle 35,18. In particle 41,7 the peak at 1115 cm^{-1} may be due to HNC or NH_3 bending modes. As observed in particle 35,18 the peak at 1009 cm^{-1} could be related to chemical links between the carbon atoms of organic molecules and silicon. However, if the methenamine C-N bond is responsible for this intense peak, the shoulder at larger wave numbers of the band at 797 cm^{-1} could be related to NH_2 scissoring feature expected at 820 cm^{-1}. Note that the peaks at 1236 cm^{-1} (CN stretching) and 1375 cm^{-1} (–CH scissoring) possibly due to methenamine observed in 35,18 are not detected in this particle or are very weak with respect to the S/N ratio.

Particle 41,10 contains bands in the 1400–1100 cm^{-1} whose positions might be consistent with the presence of aromatic hydrocarbons (Fig. 11), although their relative strengths are not those typical of PAHs. This peculiarity is attended with an absence of measurable CH aliphatic and aromatic stretching features in the 3100–2750 cm^{-1} region. The source of these bands is therefore unclear.

For the two grains analyzed in the reflection mode (35,21 and 35,26), the detection of small features in the 2700–600 cm^{-1} region is much more arduous, because of the interference pattern resulting from the dual passage of the IR beam through the grain (Fig 10). It is with great caution

that we identify in grain 35,26 a very weak C=O stretch mode at 1739 cm^{-1} and a CH_3 asymmetric mode at 1473 cm^{-1}. The 2232 cm^{-1} C≡N nitrile feature is consistent with the detection of N in this grain by NanoSIMS investigation (Sandford et al. 2006); unfortunately the use of the Cs^+ beam needed for this analysis has made all future analyses impossible. For the grain 35,21, there is a possible C=O stretch feature at 1718 cm^{-1} and a CH_3 asymmetric deformation at 1452 cm^{-1}; no N has been identified.

All the particles extracted from Track 35 and examined by micro-IR spectroscopy (i.e., particles 17, 18, 21, and 26, Fig. 12a) show CH stretching bands near 2960 cm^{-1} (from asymmetric stretching of CH_3 groups), near 2920 cm^{-1} (from asymmetric stretching of CH_2 groups), and near 2855 cm^{-1} (from blended symmetric CH_2 and CH_3 groups). These features, corresponding to aliphatic hydrocarbons, all fall at positions that vary slightly depending on the specific molecular structure. In particle 35,17, a band at 3058 cm^{-1}, assigned to CH stretching in aromatic hydrocarbons, is also observed. Particles from Track 41 (i.e., Particles 7 and 10) do not show the same complete CH stretching band features (Figs. 9c, 9d). Particle 41,7 shows only the CH_3 asymmetric and symmetric stretching modes at 2961 and 2901 cm^{-1}, respectively. In contrast, the CH stretching features due to aliphatic hydrocarbons, and aromatic CH stretching features are absent in the IR spectrum of particle 41,10.

For each of these particles, we calculated the $-CH_2/-CH_3$ ratios converting the band areas to column densities, following Matrajt et al. (2005):

$$\frac{CH_2}{CH_3} = \frac{\left(\int \frac{\tau_\upsilon d\upsilon}{A}\right)_{CH_2}}{\left(\int \frac{\tau_\upsilon d\upsilon}{A}\right)_{CH_3}} = \frac{A(CH_3)}{A(CH_2)} \times \frac{\left(\int \tau_\upsilon d\upsilon\right)_{CH_2}}{\left(\int \tau_\upsilon d\upsilon\right)_{CH_3}} \quad (1)$$

where τ is the optical depth and A(CHx) represent the band strengths given by Dartois et al. (2004a). The fit of the four CH stretching bands was obtained using 4 Gaussians and the CH_2/CH_3 ratios obtained by these calculations are reported in Table 4. The ratios and spectra are very similar for particles 35,17; 35,21, and 35,26 (Fig. 12a). The value for particle 35,18 is higher than that of the other particles, implying some heterogeneity within the impacting particle. This is consistent with heterogeneities being present in the Track 35 impactor, as evidenced by noticeable differences in Raman, IR, and EDX compositional results (see previous sections).

Interpretation of the Micro-FTIR Spectra and FESEM/EDX Data

Micro-FTIR spectra have been obtained for six particles extracted from Track 35 and two from Track 41. Two of these particles (35,21 and 35,26), were analyzed in transmission-reflection mode and their spectra were found to the first order to be dominated by optical effects. These effects, which depend on the relative sizes of the particles to the size of the wavelength, ensure a strong scattering in the 10 micron region as described by Raynal et al. (2001). Moreover, the presence of fused aerogel clearly visible by other techniques (e.g., FESEM), hampers the analysis of the 1000 cm^{-1} (10 μm) region where silicate features are confused with aerogel signatures.

The IR data suggest the possible presence of phyllosilicates and carbonates in two of the six analyzed particles. This is an important finding suggesting cometary aqueous alteration and consistent with the identification of these phases in the ejecta of comet Tempel 1 excavated by the Deep Impact spacecraft (Lisse et al. 2006). Nevertheless, we would like to stress here that the importance of this finding requires confirmation by further investigation on these grains with other techniques such as TEM and X-ray diffraction. In addition, we recall that aerogel is extremely hygroscopic, and phyllosilicate can be made at room temperature based on experimental data (Chizmadia 2007). Contamination may also be an issue for carbonates, as small carbonates believed to have a terrestrial origin have been detected by Wirick et al. (2007) in particles extracted from 4 different Stardust tracks, and small Ca spots in aerogel were reported by different investigators (Leroux et al. 2008).

On the other hand, Mikouchi et al. (2007) claim that the Mg-Fe carbonate (breunerite) detected in one Stardust particle is indigenous to comet 81P/Wild 2. Clearly the abundance of phyllosilicates and carbonates in Wild 2 samples has yet to be resolved.

Potassium was found in excess in particle 35,17 and in particle 35,18 that cannot be explainable purely as a contribution of the substrate (KBr window). This element can be a substitute for other cations in clays and other hydrated silicates as part of the crystal structure. The presence in particle 35,17 of Al (see Table 3) suggests also the presence of K-feldspar as detected by Mikouchi et al. (2007) in one Stardust grain. In addition, it is worth mentioning that roedderite was also identified by Joswiak et al. (2007) in a Stardust terminal particle.

In the ~2950 cm^{-1} (3.4 μm) region, many studies have shown that aerogel shows different band profiles than the particles (Fig. 12a). We are thus confident that the observed CH_2 and CH_3 bands contain significant contributions from material intrinsic to the particles. Before concentrating on the discussion on the CH_2/CH_3 ratio as measured in the stardust samples, it must be noted that two grains (35,21 and 35,26) show IR spectra almost totally free of oxygen, in particular in the 1700 cm^{-1} region where only two very weak peaks around 1730 cm^{-1} are observed. The position of these weak features corresponds to a C=O stretching in a ketone, a good signature of oxidized materials. Remembering that the intrinsic oscillator strength of this feature is at least ten times higher than the C=H one (D'Hendecourt and Allamandola 1986), we

can safely deduce that C=O is not present in these two grains at levels more than ~1% of C=H. This observation, together with the fact that Raman data clearly indicate only little thermal metamorphism of many of our samples, implies that at least some of the organic carbon in these grains has not suffered much from aerogel entry. Such a statement is difficult for the other studied grains because of the strong contribution of aerogel bands in this region. A similar effect has been noted in the hypervelocity capture of materials in aerogel, where materials in keystoned tracks were found to be oxidized at the entrance of the track while remaining in their initial oxidation state within the terminal grain. This effect was noted both for small Allende grains that were fired in aerogel blocks at similar velocities as the Stardust spacecraft's flyby encounter with Wild 2 or from aerogel collectors exposed outside the MIR station to the extraterrestrial population present on low Earth orbits (Borg et al. 2006; Grossemy et al. 2006). Although this oxidation was determined specifically from the state of iron present in the samples, a similar behavior might be expected for any material, mineral or organic, that reacts with the abundant oxygen of the aerogel during impact. However, the degree of heating decreases with depth in the track and the degree of oxidation should correspondingly decrease. In addition, it is clear that the impact process is a highly stochastic one and that fragile materials can often be protected during deceleration by surrounding materials. Thus, while it is clear that organic materials do survive hypervelocity impact into aerogel, it is reasonable to consider the possibility that some degree of oxidation could occur during the impact process, along the track, and decreasing at the end of it, just as recorded for the iron oxidation state in simulation experiments (Grossemy et al. 2006).

The CH_2/CH_3 Ratios in the Wild 2 Particles and Comparison with these Ratios in ISM and IDPs

The C=H stretching features seen in the Wild 2 samples can be compared to those seen in the spectra of organics in the diffuse ISM and in IDPs. The C=H stretching features of aliphatic hydrocarbons have been observed along many lines of sight in the diffuse ISM (Sandford et al. 1991; Pendleton et al. 1994; Whittet et al. 1997; Chiar et al. 2000; Dartois et al. 2004b). In Fig. 12b and c we compare a spectrum in the C=H stretching region of the galactic center SGR AW (ISO Archive), a line of sight that crosses a long path of diffuse matter in our galaxy with the spectra of Wild 2 particles. For the galactic center data, the CH_2/CH_3 ratio is close to 2.2, similar to that seen in the diffuse ISM along many lines of sight in our galaxy (Sandford et al. 1991; Pendleton et al. 1994) and in the diffuse ISM in the external Seyfert galaxies (Dartois et al. 2004a). The observed CH_2/CH_3 ratios are clearly considerably higher in the spectra obtained from the Wild 2 grains described in this work.

In contrast to what is observed in the diffuse ISM, the similarities between the CH_2/CH_3 ratios of IDPs and the Stardust particles are striking. The CH_2/CH_3 ratios for three of our Stardust particles is around 6 (Table 4); this compares to values ranging from 3.4 to 5.5 for IDPs (Matrajt et al. 2005). A similar comparison can also be made for the primitive meteorite Tagish Lake (Matrajt et al. 2004) where a ratio of 7.3 is found for the organic material, and particle 35,18 for which the CH_2/CH_3 ratio is 9.6 ± 2.5.

It must be finally noted that the situation in the diffuse ISM is quite different to that in dense molecular clouds, where the aliphatic features are not nearly as prominent (Allamandola et al. 1992; Brooke et al. 1996, 1999; Chiar et al. 1996) and the number of aliphatic C=H bonds is reduced by at least 55% with respect to the diffuse regions (Muñoz-Caro et al. 2001).

To identify the nature of the carrier of these features, various cosmic analog materials have been studied in the laboratory. This provides a critical means to assess the possible interstellar origin of the organic matter in the cometary material as sampled by Stardust.

The ~2950 cm^{-1} (3.4 μm) structure observed in absorption in many astrophysical objects (Pendleton et al. 1994; Pendleton and Allamandola 2002; Dartois et al. 2004b) has been studied at length using various laboratory simulations that are able to reproduce, with a high degree of accuracy, the observed lines, not only in the ~2950 cm^{-1} region but also at higher wavelengths. For instance, Pendleton and Allamandola (2002) have analyzed the spectrum of diffuse interstellar dust in the 1000–4000 cm^{-1} range and have compared it with the spectra of 13 cosmic analog materials. To constrain the applicability of the candidate materials, in addition to the profile of the ~2950 cm^{-1} region band, further evaluation criteria have been considered, i.e., the optical depth ratio of the C=H stretching feature to: a) the corresponding deformation modes, b) the O-H stretch band at 3333 cm^{-1}, and c) the carbonyl band at 1724 cm^{-1}. The main conclusion is that the organic refractory material in the diffuse interstellar medium is mainly hydrocarbon in nature, with the carbon distributed between the aliphatic and aromatic forms, and with little oxygen and nitrogen. This material is more similar to plasma processed pure hydrocarbon materials than to energetically processed ice residues. Mennella et al. (2002) and Dartois et al. (2004b) have shown that the best match to the features identified in the IR spectra of diffuse ISM organics, around 2950, 1380, and 1460 cm^{-1}, is obtained with hydrogenated amorphous carbon grains and organic matter with a kerogen-like structure, respectively.

On the basis of the results of laboratory simulations of grain processing in space, modeling of carbon dust evolution indicates that hydrogenation of carbon particles by H atoms may be the key mechanism determining the presence of the aliphatic band around 2950 cm^{-1} in the spectrum of diffuse interstellar dust (Mennella et al. 2002). In the diffuse interstellar medium, competition between C-H bond formation and its

destruction by UV photons determines a fast equilibrium (~10^4 yr) with respect to cloud lifetime (3×10^7 yr), suggesting that the bonds responsible for the observed absorption around 2950 cm^{-1} form in situ. When grains enter dense regions during their cycling between diffuse and dense medium, hydrogenation is no longer active, due to the presence of an ice mantle around particles and the activation energy of aliphatic C=H bonds (Mennella 2006). The breakdown of the equilibrium reached in diffuse regions determines a gradual dehydrogenation of carbon grains, which is driven by cosmic rays and the internal UV field and which can explain the absence of the band around 2950 cm^{-1} in the spectrum of dense cloud dust (Mennella et al. 2003). However, processing of ices in dense clouds may ultimately lead, upon warming, to the production of new aliphatic-containing materials (Bernstein et al. 1995).

Since the CH_2/CH_3 ratio is a tracer of the length or branching of the alkane chains in the organic matter, it is easy to deduce from these comparisons and with some confidence, that the organic matter in Stardust samples differs from diffuse interstellar matter; it has been reprocessed to some degree in the dense interstellar medium, in the protosolar nebula, and/or in the cometary parent body at a scale and with physical phenomena which remain to be specified in further studies. In particular, aliphatic chains in IDPs are longer (or less branched) than those in ISM spectra and altogether, the bands in IDPs and Stardust samples are less broad and more pronounced than those observed in the ISM. Organics in IDPs, like in Stardust particles, contain components that are less aromatic and more aliphatic than the kerogen in the ISM, thus less mature in the sense of Van Krevelen (Durand 1980). This result is highly surprising as carbon maturity (from aliphatics to aromatics) irreversibly goes down a thermodynamic ladder from less mature (aliphatic) to more mature (or graphitic) in the Van Krevelen diagram (Durand 1980). The organic carbon, observed in some of the Stardust grains, but also in other primitive samples like some IDPs, must have a different origin since it cannot simply derive from a thermal reprocessing. Another possibility is that this material could be the result of reprocessing of the initial molecular cloud phase organics within the primitive solar nebula where different physico-chemical conditions are encountered. Since this phase has remained unoxidized, as revealed by the almost complete absence of ketones and alcohols in the analyzed samples, we may assume that reactions in the solar nebula must have taken place in a rather reducing environment (H_2/CO) rather than an oxidizing one (H_2/CO_2). Further laboratory simulations are strongly needed to quantitatively investigate these processes, not only from a chemical point of view but also from a kinetic one (i.e., involving time scales in the nebula).

Clearly, the detection of aliphatic hydrocarbons in the diffuse interstellar medium, IDPs, and meteorites and not in dense molecular clouds poses an evolutionary problem. The presence of the aliphatic groups in the diffuse dust, in comets, IDPs, and meteorites may be deceptive and may not necessarily imply a direct evolutionary connection between the organics in the diffuse ISM (aliphatic component observed, CH_2/CH_3 ratio of 2.2), the organics in dense clouds where planetary systems formed (aliphatic component not observed) and organics in comets, IDPs, and meteorites (aliphatic component observed, but with a CH_2/CH_3 ratio higher than 5). However, although this evolutionary link is not established, various scenarios might be tested on the grounds of laboratory experiments where the input material may be synthetic amorphous carbon and its evolution might be followed by infrared spectroscopy within a reaction chamber in which the conditions prevailing in the primitive solar nebula may be somewhat reproduced.

CONCLUSIONS

Raman data, Infrared spectra, and associated FESEM/EDX were acquired from 16 particles collected from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. These data indicate that cometary grains are rich in various and complex organic compounds and show compositional and structural heterogeneities. These heterogeneities are detected even among particles coming from the same impact track, suggesting the original particle consisted of a mixture of different subgrains of various sizes and compositions, in accordance with the results obtained on most Wild 2 samples (Brownlee et al. 2006; Flynn et al. 2006; Hörz et al. 2006; McKeegan et al. 2006; Sandford et al. 2006; Zolensky et al. 2006).

While there is some evidence of the possible processing of the organics by the impact processes, the presence of a) heterogeneity, b) Raman band parameters consistent with highly "primitive" materials, and c) some materials with low degrees of oxidation, all suggest that some of the material survived collection relatively unscathed.

The Raman D and G bands indicate aromatic hydrocarbons are present, and occasionally aliphatics are seen. The IR data indicate that aliphatic materials are present and occasionally show features consistent with the presence of aromatics.

The D and G band parameters of the Stardust samples scatter across the entire meteoritic field and are best matched to IDPs. Micro-IR data are also most similar to those of IDPs. The CH_2/CH_3 ratios measured from the Stardust particles are higher than those observed for the diffuse ISM, but are similar to the ratios seen in IDPs.

Micro-IR spectroscopy suggests hydrated minerals may be present in two of the particles, one of which may also contain carbonates. The rarity of these mineral phases within Stardust samples in general suggests further investigations of these two particles using other analytical techniques would be extremely useful.

Acknowledgments–The work done by the LANDS team (Italy) was supported by the Università di Napoli "Parthenope," the Istituto Nazionale di Astrofisica and the MIUR program

PRIN/2005. The LANDS team thanks Assing s.p.a. personnel for technical assistance. The work at Institut d'Astrophysique Spatiale (Orsay, France) was supported by the French Space Agency CNES. The French team also wants to thank Giles Montagnac of ENS-Lyon for the help in handling the Raman analyses, Hugues Leroux of LSPES, Lille for his collaboration in the SEM-FEG/EDX analyses and Emmanuel Dartois for providing us the GC-SGRA data. SS is grateful for support from the Stardust Mission Project. The CIW team thanks NASA for its support of this work through the Sample Return Laboratory Instrument and Data Analysis and Stardust Participating Scientist programs. BW thanks the McDonnell Center for the Space Sciences at Washington University in St. Louis for support. We are grateful to the dedicated work of the Stardust Sample Curation Team. We acknowledge the review work done by the anonymous reviewer and by Mark Sephton.

Editorial Handling—Dr. Ian Lyon

REFERENCES

Alexander C. M. O'D., Russell S. S., Arden J. W., Ash R. D., Grady M. M., and Pillinger C. T. 1998. The origin of chondritic macromolecular organic matter: A carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics & Planetary Science* 33:603–622.

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.

Allamandola L. J., Sandford S. A., Tielens A. G. G. M., and Herbst T. M. 1992. Infrared spectroscopy of dense clouds in the C-H stretch region—Methanol and "diamonds." *The Astrophysical Journal* 399:134–146.

Anders E. 1989. Prebiotic organic matter from comets and asteroids. *Nature* 342:255–257.

Bajt S., Flynn G., Matrajt G., Sandford S., Snead C., and Westphal A. Forthcoming. Infrared spectroscopy of Wild 2 particle hypervelocity tracks in Stardust aerogel: Evidence for the presence of volatile organics in comet dust. *Meteoritics & Planetary Science*.

Baratta G. A., Arena M. M., Strazzulla G., Colangeli L., Mennella V., Palumbo P., and Bussoletti E. 1996. Raman spectroscopy of ion irradiated amorphous carbons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 116:195–199.

Baratta G. A. Mennella V., Brucato J. R., Colangeli L., Leto G., Palumbo M. E., and Strazzulla G. 2004. Raman spectroscopy of ion-irradiated interplanetary carbon dust analogues. *Journal of Raman Spectroscopy* 35:487–496.

Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., and Chang S. 1994. Infrared spectrum of matrix-isolated hexamethylenetetramine in Ar and H_2O at cryogenic temperatures. *Journal of Physical Chemistry* 98:12206–12210.

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* 454:327–344.

Bernstein M. P., Sandford S. A., and Allamandola L. J. 1997. The infrared spectra of nitriles and related compounds frozen in Ar and H_2O. *The Astrophysical Journal* 476:932–942.

Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., Gillette J. S., Clemett S. J., and Zare R. N. 1999. UV irradiation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ices: Production of alcohols, quinones, and ethers. *Science* 283:135–1138.

Bernstein M. P., Dworkin J. P., Sandford S. A., Cooper G. W., and Allamandola L. J. 2002. The formation of racemic amino acids by ultraviolet photolysis of interstellar ice analogs. *Nature* 416: 401–403.

Beyssac O., Goffé B., Petitet J.-P., Froigneux E., Moreau M., and Rouzaud J.-N. 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 59:2267–2276.

Bohren C. F. and Huffman D. R. 1983. *Absorption and scattering of light by small particles*. New York: Wiley Interscience.

Bockelée-Morvan D., Crovisier J., Mumma M., and Weaver H. 2004. The volatiles composition of comets. In *Comets II*, edited by Festou M., Keller H. U., and Weaver H. A. Tucson, Arizona: The University of Arizona Press. pp. 391–423.

Bonal L., Quirico E., Bourot-Denise M., and Montagnac G. 2006. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:1849–1863.

Borg J., Djouadi Z., Grossemy F., Eichert D., Martinez-Criado G., Westphal A. J., Deboffle D., Snead C. J., and Somogyi A. 2006. Synchrotron X-rays in-situ analyses of extraterrestrial grains trapped in aerogel. *Advance in Space Research* 38:2068–2074.

Bradley J. P. 2003. Interplanetary dust particles. In *Meteorites, comets, and planets*, edited by Davies A. M. Treatise on Geochemistry, vol. 1. Amsterdam: Elsevier. pp. 689–711.

Brooke T. Y., Sellgren K., and Geballe T. R. 1999. New 3 micron spectra of Young Stellar Objects with H_2O ice bands. *The Astrophysical Journal* 517:883–900.

Brooke T. Y., Sellgren K., and Smith R. G. 1996. A study of absorption features in the 3 micron spectra of molecular cloud sources with H_2O ice bands. *The Astrophysical Journal* 459:209–215.

Brownlee D. E., Joswiak D. J., Schlutter D. J., Pepin R. O., Bradley J. P., and Love S. G. 1995. Identification of individual cometary IDPs by thermally stepped He release (abstract). 26th Lunar and Planetary Science Conference. pp.183–184.

Brownlee D. E. 2003. Comets. In *Meteorites, comets, and planets*, edited by Davies A. M. Treatise on Geochemistry, vol. 1. Amsterdam: Elsevier. pp. 663–688.

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., Brucato J. R., Brucato H., Bullock E., Burchell M. J., Busemann H., Butterworth A., Chaussidon M., Cheuvront 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., Economou T. E., Fairey 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., Guan Y., Hagiya K., Harvey R., Heck P., Herzog G. F., Hoppe P., Hörz F., Huth J., Hutcheon I. D., Ishii H., Ito M., Jacob D., Jacobsen C., Jacobsen S., Joswiak D., Kearsley A. T., Keller L., Khodja H., Kilcoyne A. L. D., Kissel J., Krot A., Langenhorst F., Lanzirotti A., Le L., Leshin L., Leitner J., Lemelle L., Leroux H., Liu M.-C., Luening K., Lyon I., MacPherson G., Marcus M. A., Marhas K., Matrajt G., Meibom A., Mennella V., Messenger K., 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., 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., Taheri M., Taylor S., Teslich N., Tomeoka K., Tomioka N., Toppani A., Trigo-Rodríguez J. M., Troadec D., Tsuchiyama, A. Tuzolino 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. E. 2006. Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* 314:1711–1716.

Brucato J. R., Baratta G. A., and Strazzulla G. 2006a. An IR study of pure and ion irradiated frozen formamide. *Astronomy and Astrophysics* 455:395–399.

Brucato J. R., Strazzulla G., Baratta G. A., Rotundi A., and Colangeli L. 2006b. Cryogenic synthesis of molecules of astrobiological interest: Catalytic role of cosmic dust analogues. *Origin of Life and Evolution of Biosphere* 36:451–457.

Busemann H., Alexander C. M. O'D. and Nittler L. R. 2007. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by micro-Raman spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science* 42:1387–1416.

Cannia R., Strazzulla G., Compagnini G., and Baratta G. A. 1994. Vibrational spectroscopy of ion-irradiated pentacene. *Infrared Physics & Technology* 6:791–800.

Cataldo F., Baratta G. A., Ferrini G., and Strazzulla G. 2003. He^+ ion bombardment of C70 fullerene: An FT-IR and Raman study. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 11:191–199.

Chiar J. E., Adamson A. J., and Whittet D. C. B. 1996. Three micron hydrocarbon and methanol absorption in Taurus. *The Astrophysical Journal* 472:665–672.

Chiar J. E., Tielens A. G. G. M., Whittet D. C. B., Schutte W. A., Boogert A. C. A., Lutz D., van Dishoeck E. F., and Bernstein M. P. 2000. The composition and distribution of dust along the line of sight toward the Galactic Center. *The Astrophysical Journal* 537:749–762.

Chizmadia L. J. 2007. Reproduction of phyllosilicate textures in CM2 chondrites during experimental hydration of amorphous silicate smokes (abstract #1005). 38th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.

Chyba C. F. and Sagan C. 1997. Comets as a source of prebiotic organic molecules for the early Earth. In *Comets and the origin and evolution of life*, edited by Thomas P. J., Chyba C. F., and McKay C. P. New York: Springer-Verlag. pp. 147–174.

Cody G. Ade H., Alexander C. M. O'D, Araki T., Butterworth A., Fleckenstein H., Flynn G., Gilles M. K., Jacobsen C., Kilcoyne A. L. D., Messenger K., Sandford S. A., Tyliszczak T., Westphal A. J., Wirick S., and Yabuta H. 2008. Quantitative organic and light-element analysis of comet 81P/Wild 2 particles using C-, N-, and O-μ-XANES. *Meteoritics & Planetary Science* 43. This issue.

Compagnini G. and Baratta G. A. 1992. Polarized Raman spectroscopy in ion irradiated graphite. *Applied Physics Letters* 61:1796–1798.

Court R. W., Sephton M. A., Parnell J., and Gilmour I. 2006. The alteration of organic matter in response to ionising irradiation: Chemical trends and implications for extraterrestrial sample analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:1020–1039.

Court R. W., Sephton M. A., Parnell J., and Gilmour I. 2007. Raman spectroscopy of irradiated organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:2547–2568.

Crovisier J. 2004. The molecular complexity of comets. In *Astrobiology: Future perspectives*, edited by Ehrenfreud P., Irvine W., Owen T., Becker L., Blank J., Brucato J. R., Colangeli L., Derenne S., Dutrey A., Despois D., and Lazcano A. Dordrecht: Kluwer. pp. 179–199.

Dartois E., Marco O., Muñoz-Caro G. M., Brooks K., Deboffle D., and D'Hendecourt L. 2004a. Organic matter in Seyfert 2 nuclei: Comparison with our Galactic center lines of sight. *Astronomy and Astrophysics* 423:549–558.

Dartois E., Munoz-Caro G. M., Deboffle D., and D'Hendecourt L. 2004b. Diffuse interstellar medium organic polymers. Photoproduction of the 3.4, 6.85 and 7.25 micron features, *Astronomy and Astrophysics Letters* 423:L33–36.

Dartois E., Muñoz-Caro G. M., Deboffle D., Montagnac G., and D'Hendecourt L. 2005. Ultraviolet photoproduction of ISM dust. Laboratory characterization and astrophysical relevance. *Astronomy and Astrophysics* 432:895–908.

Djouadi Z., Matrajt G., Raynal P. I., Borg J., and D'Hendecourt L. 2003. FTIR and Raman analyses of the carbon in Tagish Lake meteorite (abstract #5075). *Meteoritics & Planetary Science* 38.

D'Hendecourt L. and Allamandola L. J. 1986. Time dependent chemistry in dense molecular clouds. III. Infrared band cross sections of molecules in the solid state at 10K. *Astronomy and Astrophysics Supplement Series* 64:453–467.

Durand B., ed. 1980. *Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Editions TECHNIP. 550 p.

Dworkin J. P., Deamer D. W., Sandford S. A., and Allamandola L. J. 2001. Self-assembling amphiphilic molecules: Synthesis in simulated interstellar/precometary ices. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 98:815–819.

Elman B. S., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Maby E. W., and Mazurek H. 1981. Raman scattering from ion-implanted graphite. *Physical Review B* 24:1027–1034.

Everall N. J. and Lumsdon J. 1991. The effect of laser-induced heating upon the vibrational Raman spectra of graphites and carbon fibres. *Carbon* 29:133–137.

Ferini G., Baratta G. A., and Palumbo M. E. 2004. A Raman study of ion-irradiated icy mixtures. *Astronomy and Astrophysics* 414:757–766.

Ferrari A. C. and Robertson J. 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61: 14,095–14,107.

Ferrari A. C. and Robertson J. 2001. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* 64:id.075414.

Ferrini G., Colangeli L., Mennella V., Palomba E., Palumbo P., Rotundi A., Westphal A. J., and Borg J. 2001. COMET-99 OAC Aerogel samples: preliminary FESEM-EDX analyses, *Proceedings of the CNES Symposium "International Scientific Cooperation onboard MIR,"* Lyon, France, 19–21 March 2001. p. 373.

Flynn G., Bleuet P., Borg J., Bradley J. P., Brenker F. E., Brennan S., Bridges J., Brownlee D. E., Bullock E. S., Burghammer M., Clark B. C., Dai Z. R., Daghlian C. P., Djouadi Z., Fakra S., Ferroir T., Floss C., Franchi I. A., Gainsforth Z., Gallien J. P., Gillet P., Grant P. G., Graham G. A., Green S. F., Grossemy F., Heck P. R., Herzog G. F., Hoppe P., Hörz F., Huth J., Ignatyev K., Ishii H. A., Janssens K., Joswiak D., Kearsley A. T., Khodja H., Lanzirotti A., Leitner J., Lemelle L., Leroux H., Luening K., MacPherson G. J., Marhas K. K., Marcus M. A., Matrajt G., Nakamura T., Nakamura-Messenger K., Nakano T., Newville M., Papanastassiou D. A., Pianetta P., Rao W., Riekel C., Rietmeijer F. J. M., Rost D., Schwandt C. S., See T. H., Sheffield-Parker J., Simionovici A., Sitnisky I., Snead C. J., Stadermann F. J., Stephan T., Stroud R. M., Susini J., Susuki Y., Sutton S. R., Taylor S., Teslich N., Troadec D., Tsou P.,

Tsuchiyama A., Uesigi K., Vekemans B., Vicenzi E. P., Vincze L., Westphal A. J., Wosniakiewicz P., Zinner E., and Zolensky M. E. 2006. Elemental compositions of comet 81P/Wild 2 samples collected by Stardust. *Science* 314:1731–1735.

Flynn G. J., Keller L. P., 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.

Fomenkova M. N. 1999. On the organic refractory component of cometary dust. *Space Science Reviews* 90:109–114.

Foster N. J., Burchell M. J., Creighton J. A., and Kearsley A. T. 2007. Does capture in aerogel change carbonaceous Raman D and G bands? (abstract #1647). 38th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.

Gil-Hutton R. 2002. Color diversity among Kuiper belt objects: The collisional resurfacing model revisited. *Planetary and Space Science* 50:57–62.

Grewing M., Praderie F., and Reinhard R., eds. 1987. *Exploration of Halley's comet*. Berlin Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer.

Grossemy F., Borg J., and Simionovici A. 2006. In-situ Fe-XANES study of grains trapped in aerogel: an analytical test for the interpretation of Stardust samples analyses. *Meteoritics & Planetary Science* 41:5276.

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.

Hollis J. M., Jewell P. R., Lovas F. J., Remijan A., and Møllendal H. 2004. green bank telescope detection of new interstellar aldehydes: Propenal and propanal. *The Astrophysical Journal* 610:L21–L24.

Hörz F., Bastien R., Borg J., Bradley J. P., Bridges J. C., Brownlee D. E., Burchell M. J., Chi M., Cintala M. J., Dai Z. R., Djouadi Z., Dominguez D., Economou T. E., Fairey S. A. J., Floss C., Franchi I. A., Graham G. A., Green S. F., Heck P., Hoppe P., Huth J., Ishii H., Kearsley A. T., Kissel J., Leitner J., Leroux H., Marhas K., Messenger K., Schwandt C. S., See T. H., Snead C., Stadermann F. J., Stephan I. T., Stroud R., Teslich N., Trigo-Rodríguez J. M., Tuzzolino A. J., Troadec D., Tsou P., Warren J., Westphal A., Wozniakiewicz P., Wright I., and Zinner E. 2006. Impact features on Stardust: Implications for comet 81P/Wild 2 dust. *Science* 314:1716–1719.

Hudgins D. M. and Sandford S. A. 1998a. Infrared spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbons 1. PAHs containing 2 to 4 rings. *Journal of Physical Chemistry* 102: 329–343.

Hudgins D. M. and Sandford S. A. 1998b. Infrared spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbons 2. PAHs containing 5 or more rings. *Journal of Physical Chemistry* 102: 344–352.

Hudgins D. M. and Sandford S. A. 1998c. Infrared spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbons 3. fluoranthene and the benzofluoranthenes. *Journal of Physical Chemistry B*: 353–360.

Irvine W. M., Schloerb F. P., Crovisier J., Fegley B., Jr., and Mumma M. J. 2000. Comets: A link between interstellar and nebular chemistry. In *Protostars and planets IV*, edited by Mannings V., Boss A., and Russell S. Tucson: The University of Arizona Press. pp. 1159–1200.

Joswiak D. J., Matrajt G., Brownlee D. E., Westphal A. J., and Snead C. J. 2007. A roedderite-bearing terminal particle from Stardust Track 56: Comparison with rare peralkaline chondrules in ordinary chondrites (abstract #1338). 38th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.

Keller and Messenger 2005. The nature and origin of interplanetary dust: High-temperature components. In *Chondrites and the protoplanetary disk*, edited by Krot A. N., Scott E. R. D., and Reipurth B. ASP Conference Series, vol. 341. pp. 657–667.

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., Bajt S., Baratta G. A., Borg J., Bradley J. P., Brownlee D. E., Brucato J. R., Burchell M. J., Busemann H., Colangeli L., D'Hendecourt L., Djouadi Z., Ferrini G., Flynn G., Franchi I. A., Fries M., Grady M.M., Gilles M. K., Graham A., Grossemy F., Kearsley A., Matrajt G., Nakamura-Messanger K., Mennella V., NittlerL. R., Palumbo M. E., Rotundi A., Sandford S.A., Snead C. J., Stadermann F. J., Steele A., Tsou P., Wooden D., and Zolensky M. 2006. Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* 314:1728–1731.

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.

Kuan Y., Charnley S. B., Huang H., Tseng W., and Kisiel Z. 2003. Interstellar glycine. *The Astrophysical Journal* 593:848–867.

Langhoff S. R., Bauschlicher Jr. C. W., Hudgins D. M., Sandford S. A., and Allamandola L. J. 1998. Infrared spectra of substituted polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A* 102:1632–1646.

Leroux H., Rietmeijer F. J. M., Velbel M. A., Brearley A. J., Jacob D., Langenhorst F., Bridges J. C., Zega T. J., Stroud R. M., Cordier P., Harvey R. P., Lee M., Gounelle M., and Zolensky M. E. 2008. A TEM study of thermally modified comet 81P/Wild 2 dust particles by interactions with the aerogel matrix during the Stardust capture process. *Meteoritics & Planetary Science* 43. This issue.

Lisse C. M., Van Cleve J., Adams A. C., A'Hearn M. F., Fernández Y. R., Farnham T. L., Armus L., Grillmair C. J., Ingalls J., Belton M. J. S., Groussin O., McFadden L. A., Meech K. J., Schultz P. H., Clark B. C., Feaga L. M., Sunshine J. M. 2006. Spitzer spectral observations of the deep impact ejecta. *Science* 313:635.

Matrajt G., Borg J., Raynal P. I., Djouadi Z., D'Hendecourt L., Flynn G., and Deboffle D. 2004. FTIR and Raman analyses of the Tagish Lake meteorite: Relationship with the aliphatic hydrocarbons observed in the diffuse interstellar medium. *Astronomy and Astrophysics* 416:983–990.

Matrajt G., Muñoz-Caro G. M., Dartois E., D'Hendecourt L., Deboffle D., and Borg J. 2005. FTIR analysis of the organics in IDPs: comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium. *Astronomy and Astrophysics* 433:979–995.

Matthews M. J., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., and Endo M. 1999. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Physical Review B* 59: R6585–R6588.

McKeegan K. D., Aléon J., Bradley J., Brownlee D., Busemann H., Butterworth A., Chaussidon M., Fallon S., Floss C., Gilmour J., Gounelle M., Graham G., Guan Y., Heck P. R., Hoppe P., Hutcheon I. D., Huth J., Ishii H., Ito M., Jacobsen S. B., Kearsley A., Leshin L. A., Liu M.-C., Lyon I., Marhas K., Marty B., Matrajt G., Meibom A., Messenger S., Mostefaoui S., Mukhopadhyay S., Nakamura-Messenger K., Nittler L., Palma R., Pepin R. O., Papanastassiou D. A., Robert F., Schlutter D., Snead C. J., Stadermann F. J., Stroud R., Tsou P., Westphal A., Young E. D., Ziegler K., Zimmermann L., and Zinner E. 2006. Isotopic compositions of cometary matter returned by Stardust. *Science* 314:1724–1727.

Mennella V. 2006. Activation energy of CH bond formation in carbon grains irradiated with hydrogen atoms. *The Astrophysical Journal* 647:L49–L52.

Mennella V., Baratta G. A., Esposito A., Ferrini G., and Pendleton Y. J. 2003. The effects of ion irradiation on the evolution of the carrier of the 3.4 micron interstellar absorption band. *The Astrophysical Journal* 587:727–738.

Mennella V., Brucato J. R., Colangeli L., and Palumbo P. 2002. CH bond formation in carbon grains by exposure to atomic hydrogen: The evolution of the carrier of the interstellar 3.4 micron band. *The Astrophysical Journal* 569:531–540.

Mikouchi T., Tachikawa O., Hagiya K., Ohsumi K., Suzuki Y., Uesugi K., Takeuchi A., and Zolensky M. E. 2007. Mineralogy and crystallography of comet 81P/Wild 2 particles (abstract #1946). 38th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.

Muñoz-Caro G. M., Ruiterkamp R., Schutte W. A., Greenberg J. M., and Mennella V. 2001. UV photodestruction of CH bonds and the evolution of the 3.4 mm feature carrier. I. The case of aliphatic and aromatic molecular species. *Astronomy and Astrophysics* 367: 347–354.

Muñoz-Caro G. M., Matrajt G., Dartois E., Nuevo M., D'Hendecourt L., Deboffle D., Montagnac G., Chauvin N., Boukari C., and Le Du D. 2006. Nature and evolution of the dominant carbonaceous matter in interplanetary dust particles: Effects of irradiation and identification with a type of amorphous carbon. *Astronomy and Astrophysics* 459:147–159.

Musumeci P., Calcagno L., Makhtari A., Baeri P., Compagnini G., and Pirri C. F. 2000. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 166:404–409.

Negri F., di Donato E., Tommasini M., Castiglioni C., and Zerbi G. 2004. Resonance Raman contribution to the D band of carbon materials: Modeling defects with quantum chemistry. *Journal of Chemical Physics* 120:11889–11900.

Nelson R. M., Rayman M. D., and Weaver H. A. 2004. The Deep Space 1 encounter with comet 19P/Borrelly. *Icarus* 167:1–3.

Neuhaeuser M., Hilgers H., Joeris P., White R., and Windeln J. 2000. Raman spectroscopy measurements of DC-magnetron sputtered carbon nitride_a-C:N/thin films for magnetic disk coatings. *Diamond and Related Materials* 9:1500–1505.

Oró J., Lazcano A., and Ehrenfreud P. 2006. Comets and the origin and evolution of life. In *Comets and the origin and evolution of life*, edited by Thomas P. J., Hicks R. D., Chyba C. F., and McKay C. P. Berlin-Heidelberg: Springer. pp. 1–28.

Palumbo M. E., Ferrini G., and Baratta G. A. 2004. Infrared and Raman spectroscopies of refractory residues left over after ion irradiation of nitrogen-bearing icy mixtures. *Advances in Space Research* 33:49–56.

Pasteris J. D. and Wopenka B. 1991. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canadian Mineralogist* 29:1–9.

Pasteris J. D. and Wopenka B. 2004. Necessary, but not sufficient: Raman identification of disordered carbon as a signature of ancient life. *Astrobiology* 3:727–738.

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* 437:683–696.

Pendleton Y. J. and Allamandola L. J. 2002. The organic refractory material in the diffuse interstellar medium: Mid-infrared spectroscopic constraints. *The Astrophysical Jjournal (Suppl. Ser.)* 138:75–98.

Quirico E., Raynal P.-I., and Buorot-Denise M. 2003. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 38:795–811.

Quirico E., Raynal P.-I., Borg J., and D'Hendecourt L. 2005. A micro-Raman survey of 10 IDPs and 6 carbonaceous chondrites. *Planetary and Space Science* 53:1443–1448.

Raynal P.-I. 2003. Étude en laboratoire de matière extraterrestre: implications pour la physico-chimie du Système Solaire primitif. Ph.D. Thesis. Université de Paris 6, Paris.

Raynal P. I., Quirico E., Borg J., Deboffle D., Dumas P., D'Hendecourt L., Bibring J.-P., and Langevin Y. 2000. Synchrotron infrared microscopy of micron-sized extraterrestrial grains. *Planetary and Space Science* 48:1329–1339.

Raynal P. I., Quirico E., Borg J., and D'Hendecourt L. 2001. Micro-Raman survey of the carbonaceous matter structure in stratospheric IDPs and carbonaceous chondrites (abstract #1341). 32nd Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.

Rietmeijer F. J. M. 2002. The earliest chemical dust evolution in the solar nebula. *Chemie der Erde* 62:1–45.

Rietmeijer F. J. M., Rotundi A., and Heymann D. 2004. C60 and giant fullerenes in soot condensed in vapors with variable C/H_2 ratio. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 12:659–680.

Rodgers S. D. and Charnley S. B. 2004. Physical processes and chemical reactions in cometary comae. In *Comets II*, edited by Festou M., Keller H. U., and Weaver H. A., Tucson, Arizona: The University of Arizona Press. pp. 505–522.

Rotundi A., Rietmeijer F. J. M., Colangeli L., Mennella V., Palumbo P., and Bussoletti E. 1998. Identification of carbon forms in soot materials of astrophysical interest. *Astronomy and Astrophysics* 329:1087–1096.

Rotundi A., Ferrini G., Baratta G. A., Palumbo M. E., Palomba E., and Colangeli L. 2007. Combined micro-infrared and micro-Raman measurements on stratospheric interplanetary dust particles. In *Dust in planetary systems*, edited by Krüger H. and Graps A. ESA Publication SP-643. pp. 149–153.

Saladino R., Crestini C., Ciciriello F., Costanzo G., Negri R., and Di Mauro E. 2004. A novel synthesis of biomolecular precursor. In *Astrobiology: Future perspectives*, edited by Ehrenfreud P., Irvine W., Owen T., Becker L., Blank J., Brucato J. R., Colangeli L., Derenne S., Dutrey A., Despois D., and Lazcano A. Dordrecht: Kluwer. pp. 393–413.

Saladino R., Crestini C., Neri V., Brucato J. R., Colangeli L., Ciciriello F., Di Mauro E., and Costanzo G. 2005. Synthesis-degradation of nucleic acids components by formamide and cosmic dust analogues. *ChemBioChem* 6:1368–1374.

Salisbury J. W., Walter L. S., Vergo N., and D'Aria D. M. 1991. *Infrared (2.1–25 μm) spectra of minerals*. John Hopkins University Press.

Sandford S. A., Allamandola, L. J., Tielens A. G. G. M., Sellgren K., Tapia M., and Pendleton Y. 1991. The interstellar C-H stretching band near 3.4 microns–Constraints on the composition of organic material in the diffuse interstellar medium. *The Astrophysical Journal* 371:607–620.

Sandford S. A., Aléon J., Alexander C. M. O'D., Araki T., Bajt S., Baratta G. A., Borg J., Bradley J. P., Brownlee D. E., Brucato J. R., Burchell M. J., Busemann H., Butterworth A., Clemett S. J., Cody G., Colangeli L., Cooper G., D'Hendecourt L., Djouadi Z., Dworkin J. P., Ferrini G., Fleckenstein H., Flynn G. J., Franchi I. A., Fries M., Gilles M. K., Glavin D. P., Gounelle M., Grossemy F., Jacobsen C., Keller L. P., Kilcoyne A. L. D., Leitner J., Matrajt G., Meiborn A., Mennelle V., Mostefaoui S., Nittler L.R., Palumbo M. E., Papanastassiou D. A., Robert F., Rotundi A., Snead C. J., Spencer M. K., Stadermann F. J., Steele A., Stephan T., Tsou P., Tyliszczak T., Westphal A. J., Wirick S., Wopenka B., Yabuta H., Zare R. N., and Zolensky M. E. 2006. Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* 314:1720–1724.

Schopf J. W., Kudryavtsev A. B., Agresti D. G., Czaja A. D., and Wdowiak T. J. 2005. Raman imagery: A new approach to assess the geochemical maturity and biogenicity of permineralized precambrian fossils. *Astrobiology* 5:333–371.

Sephton M. A., Pillinger C. T., and Gilmour I. 2001. Normal alkanes in meteorites: Molecular $\delta^{13}C$ values indicate an origin by terrestrial contamination. *Precambrian Research* 106:45–56.
Sephton M. A. 2002. Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural Product Reports* 19:292–311.
Stadermann F. J., Floss C., and Wopenka B. 2006. Circumstellar aluminum oxide and silicon carbide in interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:6168–6179.
Strazzulla G. and Baratta G. A. 1992. Carbonaceous material by ion irradiation in space. *Astronomy and Astrophysics* 266:434–438.
Strazzulla G. and Johnson R. E. 1991. Irradiation effects on comets and cometary debries. In *Comets in the post-Halley era*, edited by R. Newburn Jr., M. Neugebauer, and J. Rahe. Dordrecht: Kluwer Academic. pp. 243–275.
Strazzulla G., Baratta G. A., and Spinella F. 1995. Production and evolution of carbonaceous material by ion irradiation in space. *Advances in Space Research* 15:385–399.
Strazzulla G., Baratta G. A., Johnson R. E., and Donn B. 1991. Primordial comet mantle: Irradiation production of a stable, organic crust. *Icarus* 91:101–104.
Strazzulla G., Baratta G. A., and Palumbo M. E. 2001. Vibrational spectroscopy of ion-irradiated ices. *Spectrochimica Acta* 57:825–842.
Strazzulla G., Cooper J. F., Christian E. R., and Johnson R. E. 2003. Ion irradiation of TNOs: From the fluxes measured in space to the laboratory experiments. *Comptes Rendus Physique* 4:791–801.
Szczepanski J. and Vala, M. 1993. Infrared frequencies and intensities for astrophysically important polycyclic aromatic hydrocarbon cations. *The Astrophysical Journal* 414:646–655.
Tuinstra F. and Koenig J. 1970. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics* 53:1126–1130.
Westphal A. J., Snead C., Butterworth A., Graham G. A., Bradley J. P., Bajt S., Grant P. G., Bench G., Brennan S., and Pianetta P. 2004. Aerogel keystones: Extraction of complete hypervelocity impact events from aerogel collectors. *Meteoritics & Planetary Science* 39:1375–1386.
Whittet D. C. B., Boogert A. C. A., Gerakines P. A., Schutte W., Tielens A. G. G. M., de Graauw T., Prusti T., van Dishoeck E. F., Wesselius P. R., and Wright C. M. 1997. Infrared spectroscopy of dust in the diffuse interstellar medium toward Cygnus OB2 No. 12. *The Astrophysical Journal* 490:729–734.
Wirick S., Leroux H., Tomeoka K., Zolensky M., Flynn G. J., Tyliszczak T., Butterworth A., Tomioka N., Ohnishi I., Nakamura-Messenger K., Sandford S., Keller L., and Jacobsen C. 2007. Carbonates found in Stardust aerogel tracks (abstract #1946). 38th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
Wopenka B. 1988. Raman observations on individual interplanetary dust particles. *Earth and Planetary Science Letters* 88:221–231.
Zolensky M. E., Zega T. J., Yano H., Wirick S., Westphal A. J., Welsberg M. K., Weber I., Warren J. L., Velbel M. A., Tsuchiyama A., Tsou P., Toppani A., Tomioka N., Kazuchige T., Teslich N., Taheri M., Susini J., Stroud R., Stephan T., Staderman F. J., Snead C. J., Simon S. B., Simionovici A., See T. H., Robert F., Rietmeijer F. J., Rao W., Perronnet M. C., Nakamura-Messenger K., Nakamura T., Mostefaoui S., Mikouchi T., Melbom A., Matrajt G., Marcus M. A., Leroux H., Lemelle L., Le L., Lanzirotti A., Langenhorst F., Krot A. N., Keller L. P., Kearsley A.T., Joswiak D., Jacob D., Ishii H., Harvey R., Hagiya K., Grossman L., Grossman J. 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.

APPENDIX

Comparison of the Raman Data Between Laboratory Groups

Generated Spectra

Ten test spectra (Fig. A1) were generated to resemble spectra of relatively primitive (Tagish Lake-type) and more metamorphosed (Allende-type) meteoritic IOM (Busemann et al. 2007). See Fig. A1 for the parameter sets. The spectra consist of two pure Lorentzian peaks with a linear or a second order polynomial background. Random noise has been added to some of the spectra (1, 3, 5, 7, 9, and 10). The fitting results for the various Raman groups are given in the Table A1.

In detail, the four test spectra without noise were generally well fitted by all groups. The peak positions ω_D and ω_G are essentially recovered without deviations from the input peak positions (<0.1 Δcm^{-1} in almost all cases). The Tagish Lake-type spectra are slightly more difficult to fit than the Allende-type spectra, the latter having narrower peaks than the former. While all Γ_G values and the Γ_D values of the Allende-type spectra never deviate by more than 3.3 Δcm^{-1} from the input band widths, Γ_D of the Tagish Lake spectrum 4 is generally underestimated by all groups , by up to 17 Δcm^{-1}. The fitted D and G band parameters of the six test spectra with added noise exhibit some more variation than the noiseless spectra. The G band widths show generally small and often random deviations from the input values in the order <0.7 Δcm^{-1}. All fits systematically overestimate ω_G of spectrum 5 by 1.5–1.6 Δcm^{-1}. This is most likely due to a random effect of the added noise. A test sample with 500 spectra of type 5 and randomly added noise yielded a distribution of fitted $\omega_G = (1590.0 \pm 0.8)$ Δcm^{-1}. Hence, spectrum 5 is within 2σ of the average. More severe systematic variations from the input ω_D in all fits are obtained for spectrum 1 (overestimate by ~4–5 Δcm^{-1}) and spectrum 10 (underestimate by ~11–12 Δcm^{-1}). While spectrum 1 shows a flat background, spectrum 10, which has only small peaks, exhibits a steep linear background (Fig. A1). Random noise could be one reason for this deviation, because the fits of spectrum 9, which has a significant non-linear background, exhibit only deviations within 1.4 Δcm^{-1}. However, a steep background cannot be excluded to cause some of the observed deviations.

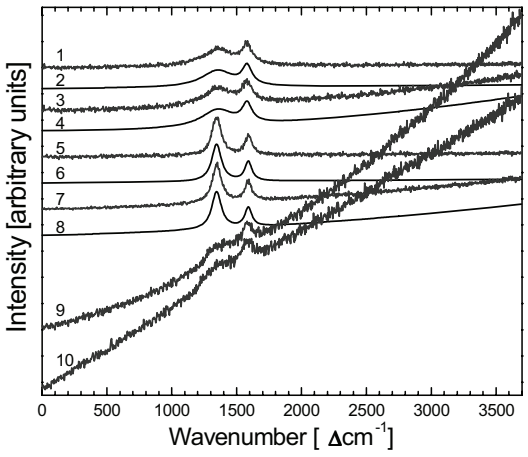
The most severe divergence from the input parameters is observed for Γ_D and Γ_G. All fits significantly underestimate Γ_D of the Tagish Lake-type spectra by an enormous 79–114 Δcm^{-1}. It is obvious that the steep second order polynomial background of spectrum 9 cannot be

accounted for with the procedures using a linear background approximation. A background correction using a spline instead of a linear background (LANDS) yields better, but still not perfect, results. However, fitting of spectrum 10 with a steep *linear* background also yields Γ_D values that are underestimated by in this case ~45–61 Δcm^{-1}. Comparing spectra 1, 3, 9, and 10 indicates that the extent of the underestimate (mean ~−7, −43, −105, and −3 Δcm^{-1}, respectively) is correlated with the increase of the background. Γ_G values are generally better fitted than the Γ_D values. The various fits agree well with each other, and yield both lower and higher values. Again, the largest variations are found for spectra 9 and 10 with the steepest backgrounds. However, spectrum 10 deviates on average by +17 Δcm^{-1} and spectrum 9 by −15 Δcm^{-1} from the input parameters.

Meteoritic Insoluble Organic Matter (IOM)

The IOM results are given in Table A2. Metamorphic trends are obvious, i.e., the most primitive sample, Cold Bokkeveld, shows the broadest peaks, while the less primitive Leoville and Allende IOM (Alexander et al. 1998; Busemann et al. 2007) exhibits smaller Γ_D and Γ_G values and their band positions are shifted relative to those of Cold Bokkeveld to smaller (ω_D) and slightly larger wave numbers (ω_G), respectively. Those trends are observed in all laboratories and in qualitative agreement with those observed for organic matter in terrestrial and extraterrestrial samples (Beyssac et al. 2003; Djouadi et al. 2003; Quirico et al. 2003; Raynal 2003; Matrajt et al. 2004; Bonal et al. 2006; Busemann et al. 2007).

Relative to the large differences between the samples, the analyses in all five laboratories yield comparable results for Γ_D and Γ_G and ω_G, implying that artifacts due to the experimental setup, e.g., due to laser-induced heating, can be excluded for meteoritic IOM. Note that this does not necessarily imply that the, possibly more fragile, Stardust cometary organics are not affected by laser-induced heating. The results for the D-band position, however, show some discrepancies between various laboratories, that to a certain extent have to be expected because of the different excitation wavelengths of the instruments used. D band positions in various carbonaceous materials are known to be dispersive, i.e., they vary with the exiting photon energy (e.g., Matthews et al. 1999; Ferrari and Robertson, 2001; Negri et al. 2004). Thus, lower D-band positions have to be expected for instruments that used 532 nm excitation rather than 514 nm excitation. Depending on the degree of ordering, amorphization and H content, the D-band positions for various analyzed amorphous carbonaceous materials are reported to down-shift ~5–8 Δcm^{-1} for 532 nm excitation versus 514 nm excitation (Ferrari and Robertson 2001). The first tests on the actual carbonaceous material of meteoritic IOM with 632 nm and 514.5 nm excitation, respectively (at Open University), confirm that meteoritic IOM exhibits dispersion not only in the D-band, but to a lesser degree also in the G-band (see Table A2).



Spectral Parameters (cm^{-1})

	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G
1	300	1353	90	1580
2	300	1353	90	1580
3	300	1353	90	1580
4	300	1353	90	1580
5	90	1345	65	1590
6	90	1345	65	1590
7	90	1345	65	1590
8	90	1345	65	1590
9	300	1353	90	1580
10	300	1353	90	1580

Fig. A1. Test spectra generated with Raman D and G band parameters typical for primitive (Tagish Lake) and metamorphosed (Allende) meteoritic IOM, consisting of two Lorentzian bands, linear or second order polynomial background, and random noise (noise added to spectra 1, 3, 5, 7, 9, and 10 only).

Table A1. Fitting results (first four rows, D and G band widths Γ and center positions ω) and deviations from input parameters for artificial spectra (given in bold in table header) resembling the spectra of IOM from Allende and Tagish Lake including two Lorentzian peaks for D and G bands and a linear or second order polynomial background. Random noise added to some spectra.

	1 Tagish Lake, linear, noise				2 Tagish Lake, linear				3 Tagish Lake, polynomial, noise				4 Tagish Lake, polynomial				5 Allende, linear, noise			
	300.0	1353.0	90.0	1580.0	300.0	1353.0	90.0	1580.0	300.0	1353.0	90.0	1580.0	300.0	1353.0	90.0	1580.0	90.0	1345.0	65.0	1590.0
Team[a]	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G
OU	293.2	1357.9	89.4	1580.1	300.0	1353.0	90.0	1580.0	255.1	1355.0	94.2	1579.9	282.7	1352.9	86.7	1579.4	87.1	1345.1	66.5	1591.6
LANDS	283.8	1358.2	87.0	1579.6	296.5	1353.3	91.0	1580.0	254.8	1355.2	94.8	1580.0	292.2	1353.2	89.9	1579.9	87.3	1345.1	66.3	1591.6
IAS	293.7	1357.9	89.3	1580.1	298.1	1353.1	90.6	1580.0	264.1	1354.6	92.2	1580.0	284.7	1353.4	88.7	1579.7	87.4	1345.1	65.3	1591.5
CIW	299.0	1357.6	90.3	1580.3	300.0	1353.0	90.0	1580.0	258.1	1355.4	94.2	1580.2	285.3	1353.0	87.3	1579.5	86.1	1345.3	67.2	1591.6
WU	293.3	1357.9	89.4	1580.1	300.0	1353.0	90.2	1580.0	255.4	1354.9	94.5	1579.9	282.7	1352.9	87.0	1579.4	87.2	1345.1	66.6	1591.6
OU	−6.8	4.9	−0.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	−44.9	2.0	4.2	−0.1	−17.3	−0.1	−3.3	−0.6	−2.9	0.1	1.5	1.6
LANDS	−16.2	5.2	−3.0	−0.4	−3.5	0.3	1.0	0.0	−45.2	2.2	4.8	0.0	−7.8	0.2	−0.1	−0.1	−2.7	0.1	1.3	1.6
IAS	−6.3	4.9	−0.7	0.1	−1.9	0.1	0.6	0.0	−35.9	1.5	2.2	0.0	−15.3	0.4	−1.3	−0.3	−2.6	0.0	0.3	1.5
CIW	−1.0	4.6	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	−41.9	2.4	4.2	0.2	−14.7	0.0	−2.7	−0.5	−3.9	0.3	2.2	1.6
WU	−6.7	4.9	−0.6	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	−44.6	1.9	4.5	−0.1	−17.3	−0.1	−3.0	−0.6	−2.8	0.1	1.6	1.6
	6 Allende, linear				7 Allende, polynomial, noise				8 Allende, polynomial				9 Tagish Lake, polynomial, noise				10 Tagish Lake, linear, noise			
	90.0	1345.0	65.0	1590.0	90.0	1345.0	65.0	1590.0	90.0	1345.0	65.0	1590.0	300.0	1353.0	90.0	1580.0	300.0	1353.0	90.0	1580.0
	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G
OU	90.0	1345.0	65.0	1590.0	85.4	1346.8	60.6	1589.6	88.2	1345.0	62.2	1590.0	186.8	1351.6	68.8	1579.6	245.2	1341.8	107.9	1580.5
LANDS	90.1	1345.0	64.4	1590.0	86.2	1346.7	58.4	1589.4	89.3	1345.0	64.1	1590.0	220.9	1351.9	84.3	1581.5	254.7	1340.9	106.4	1580.7
IAS	90.0	1345.0	65.0	1590.0	85.6	1346.9	62.3	1589.7	88.4	1345.0	63.4	1590.0	190.7	1353.4	79.0	1580.5	250.3	1341.4	104.3	1580.3
CIW	90.0	1345.0	65.0	1590.0	85.8	1346.8	61.7	1589.7	88.0	1345.0	62.5	1590.0	192.4	1352.4	73.9	1580.1	239.1	1342.0	108.6	1580.3
WU	90.1	1345.0	65.2	1590.0	85.6	1346.8	60.8	1589.6	88.3	1345.0	62.4	1590.0	186.0	1351.7	69.1	1579.6	244.4	1341.7	108.2	1580.5
OU	0.0	0.0	0.0	0.0	−4.6	1.8	−4.4	−0.4	−1.8	0.0	−2.8	0.0	−113.2	−1.4	−21.2	−0.5	−54.8	−11.3	17.9	0.5
LANDS	0.1	0.0	−0.6	0.0	−3.8	1.7	−6.6	−0.6	−0.7	0.0	−0.9	0.0	−79.1	−1.1	−5.7	1.5	−45.3	−12.1	16.4	0.7
IAS	0.0	0.0	0.0	0.0	−4.4	1.9	−2.7	−0.3	−1.6	0.0	−1.6	0.0	−109.3	0.4	−11.0	0.5	−49.7	−11.6	14.3	0.3
CIW	0.0	0.0	0.0	0.0	−4.2	1.8	−3.3	−0.3	−2.0	0.0	−2.5	0.0	−107.6	−0.6	−16.1	0.1	−60.9	−11.0	18.6	0.3
WU	0.1	0.0	0.2	0.0	−4.4	1.8	−4.2	−0.4	−1.7	0.0	−2.6	0.0	−114.0	−1.3	−20.9	−0.4	−55.6	−11.3	18.2	0.5

[a]See title of Table 1 for acronyms of the teams.
All values in cm^{-1}.

Table A2. Raman parameter sets (first six rows) for meteoritic insoluble matter (IOM) from primitive carbonaceous chondrites that experienced distinct thermal metamorphism. The next five rows show the deviations from the mean values, assuming that the standard errors of the means give realistic estimates of the deviation from the true values.

	Cold Bokkeveld				Leoville				Allende			
Team[a]	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G	Γ_D	ω_D	Γ_G	ω_G
OU (514 nm)	298.3 ± 19.0	1360.4 ± 2.4	97.5 ± 9.9	1591.6 ± 1.1	169.6 ± 4.7	1350.5 ± 1.0	73.8 ± 2.3	1596.4 ± 1.0	67.1 ± 1.6	1347.5 ± 0.6	61.1 ± 2.1	1596.1 ± 0.6
OU (632 nm)	224.9 ± 11.6	1338.8 ± 6.5	110.7 ± 9.2	1588.2 ± 1.5	185.5 ± 22.4	1324.5 ± 2.0	95.2 ± 10.8	1593.4 ± 2.4				
LANDS (514 nm)	283.4 ± 3.4	1359.4 ± 0.7	92.2 ± 1.0	1592.5 ± 0.3	207.1 ± 3.4	1349.3 ± 0.8	81.1 ± 1.5	1593.9 ± 0.4	71.9 ± 1.1	1348.3 ± 0.3	60.8 ± 1.4	1596.0 ± 0.4
CIW (532 nm)	295.9 ± 29.2	1354.5 ± 6.1	87.2 ± 9.0	1593.0 ± 3.0	210.8 ± 10.3	1342.5 ± 2.2	76.0 ± 3.8	1591.3 ± 2.4	78.6 ± 5.8	1343.1 ± 1.8	66.1 ± 4.2	1591.8 ± 3.8
IAS (514 nm)	267.9 ± 9.9	1364.6 ± 4.3	88.5 ± 1.1	1592.2 ± 2.8	210.7 ± 10.0	1351.2 ± 1.0	80.1 ± 4.1	1591.2 ± 3.5	81.4 ± 6.9	1347.9 ± 1.5	65.4 ± 3.7	1592.7 ± 4.0
WU (532 nm)	254.5 ± 0.9	1361.1 ± 0.2	91.2 ± 0.4	1590.9 ± 0.1	185.5 ± 0.7	1347.2 ± 0.2	78.5 ± 0.4	1591.5 ± 0.1	75.6 ± 0.3	1343.3 ± 0.1	62.8 ± 0.4	1594.1 ± 0.1
Deviation from mean[b]												
OU	18.3 ± 20.5	0.4 ± 2.8	6.2 ± 10.0	–0.4 ± 1.2	–27.2 ± 8.9	2.4 ± 1.7	–4.1 ± 2.6	3.5 ± 1.4	–7.8 ± 2.8	1.5 ± 1.2	–2.1 ± 2.3	2.0 ± 1.0
LANDS	3.4 ± 8.3	–0.6 ± 1.7	0.9 ± 1.9	0.4 ± 0.4	10.4 ± 8.3	1.1 ± 1.6	3.2 ± 1.9	1.0 ± 1.0	–3.0 ± 2.5	2.2 ± 1.1	–2.4 ± 1.7	1.8 ± 0.9
IAS	–12.1 ± 12.5	4.6 ± 4.6	–2.8 ± 2.0	0.2 ± 2.8	13.9 ± 12.5	3.1 ± 1.7	2.2 ± 4.3	–1.7 ± 3.6	6.5 ± 7.3	1.9 ± 1.8	2.2 ± 3.8	–1.4 ± 4.1
CIW	15.9 ± 30.2	–5.5 ± 6.3	–4.1 ± 9.1	1.0 ± 3.0	14.1 ± 12.8	–5.6 ± 2.6	–1.9 ± 4.0	–1.5 ± 2.6	3.6 ± 6.2	–2.9 ± 2.1	2.9 ± 4.3	–2.3 ± 3.8
WU	–25.5 ± 7.7	1.1 ± 1.5	–0.1 ± 1.7	–1.1 ± 0.4	–11.3 ± 7.6	–0.9 ± 1.4	0.6 ± 1.3	–1.4 ± 0.9	0.7 ± 2.3	–2.7 ± 1.1	–0.4 ± 1.1	0.0 ± 0.8
Standard deviation												
	19	4	4	1	18	3	3	2	6	3	2	2

[a]See title of Table 1 for acronyms of the teams.
[b]OU 632 nm measurements excluded.

All values in cm^{-1}.

LANDS = uncertainty from fitting of average spectra of 10, 7, 4 measurements for Cold Bokkeveld, Leoville, Allende, respectively.

IAS = uncertainty from fitting of average of 4, 6, 4 measurements for Cold Bokkeveld, Leoville, Allende, respectively.

CIW = uncertainty standard deviation of mean of 1132, 2731, 1831 measurements for Cold Bokkeveld, Leoville and Allende, respectively.

WU = uncertainty from fitting of 5 spectra for each meteorite.

Grossemy et al., 2007

"In-situ Fe-XANES of extraterrestrial grains trapped in aerogel collectors : An analytical test for the interpretation of Stardust samples analyses."

Article publié dans *Planetary and Space Science*

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Planetary and Space Science 55 (2007) 966–973
Planetary and Space Science
www.elsevier.com/locate/pss

In-situ Fe XANES of extraterrestrial grains trapped in aerogel collectors: An analytical test for the interpretation of Stardust samples analyses

F. Grossemy[a,*], J. Borg[a], Z. Djouadi[a], A. Simionovici[b], L. Lemelle[b], D. Eichert[c], D. Deboffle[a], A.J. Westphal[d], C.J. Snead[d]

[a]*Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS), CNRS, Univ. Paris-Sud, UMR8617, Orsay Cedex F 91405, France*
[b]*Laboratoire des Sciences de la Terre (LST), UMR CNRS 5570, ENS Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon, France.*
[c]*ESRF, X-ray micro spectroscopy beamline ID21, BP220, 38043 Grenoble Cedex, France*
[d]*Space Science Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA*

Received 14 July 2006; received in revised form 13 November 2006; accepted 13 November 2006
Available online 12 January 2007

Abstract

On 15 January 2006, the NASA Stardust Capsule Sample Return came back to Earth with its load of cometary and contemporary interstellar grains trapped in aerogel collectors. These cometary grains are the first samples of known parent body and their study in the laboratory will give new clues on the nature of the cometary materials. Using Synchrotron X-ray Microscopy (SXRM), some analogues of Stardust's samples were analysed. The aim was to develop an analytical protocol and to study the effects of the slowing down of hypervelocity particles into aerogel on the physical and chemical properties of the collected grains. Our samples originate either from the NASA Orbital Debris Collection Experiment (ODCE) deployed outside the MIR station, or from light gas gun shots of Allende meteorite grains into aerogel at velocities of 6 km/s. They consist of grains trapped in pieces of aerogel, a few hundreds of microns large. Using synchrotron X-ray microbeam, micro-fluorescence mappings and X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra were performed, bringing information on elemental analysis, repartition and speciation of Fe in our samples. In particular, the XANES studies obtained at the iron K-edge show that iron is present in different oxidation states in the samples, rather in a ferric form at the track entrance while rather in a ferrous form at the end of the track as well as in the final grain. The tests performed on the Allende meteorite dust grains for which the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio is a priori known, tend to show that the final particle presents the same oxidation state as the initial incident one, a very encouraging clue for the validity of the future interpretation of Stardust samples analyses.
© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Aerogel; Stardust; Keystone; XANES; Micro-fluorescence

1. Introduction

Made of ice and dust, comets are "icy dirtballs" that formed in the early times of the solar nebula, some 4.6 billion years ago. Two reservoirs of comets exist in the Solar System, the Oort Cloud and the Kuiper Belt. The current comets formation models indicate that the Oort Cloud, a 50 000 A.U. radius shell, is composed of comets formed at 20–30 A.U. from the Sun that were ejected in the outer part of the Solar System by gravitational perturbations of the giant planets. The Kuiper Belt reservoir, placed between 30 and 100 A.U. from the Sun, contains objects that never left their region of formation and stayed in quite cold areas. As comets remained in the outer parts of our Solar System they presumably survive as unique witnesses of the chemical composition and the physical conditions in the solar nebula and its early evolution. In spite of their great astrophysical interest, comets are still not well known, essentially because they spend most of their time in the outer part of the Solar System. In the perspective of a better understanding of the conditions prevailing in the

*Corresponding author. Tel.: +33 1 69 85 86 83; fax: +33 1 69 85 86 75.
E-mail address: faustine.grossemy@ias.u-psud.fr (F. Grossemy).

0032-0633/$ - see front matter © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.pss.2006.11.004

early nebula and the composition and the evolution of the protosolar cloud, the mineralogical composition of comets is a key question.

In the past 20 years, various methods were used to expand the information on the chemical nature of cometary materials. Astronomical observations (ISO, Hubble and now Spitzer), space explorations (e.g. comet 1P/Halley, visited in 1986 by Vega and Giotto) and analyses in the laboratory of extraterrestrial grains of cometary origin, were performed. Cometary material is available for analyses in the laboratory as part of the interplanetary dust particles (IDPs) collected by NASA in the stratosphere (e.g. Brownlee, 1985). Particles are also collected in Low Earth Orbits (LEOs), either during the crossing of the Earth by meteor streams (COMET experiments (Collecte en Orbite de Matière Extraterrestre) (Borg et al., 1993)) or long-term collections of one year or more (e.g. Hörz et al., 2000). The problem with all these collections is that no direct relationship can be asserted between a given grain in the laboratory and its parent body. Nevertheless, analysis in the laboratory is certainly the method able to give the most complete characterization of the cometary material. Indeed high-resolution instruments and many different analytical tools can be used, down to the micron and sub-micron scales, combined with very high chemical sensitivity (below ppm). More than 2000 IDPs and many LEO grains were analysed and we are now able to assume the "primitiveness" of a grain through specific properties (texture, elementary abundances compared to the chondritic ones, absence or presence of hydrated phases, mineral phases present …).

Infra-red observations (e.g. Crovisier et al., 1997) have shown that comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) contains silicates in both amorphous and crystalline forms (about 30–50% crystalline) (Wooden et al., 1999, 2004; Harker et al., 2002). How materials that formed at both low and high temperature are incorporated in comets is not yet fully understood. Crystalline silicates, formed at high temperatures, are found in IDPs, sometimes mixed with amorphous silicates, and in chondritic meteorites formed in the inner hot solar nebula. They are also detected in several astronomical environments like debris discs around young main sequence stars (e.g. β-Pictoris (Knacke et al., 1993)) or discs around Herbig Ae/Be stars (Malfait et al., 1998; Bouwman et al., 2001). These disks surround 2–20 solar masses stars and are believed to be similar to the primitive nebula that formed our Solar System. However there is no evidence for the presence of crystalline silicates neither in the diffuse interstellar medium (Kemper et al., 2004) nor in protostars prior to any protoplanetary disk formation (Demyk et al., 1999; Hanner et al., 1998). This suggests that cometary crystalline silicates were produced during or after the collapse of the protosolar cloud. The most likely scenario for the presence of crystalline silicates in comets is thermal annealing of amorphous precursors in the inner region of the solar nebula followed by a migration toward the region of formation of comets (Nuth, 2001; Shu et al., 1996; Bockelée-Morvan et al., 2002). Crucial points of upcoming mineralogical analyses of Stardust's samples are to determine how crystalline the material is in the comet 81P/Wild 2 and to estimate the amount and composition of interstellar material that survived solar nebula processes. How the complexity of the mineral compositions that may be detected in further analyses may reflect the episodes truly encountered by this material in the solar nebula prior to planet formation is also to be determined.

The return of NASA's Stardust mission samples is an event in cometary studies. Indeed on 15 January 2006 cometary grains from comet Wild 2 were brought back to Earth. For the first time, grains of certain cometary origin are stored in our collections. Wild 2 is a short-period comet that did not pass close to the Earth until 1974, when its orbit was gravitationally perturbed by Jupiter. Since Wild 2 passed near the Sun only five times, the relative pristine conditions of its dust and gases are expected to be preserved. As it is believed to originate in the Kuiper Belt, analysis of its dust is a possible way to study dust evolution in the Kuiper Belt. On 2 January 2004, the Stardust spacecraft flew through the coma of comet Wild 2, at a relative velocity of 6.12 km/s, capturing dust particles in its aerogel collectors (Brownlee et al., 2004). Aerogel is a water clear, high-purity silica glass-like material whose density can go down to $0.005\,g\,cm^{-3}$ and that was used as a successful collector of grains in space since September 1992 (Tsou et al., 1993). The Stardust aerogel has a density gradient between its top and bottom, in order to facilitate the capture of grains as undamaged as possible (Tsou et al., 2003). From the measurements with the Dust Flux Monitor Instrument on board the spacecraft and active during the comet fly-by, it was estimated that 2800 ± 500 particles of 15 μm or larger impacted the aerogel collectors (Tuzzolino et al., 2004). The actual number of collected particles ($>15\,\mu m$) is rather 200–250. Stardust also captured interstellar dust on the rear side of the aerogel collectors system during its journey to the comet and contemporary interstellar grains are for the first time available for analyses in the laboratory.

To study Stardust grains trapped in aerogel, and particularly the smaller size fraction ($<4\,\mu m$) that cannot be extracted, non-destructive *in-situ* techniques are required. Among the techniques to be used, those based on the use of synchrotron X-ray microscopy (SXRM) are favoured for numerous reasons. At incident energies of a few keV, the aerogel is transparent to the beam that can be focused on the absorbing grain. The lateral resolution can reach values lower than 1 μm on beamline ID21 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France), allowing chemical mapping of grains a few microns large. With the third generation machines, microbeams of high fluxes can be obtained lowering the integration times required for reasonable counting. *In-situ* analyses by synchrotron techniques were first performed by Flynn et al. (1996) with Allende meteorite grains shot in aerogel, allowing the determination of the chemical and

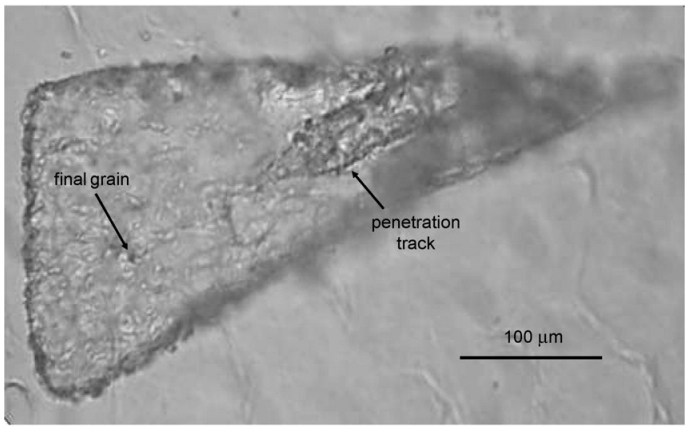


Fig. 1. Optical view of keystone LC01B2. The penetration track, with a substantial amount of the incident grain in it, is clearly identified as well as the final grain, less than 5 µm in size.

mineralogical characterization of the captured particles. Techniques were then developed on various low-density targets including aerogel and polymer foams (Flynn et al., 2000, 2001; Borg et al., 2002, 2004a, b, 2006). Improvements of microsynchrotron X-ray fluorescence (µ-SXRF) coupled to diffraction and X-ray absorption near-edge structure (XANES) studies now allow establishing the mineralogical composition of confined micrometre grains with a 1 µm spatial resolution (Simionovici et al., 2000; Golosio et al., 2003; Lemelle et al., 2004). *In-situ* mineralogical analyses of particles trapped in aerogel were significantly facilitated with the development carried out by Westphal et al. (2002, 2004). Their technique consists in extracting pieces of aerogel, called "keystones" (Fig. 1), containing both the grain and its penetration track, from the collectors. This technique is now applied to the Stardust samples.

A preliminary step to the mineralogical description of the Stardust cometary grains is to better understand the integrity of the dust grains following their impact in the aerogel. Models of slowing down of hypervelocity particles in low density capture media did very little progress since the approach of Anderson and Ahrens (1994) for grains trapped in polymer foams. The most recent model of Dominguez et al. (2004) proposes a quantitative model of compaction driven impact cratering in porous solids. It encounters difficulties to account realistically for the different slowing down mechanisms of the incident particles. In this paper, we present the results of an experiment carried out to go a step further in these investigations by studying by X-ray absorption spectroscopy (XAS) techniques the mineralogical effects due to the slowing down of hypervelocity particles into aerogel. The samples studied here originate either from the NASA Orbital Debris Collection Experiment (ODCE) (Hörz et al., 2000) exposed outside the MIR station for 18 months from 1997 to 1998, or from light gas gun shots in Stardust's aerogel of grains from the Allende meteorite, a CV3 carbonaceous chondrite. Micro-fluorescence mappings and XANES spectra at the iron K-edge were performed on four keystones using the X-ray microscopy beamline ID21 at the ESRF. After a presentation of the technical development of the experiment, we will describe both the data collection and processing and then give our first results. Emphasis is drawn on the interest of this study for Stardust samples analyses as it shows that identifying the oxidation state of iron is essential to better understand the degree of physical and chemical integrity of the dust grains following their impact in the aerogel. This understanding will be a key for the validation of Stardust analyses interpretations as well as a justification of the proposed collection method that may be used again in a near future, for instance outside the International Space Station.

2. Experiment description

2.1. Experimental setup

At the ESRF, the ID21 beamline provides variable energy, microsized X-ray beams, with a flux of up to 10^9 ph/s at the edge of iron. The Scanning X-ray Microscope (SXM) at ID21, designed to offer a relatively wide spectral range from 2 to 7.5 keV, uses Fresnel zone plates as focusing optics to generate an X-ray probe less than 1 µm in size. The sample is scanned using a combination of piezo and mechanical stages giving a total area of $10 \times 10\,mm^2$, $100 \times 100\,\mu m^2$ only using the piezo stage. The beam intensity is precisely measured before (I_0) and after the sample (I) by two silicon (Si) photodiodes, one in fluorescence, the other in transmission mode. A high purity germanium energy-dispersive detector (Princeton Gamma-Tech) mounted in the horizontal plane at 90° to the beam was used to collect the fluorescence photons emitted by the

sample after irradiation by the beam. This geometry minimizes the contribution of the Compton and Rayleigh scatterings. Provided the sample is thin enough, a Si-photodiode mounted "downstream" of the sample can additionally detect the transmitted signal. A Si(2 2 0) double-crystal monochromator, providing an energy resolution of 0.25 eV, was used in our experiment. A high-purity iron reference foil (>99.99% purity, first inflection point of the Fe K-edge at 7112 eV) was used to calibrate the energy of the monochromator.

2.2. Description of the samples

To increase the efficiency for any light element that may be present in our samples, as stated in the next paragraph, the samples needed preliminary preparation in order to be under vacuum during the analyses. Each keystone was prepared at the Space Sciences Laboratory (Berkeley) and was held by a microforklift removed in order to place the keystone between two thin ultralene films. During this experiment four keystones were analysed. Three of them (LC01B2, 2D0401 (Fig. 2) and 2D0403) originate from the ODCE for which an uniform aerogel at some 0.02 g cm^{-3} was used. More precisely, they are all secondary impacts originating from a primary impact of a meteoritic grain on the spacecraft (Hörz et al., 2000) and their impact velocity is not known. Furthermore 2D0401 is a keystone cut along the penetration track of the incident grain and grains that may be deposited along the track are in the open air. The remaining sample (8JUN05B) contains an Allende meteorite grain shot with a light gas gun into the same aerogel as Stardust's cometary collectors at the same velocity as during the encounter of the Stardust spacecraft with Wild-2's coma (6 km/s). As explained previously, the Stardust cometary aerogel is characterized by a gradient of density, in order to favour a non-destructive collection, varying from 0.005 to 0.05 g cm^{-3} from the front surface to the rear of the block, 3 cm thick.

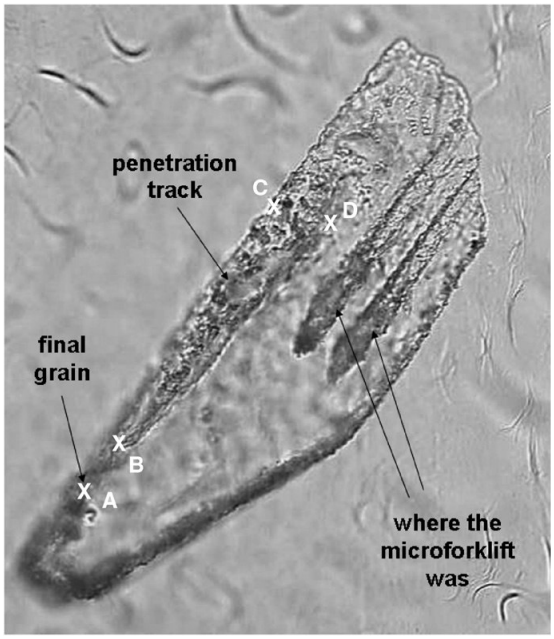


Fig. 2. Optical view of keystone 2D0401. Points A–D correspond to the points on Fig. 4.

3. Data collection and processing

Micro-fluorescence mappings were acquired using an incident energy of 7.2 keV, adapted to the excitation of the K-lines of elements lower than $Z = 26$ (Fe). In order to reduce the air path between the sample and the detector and to improve the efficiency for low Z elements, the chamber was put under vacuum. This allowed the detection of elements down to $Z = 12$ (Mg). For each sample, the pre-alignment was ensured by using the light microscope located inside the X-ray microscope chamber. We first did a low-resolution mapping with steps of 3–8 μm and counting time of 150–200 ms/pix. From the mapping of iron, known to be the most abundant element in our samples, the most suitable area is selected for in depth analysis realized by a mapping at higher spatial resolution and counting time (steps of 0.5–2 μm, counting time of 2 s/pix). For each scan, maps of the distribution of the different elements present in the sample can be drawn and an X-ray spectrum acquired in fluorescence mode can be obtained for each pixel of the map. The Si content of the grain cannot be inferred here because of the Si background of the aerogel. In this study, we mainly used the mappings for a precise localization of the Fe-hotspots, selected to acquire spatially resolved XANES spectra at the Fe K-edge. An incident energy ranging from 7.1 to 7.28 keV in steps of 0.25 eV is used to cover the K-edge of iron. This energy region is scanned thanks to the Si(2 2 0) monochromator, located "upstream" the microscope.

Fe-XANES spectra were also acquired on standard materials to be used as references for the data obtained on our samples. Six Fe^{2+} and/or Fe^{3+} bearing minerals (siderite, diopside, enstatite, fayalite, goethite and hematite) were crushed into fine powder (grains less than 12 μm in size) to obtain, in an unfocused acquiring mode, a spectrum representative of the average of every crystalline phase.

Each XANES spectrum was recorded by detecting the X-ray fluorescence emission and had to be processed following Wilke et al. (2001) and Berry et al. (2003). The spectra obtained are first corrected for I_0, the intensity before the sample. This compensates for the slow decay of the intensity of the beam in the storage ring. The region below the pre-edge is fitted by a straight line which was subtracted as a baseline using the XOP software (Sánchez del Rio and Dejus, 2004). This puts the low energies region of the XANES spectrum at a zero absorbance and

horizontally straightens the spectrum. The spectrum is then divided by the edge jump to be normalized. The energy of the absorption edge was determined as the first maximum (after the pre-edge) of the first derivative of the spectrum. To extract the pre-edge feature, the contribution of the edge jump was modelled using a cubic function to fit the background few eV below and above the pre-edge feature. The pre-edge was then deconvoluted into two Gaussians using PeakFit4 (see references) to determine position, normalized height and width of each component. The pre-edge centroid is derived by calculating the intensity-weighted average of each component energy.

4. Results

4.1. Micro-fluorescence mappings

From the micro-fluorescence mappings performed on the ODCE samples (LC01B2, 2D0403 and 2D0401), it is possible to localize the terminal grains as well as the material present along the penetration tracks that are about 200 μm long by 30 μm large. In each of these three cases the final grain is about 4 μm in size, and grains in the track are even smaller (<2 μm). Fig. 3 shows the iron distribution in the sample named 2D0401 where even if some grains could have been lost, because of the cutting along the penetration track, a lot of material still remains in the track (see the hotspots along the penetration track) and the final grain was identified.

As far as 8JUN05B is concerned, the incident particle does not seem to have broken up into fragments during the slowing down in the aerogel. The track is very long (about 1.5 mm), indicative of an incident relatively large grain, transporting high-energy momentum, and in agreement with the size of about 13 μm for the grain found at the end of the track. At the track entrance and along the track, contrary to what is observed for the ODCE samples, no lost material from the Allende grain was found. Only iron beads about 5 μm in size, coming from the barrel of the light gas gun, were identified thanks to their perfect spherical form and because they only contain Fe^0 (see below). They are especially present in the first 100 μm of the track, but iron beads were found up to 1 mm in depth.

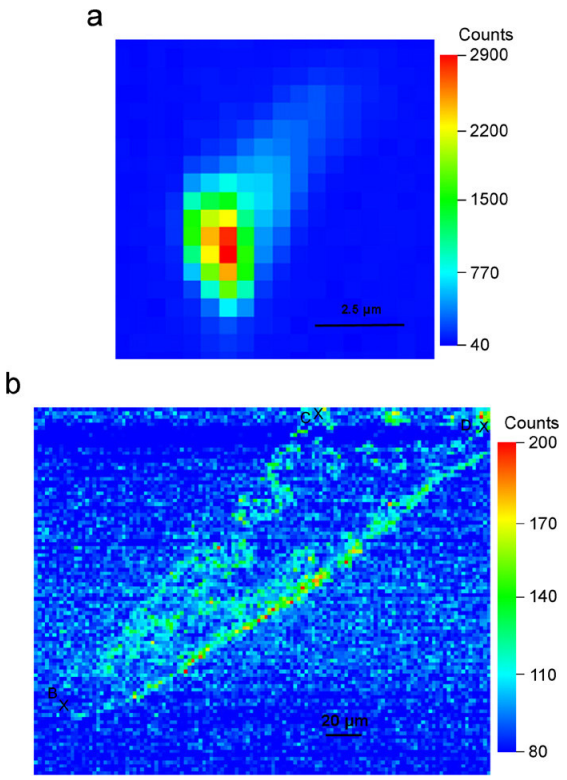


Fig. 3. Fe distribution in 2D0401: (a) The final grain 3 μm in size, point A on Fig. 2. (b) The penetration track, about 250 μm long, with a spatial resolution of 2 μm. Scale bar in counts per 2 s.

4.2. Fe-XANES

Following the data processing described in Section 3, the energy of the absorption edge and the centroid energy of the pre-edge were determined for each Fe-XANES spectrum. This was done, for each keystone, for the terminal grain and Fe hotspots selected at the entrance and in the middle of the track. Results are summarized in Table 1. The edge and the pre-edge centroids (Fig. 4) show the Fe evolves for the three ODCE samples towards a reduced form (Fe^{2+}) from the track entrance to the end of the track and the final grain. Both the edge energy (7118.6 eV) and the pre-edge centroid (7112.3 eV) indicate that the iron of the final grain and the end of the track is in the Fe^{2+} form for all the samples. In contrast, in the track entrance iron is found with a high content of Fe^{3+} (pre-edge centroid at 7113.3 eV and edge at 7122.5 eV). This shift cannot be due to beam-induced photo-reduction,

Table 1
Edge and pre-edge characteristics of Fe-XANES spectra

Sample	Region	Edge energy (eV)	Pre-edge energy (eV)
2D0401	(a)	7122.7	7113.2
	(b)	7118.6	7112.9
	(c)	7118.9	7112.4
	Final grain	7118.5	7112.4
2D0403	(b)	7118.2	7113.0
	(c)	7117.3	7112.4
	Final grain	7118.7	7112.5
LC01B2	(a)	7122.2	7113.6
	(c)	7118.6	7112.6
	Final grain	7118.7	7112.1
8JUN05B	Final grain	7118.5	7112.5

(a): Track entrance, (b): Middle of the track, (c): End of the track.

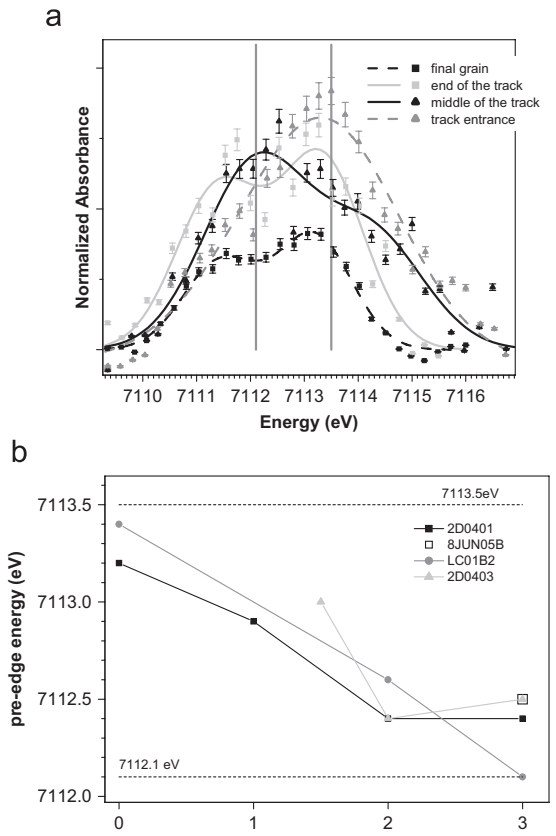


Fig. 4. (a) Normalized pre-edge features of absorption spectra in different regions of 2D0401. The two vertical black lines indicate the two average centroid positions of Fe^{2+} and Fe^{3+} compounds (7112.1 and 7113.5 eV). (b) Pre-edge energy as a function of the position in the sample. (0): track entrance, (1): middle of the track, (2): end of the track (3): final grain. The two horizontal dashed lines indicate the two average centroid positions of Fe^{2+} and Fe^{3+} compounds.

which was checked for by acquiring several spectra on the same points and seeing no shift towards lower energies. For the Allende sample, material coming from the incident grain was only found at the terminal position, where the iron is in the Fe^{2+} form. All hotspots found along the track are iron in the Fe^{0} form confirming the spherical grains are iron beads coming from the barrel of the light gas gun.

5. Discussion and conclusions

Fluorescence imaging techniques using synchrotron X-ray microscopy were successful in locating the residual impacted grain and the substantial fraction of matter spread along the penetration track. In particular, we validate the ability to analyse the grains still embedded in a cut track. This new way of preparation of the samples makes easier the coupling of other analytical techniques like Raman and IR microspectroscopies, which are hard to perform on bulk aerogel. From these fluorescence mappings, elementary composition could be calculated by summing fluorescence spectra of each region and then doing Z-dependent fluorescence efficiency corrections. A bulk composition of the incident grain can thus be obtained. This was not done here because the main aim of the experiment was the XANES spectroscopy at the iron K-edge study and the counting rates were too low to characterize the composition of the grains in light elements.

Fe-XANES spectra acquired on different Fe hotspot regions along the track and on the final grain indicate that the iron of the final grain and the end of the track is always in the Fe^{2+} form. On the contrary, at the track entrance, when residue eroded from the incident grain is to be found as in the case of the ODCE samples, iron is found with a high content of Fe^{3+}. All the previous impact studies of projectiles in aerogel, either after space exposures (Hörz et al., 2000) or during hypervelocity impact experiments (Kitizawa et al., 1999) indicate that, at velocities around 6 km/s the result of the impact consists in a fragmentation of the incident grain, with material deposited along the carrot shaped track during the slowing down of the residue. Our results indicate that the incident grain displays an apparent reduction during its slowing down into the aerogel. This could mean that the grain found at the end of the track may not be representative, from a compositional or structural point of view, of the incident grain. Mechanisms responsible for this reduction would still have to be explained since heating and the presence of oxygen in the neighbourhood of the grain, coming from the aerogel (SiO_2), are expected to rather have an opposite effect.

However, another alternative exists to explain the observed variation of the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio along the track as suggested by our results concerning the Allende sample. Mössbauer analyses (Oliver et al., 1984; Hoffman et al., 1999, 2000) on a 150 mg sample from the bulk Allende meteorite made into powder, reveal that Fe^{2+} is the predominant form of iron (about 80%) in Allende meteorite, most of it being consistent with Fe^{2+} in olivine. Thus iron in the incident grain of the Allende shot is dominated by Fe^{2+}. Furthermore, the fact that no residue of this projectile is found along the track is consistent with its identification with an olivine grain, its hardness preventing it to be abraded at the entrance in the aerogel. As the iron in the final grain is in a ferrous form, it indicates that its oxidation state was not modified during the slowing down in the aerogel. Despite the heat dissipation in an oxygen rich material, the structure of the projectile was not significantly altered by its entrance into aerogel. As underlined by Burchell et al. (2006), no simple model can easily account for such experimental results. We must consider this new information suggesting no evolution of the mineralogical structure of the final grain during its slowing down as a point to be addressed to the models explaining the relative behaviour of capture media and projectiles. With this in mind, we propose the

following way to understand the apparent reduction of iron, rather phenomenological and still to be confirmed by more XANES results. The incident particle is Fe^{2+} bearing, when impacting the surface of the aerogel, an external shell of oxidised iron forms on the surface of the grain, from reaction with the oxygen from the hot melted aerogel. Supporting evidences for the formation of such a shell can be found in the experiments described by Bunch et al. (1991) who investigated the hypothesis that some chondrule rims form from thermal and mechanical alteration during impact into low-density material. So the grain impacting the aerogel is abraded at the track entrance, especially in the case of polymineral grains that are not strongly aggregated. The rest of the grain goes on its way into the aerogel and is more or less thermally protected from the surrounding medium by a mixture of melted and compressed aerogel. The presence of aerogel is not sufficient for preventing the fragmentation and deposit of secondary grains, partly oxidised, along the track. The final grains have the same structure as the incident ones and their characterization could thus allow the mineralogical characterization of the incident grains. Microfluorescence data combined with XANES results allow a more or less complete identification of the incident grains, as far as its mineral state is concerned.

These results are crucial for upcoming Stardust analyses and confirm the importance of synchrotron X-ray techniques for the *in-situ* identification of the cometary grains brought back to Earth trapped in aerogel. We already know that both the track and the final grain have to be fully analysed to deduce the mass and composition of the extraterrestrial grains impacting aerogel. In the case of Stardust samples, this step is mandatory to deduce what is most probably the mean composition of comet Wild 2. The mineralogical information on these cometary grains is of course mainly obtained by TEM studies of thin sections of the grains. But in case of grains too small or too fragile to be extracted easily from the aerogel, XANES measurements as well as XRD diffraction measurements will have an important role to play in the mineralogical identification of both cometary and interstellar grains. The Fe-XANES study described in this paper indicates that collecting hypervelocity particles with aerogel preserves the information on the mineralogy of the incident particle provided we only consider the final grain. This information is a very encouraging result for the validity of the coming interpretation of Stardust samples analyses, either on grains still in aerogel keystones or those that were extracted for more careful analyses, as we show that the mineralogical information is not lost during the slowing down of the cometary grains.

Acknowledgements

This work was supported by the CNES-INSU and by the ESRF in the framework of beamtime allocation CH1934. The authors would like to acknowledge Fred Hörz for providing them with the samples from the ODCE and the Allende shot.

References

Anderson, W.W., Ahrens, T.J., 1994. Physics of interplanetary dust capture via impact into organic polymer foam. J. Geophys. Res. 99 (E1), 2063–2071.

Berry, A.J., O'Neill, H.St.C., Jayasuriya, K.D., Campbell, S.J., Foran, G.J., 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. Am. Mineral. 88, 967–977.

Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Hersant, F., Huré, J-M., Robert, F., 2002. Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. Astron. Astrophys. 384, 1107–1118.

Borg, J., Bibring, J.P., Langevin, Y., Salvetat, Ph., Vassent, B., 1993. The COMET experiment. Meteorit. Planet. Sci. 28 (5), 641–648.

Borg, J., Quirico, E., Simionovici, A., Raynal, P.-I., Chevallier, P., Langevin, Y., 2002. Synchrotron radiation as a tool for in-situ investigation of extraterrestrial grains in low-density collectors: applications to the analysis of the PIE polymid foam target. Planet Space Sci. 50 (10–11), 1055–1065.

Borg, J., Djouadi, Z., Matrajt, G., Martinez-Criado, G., Snead, C.J., Somogyi, A., Westphal, A.J., 2004a. In-situ analyses of Earth orbital grains trapped in aerogel, using synchrotron X-ray microfluorescence techniques. In: Proceedings of the XXXVth Lunar and Planetary Science Conference, p. 1580.

Borg, J., Deboffle, D., Djouadi, Z., Eichert, D., Martinez-Criado, G., Snead, C.J., Somogyi, A., Westphal, A.J., 2004b. In-situ analyses of extraterrestrial grains trapped in aerogel. In: Proceedings of the XXXVth COSPAR Scientific Assembly, p. 1705.

Borg, J., Djouadi, Z., Grossemy, F., Eichert, D., Martinez-Criado, G., Westphal, A.J., Deboffle, D., Snead, C.J., Somogyi, A., 2006. Synchrotron X-rays in-situ analyses of extraterrestrial grains trapped in aerogel. Adv. Space Res. 38 (9), 2068–2074.

Bouwman, J., Meeus, G., de Koter, A., Hony, S., Dominik, C., Waters, L.B.F.M., 2001. Processing of silicate dust grains in Herbig Ae/Be systems. Astron. Astrophys. 375, 950–962.

Brownlee, D.E., 1985. Cosmic dust—collection and research. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 13, 147–173.

Brownlee, D.E., Hörz, F., Newburn, R.L., Zolensky, M., Duxbury, T.C., Sandford, S., Sekanina, Z., Tsou, P., Hanner, M.S., Clark, B.C., Grenn, S.F., Kissel, J., 2004. Surface of young Jupiter family Comet 81P/Wild2: view from the Stardust Spacecraft. Science 304 (5678), 1764–1769.

Bunch, T.E., Cassen, P., Podolak, M., Reynolds, R., Chang, S., Schultz, P., Brownlee, D., Lissauer, J., 1991. Are some of the chondrules rims formed by impact processes ?—Observations and experiments. Icarus 91, 76–92.

Burchell, M.J., Graham, G., Kearsley, A., 2006. Cosmic dust collection in aerogel. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 34, 385–418.

Crovisier, J., Leech, K., Bockelee-Morvan, D., Brooke, T.Y., Hanner, M.S., Altieri, B., Keller, H.U., Lellouch, E., 1997. The spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 01) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 AU from the Sun. Science 275, 1904–1907.

Demyk, K., Jones, A.P., Dartois, E., Cox, P., d'Hendecourt, L., 1999. The chemical composition of the silicate dust around RAFGL7009S and IRAS 19110 + 1045. Astron. Astrophys. 349, 267–275.

Dominguez, G., Westphal, A.J., Jones, S.M., Phillips, M.J.F., 2004. Energy loss and impact cratering in aerogels: theory and experiment. Icarus 172 (2), 613–624.

Flynn, G.J., Hörz, F., Bajt, S., Sutton, S.R., 1996. In-situ chemical analysis of extraterrestrial material captured in aerogel. In: Proceedings of the XXVIIth Lunar and Planetary Science Conference, p. 369.

Flynn, G.J., Sutton, S.R., Hörz, F., 2000. Synchrotron X-ray in-situ analysis of extraterrestrial particles collected in aerogel on the MIR space station. In: Proceedings of the XXXIth Lunar and Planetray Science Conference, p. 1457.

Flynn, G.J., Sutton, S.R., Hörz, F., 2001. Synchrotron X-ray microprobe in-situ trace element analysis of "swarm" particles collected in aerogel on the MIR station: evidence for a CI-like composition. In: Proceedings of the XXXIIth Lunar and Planetary Science Conference, p. 1398.

Golosio, B., Simionovici, A., Somogyi, A., Lemelle, L., Chukalina, M., Brunetti, A., 2003. Internal elemental microanalysis combining X-ray fluorescence, Compton and transmission tomography. J. Appl. Phys. 94 (1), 145–157.

Hanner, M.S., Brooke, T.Y., Tokunaga, A.T., 1998. 8–13 micron spectroscopy of young stars. Astrophys. J. 502, 871–882.

Harker, D.E., Wooden, D.H., Woodward, C.E., Lisse, C.M., 2002. Grain properties of Comet C/1995 01 (Hale-Bopp). Astrophys. J. 580 (1), 579–597.

Hoffman, E., Seifu, D., Oliver, F.W., 1999. Axtell and Allende: a Mössbauer spectroscopic comparison. In: Proceedings of the XXXth Lunar and Planetary Science Conference, p. 1950.

Hoffman, E., Seifu, D., Oliver, F.W., 2000. Axtell and Allende: a Mössbauer spectroscopic study. Meteorit. Planet. Sci. 35 (2), 431–434.

Hörz, F., Zolensky, M.E., Bernhard, R.P., See, T.H., Warren, J.L., 2000. Impact features and projectile residues in aerogel exposed on Mir. Icarus 147, 559–579.

Kemper, F., Vriend, W.J., Tielens, A.G.G.M., 2004. The absence of crystalline silicates in the diffuse interstellar medium. Astrophys. J. 609 (2), 826–837.

Kitizawa, Y., Fujiwara, A., Kadono, T., Imagawa, J., Okada, Y., Uematsu, K., 1999. Hypervelocity impact experiments on aerogel dust collector. J. Geophys. Res. 104 (E9), 22035–22052.

Knacke, R.F., Fajardo-Acosta, S.B., Telesco, C.M., Hackwell, J.A., Lynch, D.K., Russell, R.W., 1993. The silicates in the disk of beta pictoris. Astrophys. J. 418, 440–450.

Lemelle, L., Simionovici, A., Truche, R., Rau, Ch., Chukalina, M., Gillet, P., 2004. A new non-destructive X-ray method for the determination of the 3D mineralogy at the um scale. Am. Mineral. 89 (4), 547–553.

Malfait, K., Waelkens, C., Waters, L.B.F.M., Vandenbussche, B., Huygen, E., Graauw, M.S., 1998. The spectrum of the young star HD100546 observed with the Infrared Space Observatory. Astron. Astrophys. 332, L25–L28.

Nuth, J.A., 2001. How were the comets made? Am. Sci. 89 (3), 228.

Oliver, F.W., Isuk, E.E., Wynter, C., 1984. Mössbauer study of the Allende meteorite. Meteorit. Planet. Sci. 19 (1), 25–27.

PeakFit4, version 4.12, Copyright SeaSolve Software 1999–2003.

Sánchez del Rio, M., Dejus, R.J., 2004. XOP 2.1: a new version of the X-ray optics software toolkit. Am. Inst. Phys. Conf. Proc. 705, 784–787.

Shu, F.H., Shang, H., Lee, T., 1996. Toward an astrophysical theory of chondrites. Science 271, 1545–1552.

Simionovici, A., Chukalina, M., Schroer, Ch., Drakopoulos, M., Snigirev, A., Snigireva, I., Lengeler, B., Janssens, A., Adams, F., 2000. High resolution X-ray fluorescence tomography on homogenous samples. IEEE Trans. Nucl. Sci. 47 (6), 2736–2740.

Tsou, P., Browlee, D.E., Albee, A.L., 1993. Intact capture of hypervelocity particle on shuttle. In: Proceedings of the XXIVth Lunar and Planetary Science Conference, pp. 1443–1444.

Tsou, P., Brownlee, D.E., Sandford, S.A., Hörz, F., Zolensky, M.E., 2003. Wild 2 and interstellar sample collection and Earth return. J. Geophys. Res. 108, E10.

Tuzzolino, A.J., Economou, T.E., Clark, B.C., Tsou, P., Brownlee, D.E., Green, S.F., McDonnell, J.A.M., McBride, N., Colwell, T.S.H., 2004. Dust measurements in the coma of Comet 81P/Wild2 by the dust flux monitor instrument. Science 304, 1776–1780.

Westphal, A.J., Snead, C., Borg, J., Quirico, E., Raynal, P.I., 2002. Small hypervelocity particles captured in aerogel collectors: location, extraction, handling and storage. Meteorit. Planet. Sci. 37, 855–865.

Westphal, A.J., Snead, C., Butterworth, A., Graham, G.A., Bradley, J.P., Bajt, S., Grant, P.G., Bench, G., Brennan, S., Pianetta, P., 2004. Aerogel keystones: extraction of complete hypervelocity impact events from aerogel collectors. Meteorit. Planet. Sci. 39 (8), 1375–1386.

Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, JrG.E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: an Fe K-XANES spectroscopic study. Am. Mineral. 86, 714–730.

Wooden, D.H., Harker, D.E., Woodward, C.E., Butner, H.M., Koike, C., Witteborn, F.C., McMurtry, C.W., 1999. Silicate mineralogy of the dust in the inner coma of Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): pre- and post-perihelion. Astrophys. J. 517, 1034–1058.

Wooden, D.H., Harker, D.E., Woodward, C.E., Harker, D.E., 2004. Discovery of crystalline silicates in Comet C/2001 Q4 (Neat). Astrophys. J. 612, L77–L80.

Sandford et al., 2006

"Organics captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft."
Article publié dans *Science*

REPORT

Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft

Scott A. Sandford,[1*] Jérôme Aléon,[2,3] Conel M. O'D. Alexander,[4] Tohru Araki,[5] Saša Bajt,[6] Giuseppe A. Baratta,[7] Janet Borg,[8] John P. Bradley,[6] Donald E. Brownlee,[9] John R. Brucato,[10] Mark J. Burchell,[11] Henner Busemann,[4] Anna Butterworth,[12] Simon J. Clemett,[13] George Cody,[14] Luigi Colangeli,[10] George Cooper,[15] Louis D'Hendecourt,[7] Zahia Djouadi,[8] Jason P. Dworkin,[16] Gianluca Ferrini,[17] Holger Fleckenstein,[18] George J. Flynn,[19] Ian A. Franchi,[20] Marc Fries,[14] Mary K. Gilles,[21] Daniel P. Glavin,[16] Matthieu Gounelle,[22] Faustine Grossemy,[8] Chris Jacobsen,[18] Lindsay P. Keller,[23] A. L. David Kilcoyne,[21,24] Jan Leitner,[25] Graciela Matrajt,[9] Anders Meibom,[22] Vito Mennella,[10] Smail Mostefaoui,[22] Larry R. Nittler,[4] Maria E. Palumbo,[7] Dimitri A. Papanastassiou,[26] François Robert,[22] Alessandra Rotundi,[27] Christopher J. Snead,[12] Maegan K. Spencer,[28] Frank J. Stadermann,[29] Andrew Steele,[14] Thomas Stephan,[25] Peter Tsou,[26] Tolek Tyliszczak,[21,24] Andrew J. Westphal,[12] Sue Wirick,[18] Brigitte Wopenka,[30] Hikaru Yabuta,[14] Richard N. Zare,[28] Michael E. Zolensky[31]

Organics found in comet 81P/Wild 2 samples show a heterogeneous and unequilibrated distribution in abundance and composition. Some organics are similar, but not identical, to those in interplanetary dust particles and carbonaceous meteorites. A class of aromatic-poor organic material is also present. The organics are rich in oxygen and nitrogen compared with meteoritic organics. Aromatic compounds are present, but the samples tend to be relatively poorer in aromatics than are meteorites and interplanetary dust particles. The presence of deuterium and nitrogen-15 excesses suggest that some organics have an interstellar/protostellar heritage. Although the variable extent of modification of these materials by impact capture is not yet fully constrained, a diverse suite of organic compounds is present and identifiable within the returned samples.

Comets are small bodies that accreted in the outer solar system during its formation (*1*) and thus may consist of preserved samples of the "starting materials" from which the solar system was made. Organic materials are expected to be present in cometary samples (*2*) and may include molecules made and/or modified in stellar outflows, the interstellar medium, and the protosolar nebula, as well as by parent-body processing within the comet. The presence of organic compounds in comets and their ejecta is of astrobiological interest because their delivery to early Earth may have played an important role in the origin of life on Earth (*3*).

An overview of the Stardust mission and the collection and recovery of Wild 2 samples is provided elsewhere (*4*, *5*). We describe the results obtained from the returned samples by the Stardust Organics Preliminary Examination Team (PET). Samples were studied using a wide range of analytical techniques, including two-step laser desorption laser ionization mass spectrometry (L^2MS), liquid chromatography with UV fluorescence detection and time of flight mass spectrometry (LC-FD/TOF-MS), scanning transmission x-ray microscopy (STXM), x-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES), infrared and Raman spectroscopy, ion chromatography with conductivity detection (IC), secondary ion mass spectrometry (SIMS), and time-of-flight SIMS (TOF-SIMS) (*6*). These techniques provide a wealth of information about the chemical nature and relative abundance of the organics in the samples. Our results are compared with organic materials found in primitive meteorites and interplanetary dust particles (IDPs) collected in the stratosphere, as well as to astronomical and spacecraft observations of comets.

Despite some uncertainties associated with the presence of contaminants and alteration of the samples during the capture process, considerable information about the nature of the organics in the samples can be determined.

Some organic-containing contaminants are present in the returned sample collectors, but they are of low enough abundance or are sufficiently well characterized that they can be distinguished from the organics in the cometary materials in the returned samples (*6*). For example, the aerogel collector medium, which consists predominantly of amorphous SiO_2, contains from a quarter to a few weight percent C. However, nuclear magnetic resonance studies indicate that this C is largely in the form of simple Si-CH_3 groups easily distinguishable from the cometary organics described below. It should be noted that not all the collected organics in the samples will be fully representative of the original cometary material because some may have been modified during impact with the aerogel collectors. There is evidence that at least some organic compounds were generated or altered by impact heating of this material (*6*).

Multiple experimental techniques demonstrate that the samples contain polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). L^2MS spectra obtained from individual particles and in aerogel along impact tracks split lengthwise show PAHs and their alkylated derivatives. Two distinct types of PAH distributions along tracks can be distinguished from the low backgrounds of PAHs present in the aerogel (figs. S1 and S2). In some cases, benzene and naphthalene (1- to 2-ring PAHs, including alkylation out to several CH_3 additions) are observed in the absence of moderate mass 3- to 6-ring PAHs (fig. S1). These distributions are uncharacteristic of meteorites and IDPs but resemble pyrolysis products of meteoritic macromolecular organics and are observed in high-power laser L^2MS measurements of preflight and Stardust Witness aerogel tiles (*6*), raising the question about how many of the lower mass PAHs originate from impact processing of C original to the aerogel.

The second type of PAH population shows complex distributions that resemble those seen in

[1]Astrophysics Branch, NASA-Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, USA. [2]Glenn T. Seaborg Institute, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550 USA. [3]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Vandoeuvre-les-Nancy, France. [4]Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution, Washington, DC 20015–1305, USA. [5]Department of Physics, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695, USA. [6]Institute of Geophysics and Planetary Physics, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550, USA. [7]Istituto Nazionale di Astrofisica, Osservatorio Astrofisico di Catania, Via Santa Sofia 78, 95123 Catania, Italy. [8]Institut d'Astrophysique Spatiale, Campus, 91405 Orsay Cedex, France. [9]Department of Astronomy, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA. [10]INAF, Osservatorio Astronomico di Capodimonte, Via Moiariello 16, 80131 Napoli, Italy. [11]School of Physical Sciences, University of Kent, Canterbury, Kent CT2 7NH, UK. [12]Space Sciences Laboratory, University of California at Berkeley, Berkeley, CA 94720–7450, USA. [13]Expense Reduction Consulting, Inc., NASA Johnson Space Center, Houston, TX 77058, USA. [14]Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, DC 20015, USA. [15]Exobiology Branch, NASA-Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, USA. [16]Goddard Center for Astrobiology, NASA-Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD 20771, USA. [17]Novaetech s.r.l., Città della Scienza, via Cordoglio 57d, 80124 Napoli, Italy. [18]Physics and Astronomy Department, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, NY 11794–3800, USA. [19]Department of Physics, State University of New York at Plattsburgh, Plattsburgh, NY 12901, USA. [20]Planetary and Space Sciences Research Institute, Open University, Milton Keynes, MK7 6AA, UK. [21]Chemical Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720–8225, USA. [22]Laboratoire d'Etude de la Matiere Extraterrestre, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France. [23]NASA, Johnson Space Center, Houston, TX 77058, USA. [24]Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720–8225, USA. [25]Institut für Planetologie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Strasse 10, 48149 Münster, Germany. [26]Science Division, Jet Propulsion Laboratory, 4800 Oak Grove Drive, Pasadena, CA 91109, USA. [27]Dipartimento Scienze Applicate, Università degli Studi di Napoli "Parthenope," Napoli 80133, Italy. [28]Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, CA 94305–5080, USA. [29]Department of Physics and McDonnell Center for the Space Sciences, Washington University, St. Louis, MO 63130, USA. [30]Department of Earth and Planetary Sciences and McDonnell Center for the Space Sciences, Washington University, St. Louis, MO 63130–4899, USA. [31]Astromaterials Research and Exploration Science, NASA, Johnson Space Center, Houston, TX 77058, USA.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: ssandford@mail.arc.nasa.gov

meteorites and IDPs (fig. S2A). For example, track 16 has a surface covered relatively uniformly with aromatic molecules. The organic mass distribution in this track was intermediate between typical spectra from primitive chondrites and individual IDPs. In the 78 to 300 atomic mass unit (amu) range, the predominant observed species are naphthalene ($C_{10}H_8$) (2 rings, 128 amu), phenanthrene ($C_{14}H_{10}$) (3 rings, 178 amu), and pyrene ($C_{16}H_{10}$) (4 rings, 202 amu), along with their alkylated homologs extending up to at least C_4-alkyl. This distribution strongly resembles that of matrix material in the Murchison carbonaceous chondrite and some IDPs (*7*). However, additional peaks not accounted for by simple 2-, 3-, and 4-ring C_n-alkyl-aromatics imply a more diverse suite of organics than found in Murchison. Peaks at 101, 112, 155, and 167 amu, inconsistent with simple PAHs, were observed when an attenuated laser photoionization pulse was used to minimize photofragmentation. These peaks could be due to O- and N-substituted aromatic species having hetero-functionality external to the aromatic structure, that is, not N- or O-heterocyclics. Similar mass peaks have been observed in several IDPs (*7*). The similarity to IDPs extends to masses beyond 300 amu; several track spectra show mass envelopes extending up to 800 amu with both odd and even mass peaks (fig. S2B). Such high-mass envelopes in IDPs have been attributed to polymerization of smaller aromatics within the samples by radiation processing during their extended exposure to interplanetary space or heating during atmospheric entry. Modification of the original PAH population by heating may also explain the higher mass envelopes observed in these Stardust impact tracks.

PAHs were also seen by TOF-SIMS analyses of a terminal particle extracted from aerogel (track 44, grain 4), a dissected aerogel keystone with a particle track split down the middle (track 21), and residues found in a large crater on Al foil C2009N. All PAHs were correlated to the presence of grains or the impact feature (fig. S3, B and C). Cometary samples from track and terminal particles typically show a steep decrease in PAH abundances with increasing number of C atoms in TOF-SIMS data, but this dependence is weaker for the crater residue (fig. S3A). This fractionation may be due to preferential loss of smaller PAHs during impact on the foil compared with the less violent deceleration into aerogel.

Aromatic materials are also seen using Raman spectroscopy. Raman spectra, acquired for 12 Stardust particles extracted from tracks 13 (1 particle), 17 (2 particles), and 35 (9 particles), are dominated by two broad bands centered at ~1360 Δcm^{-1} and ~1580 Δcm^{-1} (Fig. 1). These "D" and "G" bands, respectively, are characteristic of "disordered carbonaceous material"—graphite-like sp^2-bonded carbon in the form of condensed carbon rings. Relative peak sizes, peak positions, and widths of the D and G bands reflect the degree of disorder of the material and can provide constraints on the degree of thermal metamorphism experienced by organic materials (*8*, *9*).

The Raman spectra of the 12 Stardust particles are qualitatively similar to those of many IDPs and primitive meteorites (Fig. 1 and fig. S4), indicating the presence of relatively unmetamorphosed organic matter. The G-band parameters of the Stardust samples span the range observed in IDPs and meteorites (Fig. 1B). It is not clear whether this variation reflects heterogeneity in the cometary samples or variable processing during aerogel impact. However, the presence of points in the upper left of the plot indicates that at least some organics were captured with relatively little alteration. A variety of carbonaceous materials exhibit the D and G bands, including disordered graphite, large PAHs, and "kerogens" (aromatic moieties linked together in a disordered manner). These materials contain condensed aromatic rings but differ in chemical composition. In addition to C and H, meteoritic macromolecular organics contain substantial amounts of O, N, and S, both in the aromatic rings and in cross-linked side chains. Raman spectra can reflect such compositional differences in the overall fluorescent background of the spectrum. Many Raman spectra of Stardust particles are characterized by very high and increasing backgrounds similar to the spectra obtained from type II kerogen, some deuterium-rich IDPs (*10*), and primitive meteorites, indicating that the samples may be rich in noncarbon heteroatoms such as N, as confirmed by XANES and SIMS results [see below and (*11*)]. In a few cases, aromatic materials have also been identified by infrared (IR) spectroscopy (*6*).

IR spectra taken from tracks and individual extracted particles provide evidence for the presence of other, nonaromatic chemical functional groups. IR spectra of particles and tracks often contain absorption features at 3322 cm^{-1} (–OH), 3065 cm^{-1} (aromatic CH), 2968 cm^{-1} ($–CH_3$), 2923 cm^{-1} ($–CH_2–$), 2855 cm^{-1} ($–CH_3$ and $–CH_2–$), and 1706 cm^{-1} (C=O) (Fig. 2 and figs. S5 and S6) (*12*). When present, these features are particularly intense along the track walls. IR reflectance spectra of individual grains removed from impact tracks and pressed into Au substrates exhibit similar absorption features. One particle (track 35, grain 26) also showed a weak 2232 cm^{-1} band possibly due to –C≡N stretching vibrations. Raman spectra of three Stardust samples (track 35, grain 30; track 35, grain 32; and track 41, grain 7) are also consistent with the presence of alkane-type saturated hydrocarbons (fig. S4). Combined, these spectra data indicate the presence of aromatic, aliphatic, carboxylic, and N-containing functional groups.

The observed $–CH_2–$ (2923 cm^{-1})/$–CH_3$(2968 cm^{-1}) band-depth ratios in the returned samples is typically ~2.5 (*12*). This band-depth ratio is similar to the average value from IR spectra of anhydrous IDPs (*13*) but considerably larger than that seen in macromolecular material in primitive carbonaceous chondrites (~1.1) and the diffuse interstellar medium (ISM) (1.1 to 1.25). This suggests that the aliphatic moieties in Wild-2 particles are longer or less branched than those in the diffuse ISM. The

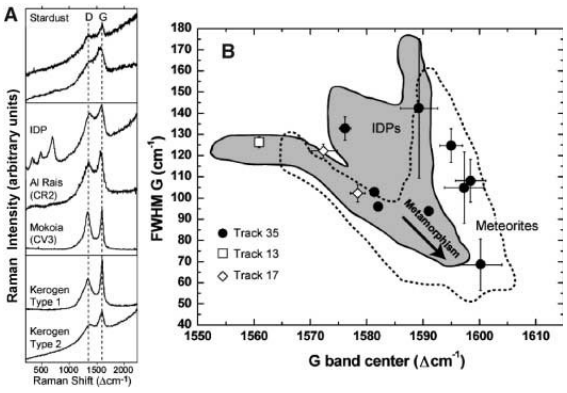


Fig. 1. (**A**) Raman spectra of Stardust particles from track 35, grain 30 and track 13, grain 1 (top pair) compared with the spectra of organics from extraterrestrial (middle three) and terrestrial (bottom pair) carbonaceous materials with different fluorescence backgrounds. All exhibit D and G bands characteristic of disordered sp^2-bonded carbon. The phyllosilicate bands below 1000 cm^{-1} in the IDP spectrum have not been seen in Stardust samples. (**B**) The G band position and width [full width at half maximum (FWHM)] of a material reflect its degree of thermal metamorphism and "structural ordering." The boundaries show the range of values from more than 40 chondritic meteorites (unshaded area with dashed outline) and 40 IDPs (shaded area with solid outline) analyzed in PET Raman laboratories (*9*, *10*, *29*). Analyzed Stardust particles (points) span the entire range seen in IDPs and meteorites. Organics in highly thermally metamorphosed meteorites plot to the lower right. The presence of Stardust points in the upper left indicates that at least some of the cometary organics are very primitive and were captured with relatively little alteration. One Stardust sample shows an unusually low G-band position (below 1570 cm^{-1}), suggesting diamond-like carbon that has been amorphized, for example, due to particle irradiation (*30*). One-sigma error bars represent measurement reproducibility and do not include estimates of possible interlaboratory biases.

band depth ratio of ~2.5 corresponds to a functional group ratio of $–CH_2–/–CH_3$ ~ 3.7 in the Wild 2 samples, assuming typical intrinsic band strengths for these features (*14*). The ratio of aromatic to aliphatic C–H is quite variable, with C–H stretching aromatic/aliphatic optical depth ratios ranging from below the detection limit to ~0.1 (*6*).

C,N,O-XANES analyses of thin sections of individual grains confirm the presence of 1s-π* transitions consistent with variable abundances of aromatic, keto/aldehydic, and carboxyl moieties, as well as amides and nitriles (Fig. 3A). XANES data suggest that considerably less H- and C-substituted sp^2-bonded C (olefinic and aromatic) is present than in highly primitive chondritic organic matter. Aliphatic C likely contributes to spectral intensity around 288 eV in most of the particles. One particle (particle 1 in Fig. 3A) has remarkably simple C chemistry, consistent with a predominance of alcohol and/or ether moieties. However, the XANES data generally indicate complex molecular structures variably rich in heteroatoms O and N and, compared with the macromolecular material in primitive meteorites, containing additional materials that are relatively poor in aromatic and olefinic C. The high abundances of heteroatoms and the low concentration of aromatic C in these organics differ greatly from the acid insoluble organic matter in meteorites and, in terms of thermal processing, appear to be more primitive.

XANES provides quantitative estimates of atomic O/C and N/C ratios present in the various functional groups identified (*6*). Care must be taken to account for O from any associated silicates or aerogel. Figure 3B shows that five of six organic-rich particles are richer in the heteroatoms O and N relative to both chondritic organic matter and the average composition of comet P/Halley particles measured by Giotto (*15*). The values are, however, qualitatively similar to the average O/C and N/C reported for stratospheric IDPs (*16*). Particles with such high O/C and N/C ratios are likely to be relatively labile [see below and (*6*)].

Particles 2 and 3 are particularly rich in N and exhibit abundant amide C in their XANES spectra (Fig. 3A). The presence of N-containing compounds is further suggested by studies of collector aerogel using LC-FD/TOF-MS. Although PET attention has largely focused on impacts in the aerogel and Al foils, Stardust may have returned a "diffuse" sample of gas-phase molecules that struck the aerogel directly or that diffused away from grains after impact. To test this possibility, samples of flight aerogel were carried through a hot water extraction and acid hydrolysis procedure (*17*) to determine if primary amine compounds were present in excess of those seen in controls.

With the exception of methylamine (MA) and ethylamine (EA), all amines detected in Stardust aerogel samples cell 2054, aerogel fragment 4 (hereafter C2054,4) and cell 2086, aerogel fragment 1 (hereafter C2088,1) were also present in the witness coupon aerogel sample (WCARMI1CPN,9). The absolute abundances of MA and EA are much higher, and the molar ratio of MA to EA in Stardust comet–exposed aerogel (C2054,4: 1.0 ± 0.1; C2086,1: 1.8 ± 0.2) is distinct from preflight aerogel (flight spare aerogel cell E243-13C, unflown: 10 ± 3) (*6*). The absence of MA and EA in the aerogel witness coupon suggests that these amines are cometary in origin. The concentrations of MA and EA in C2054,4 (0.6 to 2.2 parts per million) were similar to those present in C086,1, which was not located adjacent to a par-

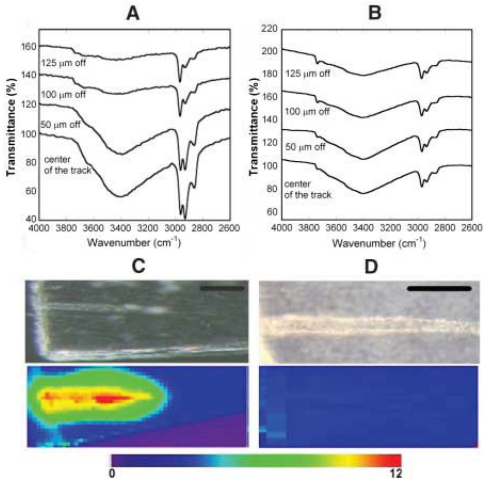


Fig. 2. IR transmittance spectra obtained along a line perpendicular to cometary impact tracks (**A**) track 59 and (**B**) track 61. In addition to aerogel features, the spectra of track 59 (A) display peaks at 3322 (broad), 2968, 2923, 2855, and 1706 cm^{-1} (not shown), both inside the track and extending outward into the aerogel. (B) track 61 exhibits only the aliphatic CH stretching feature dominated by the 2968 cm^{-1} peak and (Si-O) bands (not shown) characteristic of the flight aerogel. The optical images of the same tracks, with corresponding maps to the same scale showing the intensity distribution of the 2923 cm^{-1} peak ($–CH_2–$), are displayed in (**C**) and (**D**). The false-color image scale shown at the bottom is used in both maps, and the black scale bars correspond to 100 μm. In both cases, the entrance of the cometary particle is on the left side. The false-color map in (C) shows an increase in intensity of the 2923 cm^{-1} $–CH_2–$ peak in and near the track. The distributions of other organics peaks are similar. In contrast, the second track shown in (D) shows almost uniform distribution of the peak area centered at 2923 cm^{-1}; that is, the track shows only the features of aerogel.

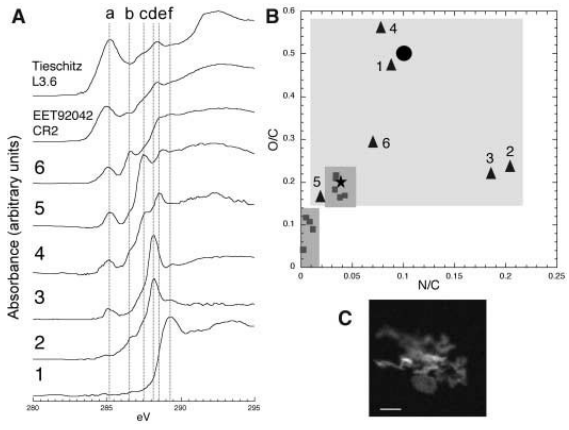


Fig. 3. (**A**) C-XANES spectra of six thin-section samples (1 to 6) compared with spectra of primitive (EET92042, CR2) and moderately processed (Tieschitz, L3.6) chondritic organic matter. Samples are 1, track 16, grain 1, mount 10; 2, track 35, grain 16, mount 4; 3, track 22, grain 1, mount 5; 4, track 35, grain 32, mount 10; 5, track 35, grain 32, mount 8; and 6, (track 13, grain, mount 5) (samples 4 and 5 are different thin sections of the same grain). Specific organic functional groups are highlighted (dashed lines a to f). a, C=C at ~285.2 eV; b, C=C–O at ~286.5 eV; c, C=O at ~287.5 eV; d, N–C=O at 288.2 eV; e, O–C=O at 288.6 eV; and f, C–O at 289.5 eV. Sample chemistry ranges enormously, with sp^2-bonded carbon varying from nonexistent in sample 1 to modest in samples 5 and 6 (relative to chondritic organic matter). (**B**) Atomic O/C and N/C for samples 1 to 6 derived from C,N,O-XANES analysis (black triangles) are compared with chondritic organic matter (gray squares, where the higher values correspond to petrologic type 1 and 2 and the lower values are type 3). Average values for comet Halley particles and stratospheric IDPs (*15*, *16*) are marked by a black star and a large solid circle, respectively. (**C**) An example of a sample thin section from track 35, grain 32, mount 8 (spectrum 5) revealed as a high-resolution (40-nm pixel size) STXM optical density image (scale bar, 1 μm) on the carbon 1s absorption edge.

ticle track, suggesting that these amines, if cometary, originate from submicron particles or gas that directly impacted the collector. Glycine is also present in samples C2054,4 and C086,1 at relative abundances that exceed those found in controls. This may indicate that a cometary component for this amino acid is also present. Compound-specific isotope measurements will be necessary to constrain the origin of these amines. No MA, EA, or glycine was detected in non–acid-hydrolyzed aerogel extracts. This suggests that these amines are present in an acid-soluble bound form rather than as a free primary amine. These results are consistent with the XANES detection of an amine-rich organic polymer in some of the recovered particles.

Raman (Fig. 1B), XANES (Fig. 3), and isotopic (*11*) data all demonstrate that the distribution of organics (overall abundance, functionality, and relative elemental abundances of C, N, and O) is heterogeneous both within particles and between particles. The STXM XANES results show variations in the physical distribution of these materials within particles, and the IR mapping of particle tracks (Fig. 2) shows the presence of organic features in some impact tracks but not others. The degree to which these variations represent heterogeneity in the original samples versus differences in impact processing is currently not fully constrained. On the whole, the chemical variations suggest that cometary organics do not represent an equilibrated reservoir of materials.

Most of the organic material in meteorites is in insoluble macromolecular phases. In contrast, the Stardust samples show evidence of abundant, relatively labile organics. In many cases, the organic components that produce the –OH, $–CH_3$, $–CH_2–$, and C=O IR absorption bands extend well beyond the visible edge of the track (Fig. 2). This suggests that the incoming particles contained organics that volatilized during impact and diffused into the surrounding aerogel. This material is unlikely to be due to impact-altered C from the aerogel because similar tracks are seen in the same aerogels that show no IR-detectable organics beyond those seen in the original aerogel (Fig. 2). All impacting particles had identical velocities, and tracks of similar length probably had similar impact energies. Consequently, similar amounts of organics would be expected in all tracks if this material came solely from reprocessing of C in the aerogel. Also, if impact-driven oxidation of C in the aerogel was occurring, the C=O band might be expected to be seen in and around all tracks, but this feature is only seen in tracks with the other organic features. Finally, locations near tracks show no deficits of the $–CH_3$ original to the aerogel, implying that the original C has not been substantially converted to other forms.

Hydrogen isotopic measurements were made by SIMS in fragments of five particles (*11*). D/H enrichments up to three times terrestrial were observed in three of five measured samples. D enrichments are often seen in meteoritic and IDP organics and are thought to be due to materials with an interstellar/protostellar chemical heritage (*18*–*20*). In all cases, the D-rich H is heterogeneously distributed within the samples and is associated with C, indicating it is organic. The elevated D/H ratios are comparable to those of many IDPs and meteoritic samples, although none of the cometary samples examined to date have shown ratios as extreme as the most anomalous values measured in some IDPs, meteorites, and some cometary coma gases.

Isotopic anomalies are also observed in C and N (*11*). As with IDPs and meteorites, these anomalies often appear in the form of "hot spots" that differ from the surrounding particle. NanoSIMS ion imaging demonstrates that N and S are associated with organic molecules (Fig. 4). The samples show a distribution of N/C ratios ranging from 0.005 to values approaching 1. Some particles exhibit the entire range of values, whereas others fall more uniformly at the high N/C end of the range, consistent with the XANES data (Fig. 3B). However, there are regions with high C content that are not rich in N. Sulfur is typically associated with C and N but is also distributed in small hot spots, presumably due to sulfides, which are commonly seen in the returned samples (*21*).

When observed, the D and/or ^{15}N enhancements provide clear evidence of a cometary origin for the organics and suggest that cometary organics contain a population with an interstellar/protostellar chemical heritage. Particles with measured isotopic anomalies are represented among the samples studied by other techniques by the Organics PET. For example, FC9,0,13,1,0 (track 13, grain 1) (particle 6 in Fig. 3) was examined by XANES, and track 13, particle 1; track 17, grain 1; and track 35, grain 25 were measured by Raman.

In terms of sample heterogeneity, the organics found in Stardust samples are similar to stratospheric IDPs and primitive meteorites. Like meteoritic organic matter, they contain both aromatic and nonaromatic fractions. However, the Stardust samples exhibit a greater range of compositions (higher O and N concentrations), include an abundant organic component that is poor in aromatics, and contain a more labile fraction. These latter two "components" could possibly be accounted for by a single population of organics. The nonaromatic fraction appears to be far more abundant, relative to aromatics, than is seen in meteorites. In general terms, the organics in Stardust samples are even more "primitive" than those in meteorites and IDPs, at least in terms of being highly heterogeneous and unequilibrated.

The Cometary and Interstellar Dust Analyzer (CIDA) TOF-MS instrument on the Stardust spacecraft detected very few particle impacts during the flyby (*22*). However, some of the returned mass spectra suggest the presence of particles with a nitrogen-rich chemistry and lower abundances of O, implying that nitriles or polycyanides may have been present (*22*). Although direct comparisons are not possible, studies of the samples confirm that N-rich components are present in the dust.

The presence of high O and N contents and the high ratios of $–CH_2–/–CH_3$ seen in the infrared data indicate that the Stardust organics are not similar to the organic materials seen in the diffuse ISM, which look more similar to the insoluble macromolecular material seen in primitive mete-

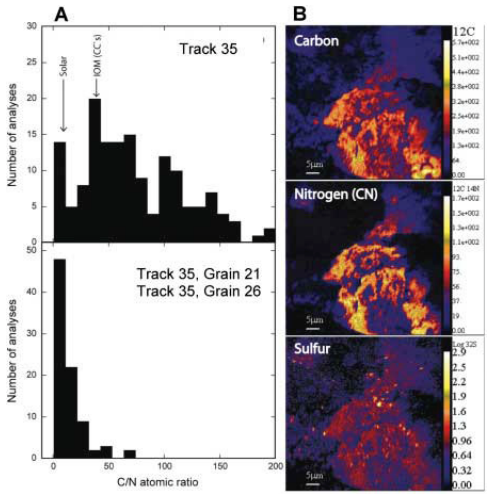


Fig. 4. Distribution of C and N. (**A**) Histograms of C/N ratios in organics in three different Stardust samples. One sample (top) shows a large spread in C/N, whereas two samples (bottom) have organics characterized by low C/N ratios, consistent with the presence of volatile organic molecules such as HCN or their polymer counterparts. (**B**) NanoSIMS images of the distribution of C, N, and S in a region of an aerogel sample from along track 35 containing cometary materials. The intensity of the signal increases from blue to red to bright yellow. C, N, and S distributions are clearly correlated, although considerable variations in their relative abundances are observed. S is also present in a population of hot spots that likely indicate the presence of sulfides. The color scale in the S map is logarithmic, in order to show the large difference in S count rates between the organics and the sulfides. The distribution of C and N is qualitatively similar in particles both with and without ^{15}N excesses. The location labeled IOM (CCs) in the upper left panel denotes the C/N ratio of the insoluble organic matter found in carbonaceous chondrites.

orites, but with even lower O/C ratios (*23*). This suggests that the Stardust organics are not the direct result of stellar ejecta or diffuse ISM processes but rather result from dense cloud and/or protosolar nebular processes. The high O and N contents, lower aromatic contents, and elevated $–CH_2–/–CH_3$ ratios are all qualitatively consistent with what is expected from radiation processing of astrophysical ices and the polymerization of simple species such as HCO, H_2CO, and HCN (*24*–*26*).

The Stardust samples clearly contain an organic component that is more labile than the materials seen in meteorites and IDPs. These labile materials may be absent from stratospheric IDPs because they are lost during atmospheric entry heating and/or are destroyed or modified by radiation during the IDPs' transit from parent body to Earth. Given the O- and N-rich nature of the Stardust materials, these labile organics could represent a class of materials that have been suggested as parent molecules to explain the extended coma sources of some molecular fragments like CN (*27*, *28*). The high O/C and N/C ratios of the samples fall well outside the range of most meteorites and, interestingly enough, reach higher values than those observed at comet Halley by the Giotto spacecraft (*15*). In this respect, some of the returned material appears to represent a new class of organics not previously observed in other extraterrestrial samples.

References and Notes

1. M. C. Festou, H. U. Keller, H. A. Weaver, Eds., *Comets II* (Univ. of Arizona Press, Tucson, AZ, 2004).
2. A. H. Delsemme, *Adv. Space Res.* **12**, 5 (1992).
3. C. F. Chyba, C. Sagan, *Nature* **355**, 125 (1992).
4. D. E. Brownlee *et al.*, *J. Geophys. Res.* **108**, E10, 8111, p. 1-1 (2003).
5. D. E. Brownlee *et al.*, *Science* **314**, 1711 (2006).
6. Materials and methods are available as supporting material on *Science* Online.
7. S. Clemett, C. Maechling, R. Zare, P. Swan, R. Walker, *Science* **262**, 721 (1993).
8. B. Wopenka, J. D. Pasteris, *Am. Mineral.* **78**, 533 (1993).
9. L. Bonal, E. Quirico, M. Bourot-Denise, G. Montagnac, *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1849 (2006).
10. B. Wopenka, *EPSL* **88**, 221 (1988).
11. K. D. McKeegan *et al.*, *Science* **314**, 1724 (2006).
12. L. P. Keller *et al.*, *Science* **314**, 1728 (2006).
13. G. Matrajt *et al.*, *Astron. Astrophys.* **433**, 979 (2005).
14. S. A. Sandford *et al.*, *Astrophys. J.* **371**, 607 (1991).
15. J. Kissel, F. R. Krueger, *Nature* **326**, 755 (1987).
16. G. J. Flynn, L. P. Keller, S. Wirick, C. Jacobsen, *Proceedings of the 8th International Conference on X-ray Microscopy*, IPAP Conf. Series **7**, 315 (2006).
17. D. P. Glavin *et al.*, *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 889 (2006).
18. S. Messenger, *Nature* **404**, 968 (2000).
19. J. Aléon, F. Robert, *Icarus* **167**, 424 (2004).
20. H. Busemann *et al.*, *Science* **312**, 727 (2006).
21. M. E. Zolensky *et al.*, *Science* **314**, 1741 (2006).
22. J. Kissel, F. R. Krueger, J. Silén, B. C. Clark, *Science* **304**, 1774 (2004).
23. Y. J. Pendleton, L. J. Allamandola, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **138**, 75 (2002).
24. M. P. Bernstein, S. A. Sandford, L. J. Allamandola, S. Chang, M. A. Scharberg, *Astrophys. J.* **454**, 327 (1995).
25. W. A. Schutte, L. J. Allamandola, S. A. Sandford, *Icarus* **104**, 118 (1993).
26. G. Strazzulla, G. A. Baratta, M. E. Palumbo, *Spectrochim. Acta A* **57**, 825 (2001).
27. M. J. Mumma, P. R. Weissman, S. A. Stern, in *Protostars and Planets III*, E. H. Levy, J. I. Lunine, M. S. Matthews, Eds. (Univ. of Arizona Press, Tucson, AZ, 1993), pp. 1171–1252.
28. G. Strazzulla, *Space Sci. Rev.* **90**, 269 (1999).
29. E. Quirico, J. Borg, P.-I. Raynal, G. Montagnac, L. D'Hendecourt, *Planet. Space Sci.* **53**, 1443 (2005).
30. G. A. Baratta *et al.*, *J. Raman Spectrosc.* **35**, 487 (2004).

31. The Stardust Organics Preliminary Examination Team is grateful to NASA for funding and supporting the mission and to the hundreds of other team members that were involved in design, construction, flying, and recovery of the mission. The Organics Team, from 31 organizations, gratefully acknowledges their supporting institutions.

Supporting Online Material

www.sciencemag.org/cgi/content/full/314/5806/1720/DC1
Materials and Methods
Figs. S1 to S9
References

3 October 2006; accepted 9 November 2006
10.1126/science.1135841

REPORT

Isotopic Compositions of Cometary Matter Returned by Stardust

Kevin D. McKeegan,[1*] Jerome Aléon,[2,3,4] John Bradley,[3] Donald Brownlee,[5] Henner Busemann,[6] Anna Butterworth,[7] Marc Chaussidon,[8] Stewart Fallon,[3,4] Christine Floss,[9] Jamie Gilmour,[10] Matthieu Gounelle,[11] Giles Graham,[3] Yunbin Guan,[12] Philipp R. Heck,[13] Peter Hoppe,[13] Ian D. Hutcheon,[3,4] Joachim Huth,[13] Hope Ishii,[3] Motoo Ito,[14] Stein B. Jacobsen,[15] Anton Kearsley,[16] Laurie A. Leshin,[17] Ming-Chang Liu,[1] Ian Lyon,[10] Kuljeet Marhas,[9] Bernard Marty,[8] Graciela Matrajt,[5] Anders Meibom,[11] Scott Messenger,[14] Smail Mostefaoui,[11] Sujoy Mukhopadhyay,[15] Keiko Nakamura-Messenger,[14,18] Larry Nittler,[6] Russ Palma,[19,20] Robert O. Pepin,[20] Dimitri A. Papanastassiou,[21] François Robert,[11] Dennis Schlutter,[20] Christopher J. Snead,[7] Frank J. Stadermann,[9] Rhonda Stroud,[22] Peter Tsou,[21] Andrew Westphal,[7] Edward D. Young,[1] Karen Ziegler,[1] Laurent Zimmermann,[8] Ernst Zinner[9]

Hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen isotopic compositions are heterogeneous among comet 81P/Wild 2 particle fragments; however, extreme isotopic anomalies are rare, indicating that the comet is not a pristine aggregate of presolar materials. Nonterrestrial nitrogen and neon isotope ratios suggest that indigenous organic matter and highly volatile materials were successfully collected. Except for a single ^{17}O-enriched circumstellar stardust grain, silicate and oxide minerals have oxygen isotopic compositions consistent with solar system origin. One refractory grain is ^{16}O-enriched, like refractory inclusions in meteorites, suggesting that Wild 2 contains material formed at high temperature in the inner solar system and transported to the Kuiper belt before comet accretion.

The isotopic compositions of primitive solar system materials record evidence of chemical and physical processes involved in the formation of planetary bodies ~4.6 billion years ago and, in some cases, provide a link to materials and processes in the molecular cloud that predated our solar system. The vast majority of isotopic analyses of extraterrestrial materials have been performed on chondritic (undifferentiated) meteorites, samples of asteroids that likely accreted at 2 to 4 astronomical units (AU) within the first few million years of solar system history. Comets formed in much colder regions of the protoplanetary disk and are widely considered to consist of more primitive matter than even the most unequilibrated meteorites.

Analyses of isotope compositions of comets are rare. Measurements of D/H, $^{13}C/^{12}C$, $^{15}N/^{14}N$, or $^{18}O/^{16}O$ have been made for a few abundant molecules in gases of several comet comae by ground-based spectroscopy (*1*–*3*) and of comet P/Halley by mass spectrometers on the Giotto spacecraft (*4*). Direct measurements of isotope compositions in the dust fraction of comets are limited to low-precision data from the Halley flyby (*5*). Isotopic measurements of stratosphere-collected interplanetary dust particles (IDPs) demonstrate the highly primitive nature of many anhydrous IDPs [e.g., (*6*, *7*)]; however, a cometary origin for specific individual particles cannot be ascertained. Here, we report laboratory analyses of the light "stable" isotopes of H, C, N, O, and Ne in individual grains, particle fragments, crater debris, and/or trapped volatile materials collected from comet 81P/Wild 2 and returned to Earth by the NASA Discovery Mission, Stardust.

The goals of the Isotope Preliminary Examination Team analyses are to provide first-order answers to questions relating to the provenance of Wild 2 dust: (i) Does the comet consist of a mechanical agglomeration of essentially unprocessed, or perhaps only thermally annealed, presolar materials? (ii) Do comets provide a well-preserved reservoir of circumstellar dust grains (*8*) with distinct nucleosynthetic histories (i.e., stardust)? (iii) Can isotopic signatures establish whether extraterrestrial organic materials are present above contamination levels? (iv) What are the

Keller et al., 2006

"Infrared spectroscopy of Comet 81P/Wild 2 samples returned by Stardust."

Article publié dans *Science*

H and O, Pee Dee belemnite (PDB) for C, and air for N. Absolute values for these standards are defined as $(D/H)_{SMOW} = 1.556 \times 10^{-4}$; $(^{18}O/^{16}O)_{SMOW} = 2.0052 \times 10^{-3}$; $(^{17}O/^{16}O)_{SMOW} = 3.8288 \times 10^{-4}$; $(^{13}C/^{12}C)_{PDB} = 1.12372 \times 10^{-2}$; $(^{15}N/^{14}N)_{Air} = 3.6765 \times 10^{-3}$. Unless noted, reported uncertainty estimates are 2σ (standard error).

11. S. Messenger, R. M. Walker, in *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, T. J. Bernatowicz, E. K. Zinner, Eds. (American Institute of Physics, St. Louis, MO, 1997), AIP Conf. Proc. vol. 402, pp. 545–564.
12. J. Aléon, C. Engrand, F. Robert, M. Chaussidon, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 4399 (2001).
13. S. Messenger, *Nature* **404**, 968 (2000).
14. H. Busemann *et al.*, *Science* **312**, 727 (2006).
15. R. Meier *et al.*, *Science* **279**, 1707 (1998).
16. A. Bar-Nun, T. Owen, in *Solar System Ices*, B. B. Schmidt, C. De Bergh, M. Festou, Eds. (Kluwer, Norwell, MA, 1998), pp. 353–366.
17. D. D. Clayton, L. R. Nittler, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **42**, 39 (2004).
18. J. Aléon, F. Robert, M. Chaussidon, B. Marty, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3773 (2003).
19. D. C. Jewitt, H. E. Matthews, R. Meier, *Science* **278**, 90 (1997).
20. T. Owen, T. Encrenaz, *Space Sci. Rev.* **106**, 121 (2003).
21. K. Hashizume, M. Chaussidon, B. Marty, F. Robert, *Science* **290**, 1142 (2000).
22. K. Hashizume, M. Chaussidon, B. Marty, K. Terada, *Astrophys. J.* **600**, 480 (2004).
23. F. Robert, S. Epstein, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 81 (1982).
24. R. N. Clayton, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 115 (1993).
25. For example, CAIs are nearly always enriched in ^{16}O compared to chondrules, and carbonaceous chondrite materials are more ^{16}O-enriched than their petrologically similar counterparts (chondrules, matrix, etc.) in ordinary chondrites.
26. L. R. Nittler, in *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, T. J. Bernatowicz, E. K. Zinner, Eds. (American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1997), pp. 59–82.
27. M. E. Zolensky *et al.*, *Science* **314**, 1735 (2006).
28. K. D. McKeegan, *Science* **237**, 1468 (1987).
29. F. Kemper, W. J. Vriend, A. Tielens, *Astrophys. J.* **609**, 826 (2004).
30. F. Molster, C. Kemper, *Space Sci. Rev.* **119**, 3 (2005).
31. J. Bouwman *et al.*, *Astron. Astrophys.* **375**, 950 (2001).
32. R. van Boekel *et al.*, *Nature* **432**, 479 (2004).
33. J. Bouwman, A. de Koter, C. Dominik, L. Waters, *Astron. Astrophys.* **401**, 577 (2003).
34. K. Liffman, M. Brown, *Icarus* **116**, 275 (1995).
35. F. H. Shu, H. Shang, T. Lee, *Science* **271**, 1545 (1996).
36. D. Bockelée-Morvan, D. Gautier, F. Hersant, J. M. Huré, F. Robert, *Astron. Astrophys.* **384**, 1107 (2002).
37. We thank D. Burnett and G. J. Wasserburg for helpful advice and encouragement during the Preliminary Examination. We acknowledge financial support from the NASA Cosmochemistry Program, the NASA Sample Return Laboratory Instrumentation and Data Analysis Program, the Stardust Participating Scientist Program, the NSF Instrumentation and Facilities Program, the Particle Physics and Astronomy Research Council, the Centre National d'Etudes Spatiales, the CNRS France Etats-Unis program, and the Région Lorraine. Aspects of this work were performed under the auspices of the U.S. Department of Energy by the University of California, Lawrence Livermore National Laboratory, under Contract No. W-7405-Eng-48. We also thank the scientists and engineers at the Jet Propulsion Laboratory and at Lockheed Martin Astronautics whose dedication and skill brought these precious samples back to Earth.

Supporting Online Material

www.sciencemag.org/cgi/content/full/314/5806/1724/DC1
Methods
Fig. S1 to S5
Tables S1 and S6

6 October 2006; accepted 17 November 2006
10.1126/science.1135992

REPORT

Infrared Spectroscopy of Comet 81P/Wild 2 Samples Returned by Stardust

Lindsay P. Keller,[1]* Saša Bajt,[2] Giuseppe A. Baratta,[3] Janet Borg,[4] John P. Bradley,[2] Don E. Brownlee,[5] Henner Busemann,[6] John R. Brucato,[7] Mark Burchell,[8] Luigi Colangeli,[7] Louis d'Hendecourt,[4] Zahia Djouadi,[4] Gianluca Ferrini,[9] George Flynn,[10] Ian A. Franchi,[11] Marc Fries,[6] Monica M. Grady,[11] Giles A. Graham,[2] Faustine Grossemy,[4] Anton Kearsley,[12] Graciela Matrajt,[5] Keiko Nakamura-Messenger,[13] Vito Mennella,[7] Larry Nittler,[6] Maria E. Palumbo,[3] Frank J. Stadermann,[14] Peter Tsou,[15] Alessandra Rotundi,[16] Scott A. Sandford,[17] Christopher Snead,[18] Andrew Steele,[6] Diane Wooden,[17] Mike Zolensky[1]

Infrared spectra of material captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft reveal indigenous aliphatic hydrocarbons similar to those in interplanetary dust particles thought to be derived from comets, but with longer chain lengths than those observed in the diffuse interstellar medium. Similarly, the Stardust samples contain abundant amorphous silicates in addition to crystalline silicates such as olivine and pyroxene. The presence of crystalline silicates in Wild 2 is consistent with mixing of solar system and interstellar matter. No hydrous silicates or carbonate minerals were detected, which suggests a lack of aqueous processing of Wild 2 dust.

Comets are widely believed to be repositories of the building blocks of the solar system that include both presolar and early nebular matter. The nature of the organic and inorganic materials in comets is frequently inferred through the analysis and interpretation of features in their infrared (IR) spectra, especially the mid-IR (2.5 to 15 μm) and far-IR (15 to 100 μm) parts of the spectrum where organic materials and minerals have diagnostic bands. Ground-based and spacecraft observations of comet P/Halley provided new insights into the nature of comets, including their organic inventory (*1*) and mineralogy with the detection of crystalline olivine (*2*–*4*). In the past decade, IR spectroscopy as a method to study comets and objects outside our solar system has blossomed. The Infrared Space Observatory (ISO) obtained IR spectra over a wide spectral range (2.4 to 200 μm) tracing the widespread occurrence of crystalline silicates in many astrophysical objects including comets, young stars (e.g., Herbig Ae/Be stars), and evolved stars [(*5*) and references therein] following ground-based observations (*6*, *7*). The Spitzer Space Telescope has substantially extended and broadened that view. The inferred mineralogy of dust ejecta from the Deep Impact mission, which includes phases such as hydrous silicates and carbonate minerals, is already challenging long-held beliefs on the nature of comets (*8*). In addition, a large database (*9*, *10*) exists on the physical properties (e.g., composition, mineralogy, isotopic systematics, IR spectra) of cometary interplanetary dust particles (IDPs) collected in Earth's stratosphere. With bona fide samples of a specific comet now returned by the Stardust mission (*11*), the detailed analysis of these samples can be used to test the chemical and mineralogical composition of comets as determined from astronomical measurements, comet encounter missions (Giotto, Puma, Deep Impact), and laboratory analyses of cometary IDPs.

We present results obtained by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy on materials from comet 81P/Wild 2 returned by the Stardust mission and compare them with astronomical data and laboratory results from primitive solar system materials. Indigenous organic matter from Wild 2 was collected by the Stardust mission and survived capture [see also (*12*)]. It is associated with discrete grains and as finely disseminated material within impact cavities in the aerogel collection medium. FTIR measurements of extracted grains and in situ measurements from individual impact tracks show absorption features in the C-H stretching region that are consistent with long-chain aliphatic hydrocarbons (Fig. 1). The IR feature consists of a strong CH_2 asymmetric stretch at ~2925 cm^{-1} and a weaker CH_3 asymmetric stretch at ~2960 cm^{-1}. A third aliphatic CH stretching band is seen near 2855 cm^{-1}. In pure aliphatic hydrocarbons, this region contains two distinct features due to the symmetric stretching vibrations of CH_3 and CH_2 groups. However, these two modes often become strongly blended when the aliphatic groups are bound to strongly perturbing

groups (e.g., aromatic molecules) (*13*, *14*). The Wild 2 spectra are consistent with the presence of aliphatic groups attached to other molecules. Weak carbonyl C=O and C–C bending vibrations also occur in spectra from several grains. Hydrogen isotopic measurements show that the organic-rich grain in Fig. 1 is moderately enriched in deuterium (*15*). The Stardust aerogel contains organic residue from its manufacture and shows CH_2 symmetric and asymmetric bands at ~2872 and ~2967 cm^{-1}, respectively, and a CH_3 asymmetric band at ~2928 cm^{-1}. The aerogel C-H feature is dominated by the CH_3 symmetric stretch band at ~2967 cm^{-1} and is distinct from the Wild 2 organic matter (Fig. 1). The aromatic CH feature at ~3050 cm^{-1} has been detected in two of the grains analyzed to date by IR spectroscopy, including grain C2054,0,35,16,0 (Fig. 2). Aromatic species have also been detected in Stardust samples by two-step laser desorption–laser ionization mass spectrometry, and a highly disordered graphitic carbon has been observed with Raman spectroscopy [the G bands are characteristic of aromatic carbon (*12*)].

The observed C-H feature in Stardust particles bears a close resemblance to the features seen in primitive IDPs in terms of peak shapes, positions, and the CH_2/CH_3 stretching band depth ratio (*14*, *16*, *17*). The observed CH_2/CH_3 band depth ratio in the Wild-2 particles is ~2.5 and is the same as the average value obtained from IR spectra of anhydrous IDPs. This ratio is clearly larger than that measured for the macromolecular material extracted from primitive carbonaceous chondrite meteorites such as Orgueil and Murchison, which have CH_2/CH_3 band depth ratios of ~1.1 (*16*, *18*, *19*). There are also large differences between the Wild 2 CH features and those observed in astronomical measurements (Fig. 1). The organic component of interstellar dust in the diffuse interstellar medium (ISM) is dominated by hydrocarbons (both aliphatic and aromatic forms) with little or no O in attached functional groups such as carbonyl and alcohols (*20*). The C-H stretching features of aliphatic hydrocarbons are observed along many lines of sight in the diffuse ISM (*13*, *18*, *21*–*24*) and show CH_2/CH_3 band depth ratios ranging from 1.1 to 1.25 (*13*, *21*), indicating that the aliphatic chains in Wild 2 particles and IDPs are longer (or less branched) than those in the diffuse ISM. The fact that the CH_2/CH_3 ratios of the cometary grains and the ISM grains are different suggests that the primary organic materials that formed in the ISM may have been processed before their incorporation into the parent body. Processing of Wild 2 organic matter is also supported by the higher O/C ratios of the Stardust samples relative to diffuse ISM organics (*12*).

Comparison of the Wild 2 C-H feature to that in other comets is difficult. Astronomical measurement of the C-H feature in most comets (*1*) is complicated because it represents a mixture of gas-phase species such as CH_3OH superimposed on absorption bands from solid grains (*25*). After subtraction of the gas-phase molecules, the remaining solid-phase carbonaceous material shows a strong contribution from the asymmetric CH_2 stretching vibration of aliphatic hydrocarbons (*25*), which is consistent with observations from the Wild-2 samples.

The extent to which the capture process modified Wild 2 organic matter is currently not fully understood. Certainly there has been redistribution of organic material along the walls and margins of the impact bulbs (*12*), and there is lack of petrographically recognizable carbonaceous material associated with many terminal particles (*26*). Labile organic material that is moderately deuterium-rich survived capture, and Raman spectroscopy data from the same grain are consistent with very primitive and poorly ordered carbonaceous material.

Amorphous silicates are the dominant silicate in the ISM and show a broad and featureless absorption band in the IR that has a maximum at 9.7 μm (*27*). The contribution of crystalline silicates such as olivine and pyroxene to this feature is estimated to be <2% (*28*, *29*). Amorphous silicates are also a major component of anhydrous IDPs, many of which are believed to have a cometary origin. The majority of amorphous silicates in IDPs occur as GEMS (glass with embedded metal and sulfides) grains (*30*). GEMS grains are typically 0.1 to 0.5 μm in diameter, contain variable amounts of nanophase FeNi metal and Fe sulfide grains as

[1]Astromaterials Research and Exploration Science Directorate, Mail Code KR, NASA-Johnson Space Center, Houston, TX 77058, USA. [2]Institute for Geophysics and Planetary Physics, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550, USA. [3]Istituto Nazionale di Astrofisica (INAF)–Osservatorio Astrofisico di Catania, Via Santa Sofia 78, 95123 Catania, Italy. [4]Institut d'Astrophysique Spatiale, 91405 Orsay Cedex, France. [5]Department of Astronomy, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA. [6]Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution, Washington, DC 20015, USA. [7]INAF–Osservatorio Astronomico di Capodimonte, Via Moiariello 16, 80131 Napoli, Italy. [8]School of Physical Science, University of Kent, Canterbury, Kent CT2 7NR, UK. [9]Novaetech s.r.l., Piazza Pilastri 18, 80125 Napoli, Italy. [10]Physics Department, State University of New York, Plattsburgh, NY 12901, USA. [11]Open University, Milton Keynes MK7 6AA, UK. [12]Department of Mineralogy, Natural History Museum, London SW7 5BD, UK. [13]Engineering Science Contract Group, NASA Johnson Space Center, Houston, TX 77058, USA. [14]Laboratory for Space Sciences, Washington University, St. Louis, MO 63160, USA. [15]Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91109, USA. [16]Dipartimento di Scienze Applicate, Università degli Studi di Napoli "Parthenope," 80133 Napoli, Italy. [17]Astrophysics Branch, NASA-Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, USA. [18]Department of Physics, University of California, Berkeley, CA 94720, USA.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: lindsay.p.keller@nasa.gov

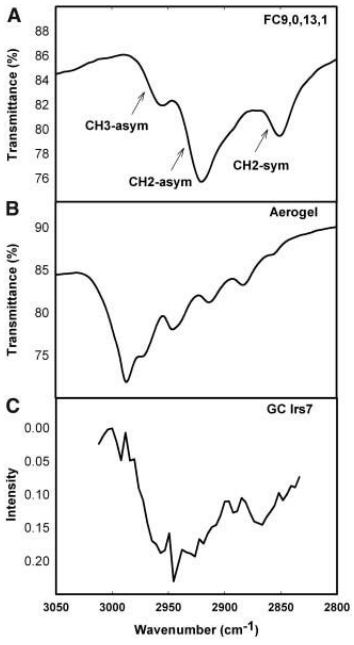


Fig. 1. (**A** and **B**) The C-H stretching features from grain FC9,0,13,1 (**A**) showing well-resolved CH_2 and CH_3 stretching features distinct from the CH_3-dominated feature from aerogel (**B**). (**C**) A C-H feature obtained through the diffuse ISM (*13*).

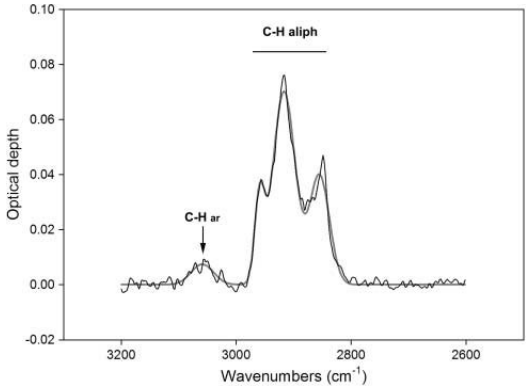


Fig. 2. The C-H stretch features of particle C2054,0,35,16,0 after continuum subtraction. The aromatic C-H feature is labeled C-H ar; the aliphatic C-H feature is labeled C-H aliph.

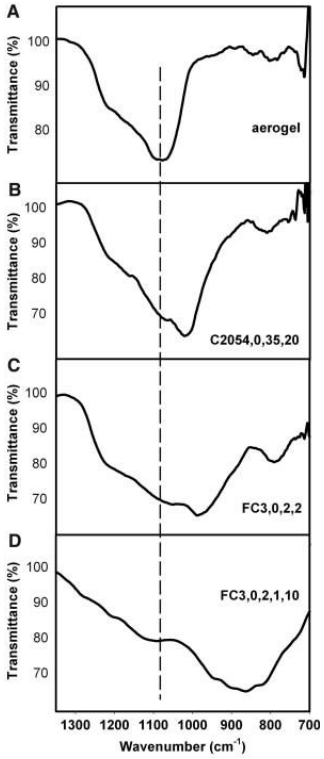


Fig. 3. The Si-O stretching feature in aerogel (**A**) compared to the range of amorphous silicate features observed in Wild-2 grains extracted from aerogel (**B** to **D**). The vertical dashed line marks the maximum absorption from aerogel.

inclusions in an amorphous silicate matrix, and have IR spectral properties in some cases similar to those of ISM amorphous silicates. One expectation based on the IDP results is that GEMS-like amorphous silicates might be similarly abundant in Wild 2. Indeed, despite complications due to overlap with the aerogel Si-O feature, the majority of Wild 2 particles analyzed to date (40 of 49) with IR spectroscopy are dominated by amorphous silicates whose maximum absorption feature occurs between 1050 and 850 cm^{-1} (Fig. 3). Electron microscopy (EM) observations show that the amorphous silicates in the Wild 2 particles contain abundant nanophase FeNi metal grains and FeNi sulfides dispersed in an amorphous Mg-silicate matrix (Fig. 4) that is in general similar to GEMS grains but differs in detail (*26*). The IR spectrum from the GEMS-like grains mapped in Fig. 4 is similar to that observed for GEMS in IDPs (*30*) and the silicate feature observed in the diffuse ISM (*28*). The x-ray maps in Fig. 4 show compositional heterogeneity at the ~0.1-μm scale similar to that in IDP GEMS grains that were not erased by the thermal pulse experienced during capture. However, TEM observations of many of these particles also show evidence for vesiculation of the amorphous silicate matrix and partial loss of sulfur that may indicate thermal alteration during capture or interaction with aerogel (*26*). Without coordinated transmission electron microscopy (TEM) and perhaps ion microprobe measurements, it is not possible to distinguish primary Wild 2 amorphous silicates from secondary glasses that may have been produced during capture from their FTIR spectra.

Extracted terminal particles and some of the grains extracted from the base of the impact "bulbs" show sharp features in mid- and far-IR spectra consistent with crystalline silicates. The silicates identified to date by IR include enstatite, olivine, and diopside with pyroxene predominating (6 of 8 grains). Similar trends are observed in anhydrous IDPs where pyroxene is more abundant than olivine (*31*). Far-IR measurements were obtained from terminal particles in aerogel keystones. Despite the thickness of aerogel, IR bands for enstatite, olivine, and diopside were observed. The one olivine-rich terminal particle lacked the strong 33-μm feature commonly observed in Mg-rich olivines (>Fo 90) such as those observed in comet Hale-Bopp (*32*) and young stellar objects and is consistent with a more Fe-rich olivine composition (~Fo 75). The IR spectral properties of Wild 2 particles show marked similarities to astronomical IR spectra from young stellar objects and comets but are distinct from the spectra of primitive meteorites, which are dominated by crystalline silicates, mainly olivine, or phyllosilicates in the CI and CM chondrites.

No definitive FTIR evidence for hydrated silicates or carbonates at the percent level has been observed to date in any of the extracted particles. We specifically searched for 3- and 6-μm structural OH bands and the distinctive carbonate band at 6.8 μm in the Wild 2 spectra. The possibility exists that thermal effects from capture may have destroyed fine-grained phyllosilicates and carbonates. However, this possibility is not supported by mineralogical analysis of the particles, because the thermal breakdown products of phyllosilicates and carbonates are readily recognized by TEM and have not been observed to date (*26*).

The presence of crystalline silicates in the Wild 2 samples indicates that this comet is not simply an assemblage of preserved ISM silicates, but rather is a mixture of presolar and solar system materials.

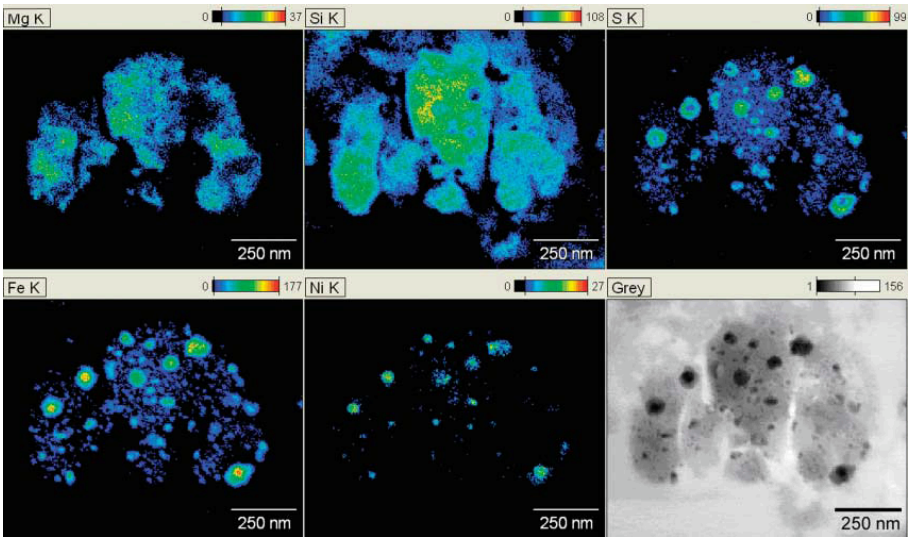


Fig. 4. Elemental x-ray (k-line) maps of a GEMS-like object from a thin section of grain C044, track 7, showing preserved chemical heterogeneity at the 0.1-μm scale typical of GEMS grains in IDPs (*33*). The Fe, Ni, and S maps show the locations of the nanophase FeNi metal and sulfide inclusions within the amorphous silicate matrix. The gray image is a bright-field TEM image of the GEMS-like object. The color scale in the element maps is x-ray counts.

References and Notes

1. M. J. Mumma, P. R. Weissman, S. A. Stern, In *Protostars and Planets III*, E. H. Levy, J. I. Lunine, M. S. Matthews, Eds. (Univ. of Arizona Press, Tucson, AZ, 1993), pp. 1172–1252.
2. J. D. Bregman *et al.*, *Astron. Astrophys.* **187**, 616 (1987).
3. J. D. Bregman *et al.*, *Astron. Astrophys.* **334**, 1044 (1988).
4. H. Campins, E. V. Ryan, *Astrophys. J.* **341**, 1059 (1989).
5. F. J. Molster, L. B. F. M. Waters, in *Astromineralogy, Lecture Notes in Physics*, T. K. Henning, Ed. (Springer, Berlin, 2003), pp. 121–170.
6. D. H. Wooden *et al.*, *Astrophys. J.* **517**, 1034 (1999).
7. D. E. Harker *et al.*, *Astrophys. J.* **580**, 579 (2002).
8. C. M. Lisse *et al.*, *Science* **313**, 635 (2006).
9. F. J. M. Rietmeijer, *Rev. Mineral.* **36**, 95 (1998).
10. J. P. Bradley, in *Treatise on Geochemistry,* vol. 1, H. D. Holland, K. K. Turekian, Eds. (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 1121–1140.
11. D. E. Brownlee *et al.*, *Science* **314**, 1711 (2006).
12. S. A. Sandford *et al.*, *Science* **314**, 1720 (2006).
13. S. A. Sandford *et al.*, *Astrophys. J.* **371**, 607 (1991).
14. L. P. Keller *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2577 (2004).
15. K. D. McKeegan *et al.*, *Science* **314**, 1724 (2006).
16. G. J. Flynn, L. P. Keller, M. Feser, S. Wirick, C. Jacobsen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4791 (2003).
17. G. Matrajt *et al.*, *Astron. Astrophys.* **433**, 979 (2005).
18. P. Ehrenfreund, F. Robert, L. D'Hendencourt, F. Behar, *Astron. Astrophys.* **252**, 712 (1991).
19. A. Gardinier *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 9 (2000).
20. Y. J. Pendleton, L. J. Allamandolla, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **138**, 75 (2002).
21. Y. J. Pendleton *et al.*, *Astrophys. J.* **437**, 683 (1994).
22. D. C. B. Whittet *et al.*, *Astrophys. J.* **490**, 729 (1997).
23. J. E. Chiar *et al.*, *Astrophys. J.* **537**, 749 (2000).
24. E. Dartois *et al.*, *Astron. Astrophys.* **423**, 549 (2004).
25. M. A. DiSanti *et al.*, *Icarus* **116**, 1 (1995).
26. M. E. Zolensky *et al.*, *Science* **314**, 1735 (2006).
27. J. Dorschner, T. Henning, *Astron. Astrophys. Rev.* **6**, 271 (1995).
28. F. Kemper, W. J. Vriend, A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.* **609**, 826 (2004).
29. F. Kemper, W. J. Vriend, A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.* **633**, 534 (2005).
30. J. P. Bradley *et al.*, *Science* **285**, 1716 (1999).
31. G. J. Flynn, L. P. Keller, *Workshop on Cometary Dust in Astrophysics*, LPI Contribution No. 1182, #6053 (2003).
32. J. Crovisier *et al.*, *Science* **275**, 1904 (1997).
33. L. P. Keller, S. Messenger, *Lunar Planet Sci.* **35**, 1985 (2004).

34. We thank L. Carr and R. Smith for providing key support for the far-IR measurements at the National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory; M. Martin and Z. Hao at the Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory; and the personnel of Assing S.p.A. for their availability and technical assistance. Supported by grants from the NASA Cosmochemistry and Origins programs (L.P.K.) Some of this work was performed in part under the auspices of the U.S. Department of Energy by the Lawrence Livermore National Laboratory under contract W-7405-ENG-48. The Advanced Light Source is supported by the Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division, of the U.S. Department of Energy under contract DE-AC03-76F00098 at Lawrence Berkeley National Laboratory. The work was also supported by the Università di Napoli "Parthenope," INAF, and MIUR.

Supporting Online Material

www.sciencemag.org/cgi/content/full/314/5806/1728/DC1
SOM Text

2 October 2006; accepted 15 November 2006
10.1126/science.1135796

REPORT

Elemental Compositions of Comet 81P/Wild 2 Samples Collected by Stardust

George J. Flynn,[1]* Pierre Bleuet,[2] Janet Borg,[3] John P. Bradley,[4] Frank E. Brenker,[5] Sean Brennan,[6] John Bridges,[7] Don E. Brownlee,[8] Emma S. Bullock,[9] Manfred Burghammer,[2] Benton C. Clark,[10] Zu Rong Dai,[4] Charles P. Daghlian,[11] Zahia Djouadi,[3] Sirine Fakra,[12] Tristan Ferroir,[13] Christine Floss,[14] Ian A. Franchi,[7] Zack Gainsforth,[15] Jean-Paul Gallien,[16] Philippe Gillet,[13] Patrick G. Grant,[4] Giles A. Graham,[4] Simon F. Green,[7] Faustine Grossemy,[3] Philipp R. Heck,[17] Gregory F. Herzog,[18] Peter Hoppe,[17] Friedrich Hörz,[19] Joachim Huth,[17] Konstantin Ignatyev,[6] Hope A. Ishii,[4] Koen Janssens,[20] David Joswiak,[8] Anton T. Kearsley,[21] Hicham Khodja,[16] Antonio Lanzirotti,[22] Jan Leitner,[23] Laurence Lemelle,[13] Hugues Leroux,[24] Katharina Luening,[6] Glenn J. MacPherson,[9] Kuljeet K. Marhas,[14] Matthew A. Marcus,[12] Graciela Matrajt,[8] Tomoki Nakamura,[25] Keiko Nakamura-Messenger,[26] Tsukasa Nakano,[27] Matthew Newville,[22] Dimitri A. Papanastassiou,[28] Piero Pianetta,[6] William Rao,[29] Christian Riekel,[2] Frans J. M. Rietmeijer,[30] Detlef Rost,[9] Craig S. Schwandt,[26] Thomas H. See,[26] Julie Sheffield-Parker,[31] Alexandre Simionovici,[13] Ilona Sitnitsky,[1] Christopher J. Snead,[15] Frank J. Stadermann,[14] Thomas Stephan,[23] Rhonda M. Stroud,[32] Jean Susini,[2] Yoshio Suzuki,[33] Stephen R. Sutton,[22] Susan Taylor,[34] Nick Teslich,[4] D. Troadec,[24] Peter Tsou,[28] Akira Tsuchiyama,[35] Kentaro Uesugi,[33] Bart Vekemans,[20] Edward P. Vicenzi,[9] Laszlo Vincze,[36] Andrew J. Westphal,[15] Penelope Wozniakiewicz,[21] Ernst Zinner,[14] Michael E. Zolensky[19]

We measured the elemental compositions of material from 23 particles in aerogel and from residue in seven craters in aluminum foil that was collected during passage of the Stardust spacecraft through the coma of comet 81P/Wild 2. These particles are chemically heterogeneous at the largest size scale analyzed (~180 ng). The mean elemental composition of this Wild 2 material is consistent with the CI meteorite composition, which is thought to represent the bulk composition of the solar system, for the elements Mg, Si, Mn, Fe, and Ni to 35%, and for Ca and Ti to 60%. The elements Cu, Zn, and Ga appear enriched in this Wild 2 material, which suggests that the CI meteorites may not represent the solar system composition for these moderately volatile minor elements.

NASA's Stardust spacecraft collected dust particles from comet 81P/Wild 2, at an encounter speed of ~6.1 km/s, in silica aerogel capture cells and in impact craters (*1*). Analytical results from the aerogel and foils were combined to provide a more comprehensive elemental analysis of the Wild 2 particles.

The impacts in aerogel produced elongated cavities called tracks. Wedges of aerogel, called keystones (*2*), containing an entire track were extracted. The volume containing each track was analyzed by means of synchrotron-based x-ray microprobes (SXRMs), providing abundances for elements having an atomic number $Z \geq 16$ (S). One track was subsequently split open, exposing the wall for time-of-flight–secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) analysis, detecting lower-Z elements, particularly Mg and Al. Because Si and O are the major elements in silica aerogel, neither element could be determined in the comet material in tracks. The residues in craters were analyzed by scanning electron microscopy using energy-dispersive x-ray (SEM-EDX) analyses and TOF-SIMS, providing other element abundances, including Mg and Si.

The SXRMs produce intense, focused beams of x-rays that completely penetrate a keystone, exciting fluorescence (*3*). Elemental analysis was performed on keystones containing 23 tracks, which were selected to sample the diversity on the collector, by seven research groups with the use of six different SXRMs (*4*). These tracks range in length from ~250 μm to almost 10,000 μm and vary in shape from conical to bulbous. The Fe content of the tracks varies from ~180 fg to 6.4 ng (table S3), comparable to the Fe in chondritic particles ranging from ~1 to ~30 μm in size. All 23 tracks were approximately normal to the aerogel surface, which was the arrival direction for particles collected from Wild 2 (*1*), whereas interplanetary particles, also collected, arrived over a wide range of orientations. Comets are thought to preserve dust from the early solar system, so we compared the Wild 2 dust to the elemental composition of the CI meteorites (CI) (*5*) because CI is thought to represent the nonvolatile composition of the solar system (*6*).

A map of the K-alpha fluorescence intensity for Fe from a conical track, track 19, shows that the incident particle deposited Fe along much of the entry path (Fig. 1), with only 3% of the total Fe contained in the terminal particle. The fraction of the total Fe detected in the terminal particle varies from track to track, ranging from almost 60% in one terminal particle to zero in two tracks having no detectable terminal particle. In most of the 23 tracks, most of the incident Fe mass is unevenly distributed along the track, indicating that the

Flynn et al., 2006

"Elemental compositions of Comet 81P/Wild 2 samples collected by Stardust."
Article publié dans *Science*

References and Notes

1. M. J. Mumma, P. R. Weissman, S. A. Stern, In *Protostars and Planets III*, E. H. Levy, J. I. Lunine, M. S. Matthews, Eds. (Univ. of Arizona Press, Tucson, AZ, 1993), pp. 1172–1252.
2. J. D. Bregman *et al.*, *Astron. Astrophys.* **187**, 616 (1987).
3. J. D. Bregman *et al.*, *Astron. Astrophys.* **334**, 1044 (1988).
4. H. Campins, E. V. Ryan, *Astrophys. J.* **341**, 1059 (1989).
5. F. J. Molster, L. B. F. M. Waters, in *Astromineralogy, Lecture Notes in Physics*, T. K. Henning, Ed. (Springer, Berlin, 2003), pp. 121–170.
6. D. H. Wooden *et al.*, *Astrophys. J.* **517**, 1034 (1999).
7. D. E. Harker *et al.*, *Astrophys. J.* **580**, 579 (2002).
8. C. M. Lisse *et al.*, *Science* **313**, 635 (2006).
9. F. J. M. Rietmeijer, *Rev. Mineral.* **36**, 95 (1998).
10. J. P. Bradley, in *Treatise on Geochemistry,* vol. 1, H. D. Holland, K. K. Turekian, Eds. (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 1121–1140.
11. D. E. Brownlee *et al.*, *Science* **314**, 1711 (2006).
12. S. A. Sandford *et al.*, *Science* **314**, 1720 (2006).
13. S. A. Sandford *et al.*, *Astrophys. J.* **371**, 607 (1991).
14. L. P. Keller *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2577 (2004).
15. K. D. McKeegan *et al.*, *Science* **314**, 1724 (2006).
16. G. J. Flynn, L. P. Keller, M. Feser, S. Wirick, C. Jacobsen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4791 (2003).
17. G. Matrajt *et al.*, *Astron. Astrophys.* **433**, 979 (2005).
18. P. Ehrenfreund, F. Robert, L. D'Hendencourt, F. Behar, *Astron. Astrophys.* **252**, 712 (1991).
19. A. Gardinier *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 9 (2000).
20. Y. J. Pendleton, L. J. Allamandolla, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **138**, 75 (2002).
21. Y. J. Pendleton *et al.*, *Astrophys. J.* **437**, 683 (1994).
22. D. C. B. Whittet *et al.*, *Astrophys. J.* **490**, 729 (1997).
23. J. E. Chiar *et al.*, *Astrophys. J.* **537**, 749 (2000).
24. E. Dartois *et al.*, *Astron. Astrophys.* **423**, 549 (2004).
25. M. A. DiSanti *et al.*, *Icarus* **116**, 1 (1995).
26. M. E. Zolensky *et al.*, *Science* **314**, 1735 (2006).
27. J. Dorschner, T. Henning, *Astron. Astrophys. Rev.* **6**, 271 (1995).
28. F. Kemper, W. J. Vriend, A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.* **609**, 826 (2004).
29. F. Kemper, W. J. Vriend, A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.* **633**, 534 (2005).
30. J. P. Bradley *et al.*, *Science* **285**, 1716 (1999).
31. G. J. Flynn, L. P. Keller, *Workshop on Cometary Dust in Astrophysics*, LPI Contribution No. 1182, #6053 (2003).
32. J. Crovisier *et al.*, *Science* **275**, 1904 (1997).
33. L. P. Keller, S. Messenger, *Lunar Planet Sci.* **35**, 1985 (2004).

34. We thank L. Carr and R. Smith for providing key support for the far-IR measurements at the National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory; M. Martin and Z. Hao at the Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory; and the personnel of Assing S.p.A. for their availability and technical assistance. Supported by grants from the NASA Cosmochemistry and Origins programs (L.P.K.) Some of this work was performed in part under the auspices of the U.S. Department of Energy by the Lawrence Livermore National Laboratory under contract W-7405-ENG-48. The Advanced Light Source is supported by the Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division, of the U.S. Department of Energy under contract DE-AC03-76F00098 at Lawrence Berkeley National Laboratory. The work was also supported by the Università di Napoli "Parthenope," INAF, and MIUR.

Supporting Online Material

www.sciencemag.org/cgi/content/full/314/5806/1728/DC1
SOM Text

2 October 2006; accepted 15 November 2006
10.1126/science.1135796

REPORT

Elemental Compositions of Comet 81P/Wild 2 Samples Collected by Stardust

George J. Flynn,[1]* Pierre Bleuet,[2] Janet Borg,[3] John P. Bradley,[4] Frank E. Brenker,[5] Sean Brennan,[6] John Bridges,[7] Don E. Brownlee,[8] Emma S. Bullock,[9] Manfred Burghammer,[2] Benton C. Clark,[10] Zu Rong Dai,[4] Charles P. Daghlian,[11] Zahia Djouadi,[3] Sirine Fakra,[12] Tristan Ferroir,[13] Christine Floss,[14] Ian A. Franchi,[7] Zack Gainsforth,[15] Jean-Paul Gallien,[16] Philippe Gillet,[13] Patrick G. Grant,[4] Giles A. Graham,[4] Simon F. Green,[7] Faustine Grossemy,[3] Philipp R. Heck,[17] Gregory F. Herzog,[18] Peter Hoppe,[17] Friedrich Hörz,[19] Joachim Huth,[17] Konstantin Ignatyev,[6] Hope A. Ishii,[4] Koen Janssens,[20] David Joswiak,[8] Anton T. Kearsley,[21] Hicham Khodja,[16] Antonio Lanzirotti,[22] Jan Leitner,[23] Laurence Lemelle,[13] Hugues Leroux,[24] Katharina Luening,[6] Glenn J. MacPherson,[9] Kuljeet K. Marhas,[14] Matthew A. Marcus,[12] Graciela Matrajt,[8] Tomoki Nakamura,[25] Keiko Nakamura-Messenger,[26] Tsukasa Nakano,[27] Matthew Newville,[22] Dimitri A. Papanastassiou,[28] Piero Pianetta,[6] William Rao,[29] Christian Riekel,[2] Frans J. M. Rietmeijer,[30] Detlef Rost,[9] Craig S. Schwandt,[26] Thomas H. See,[26] Julie Sheffield-Parker,[31] Alexandre Simionovici,[13] Ilona Sitnitsky,[1] Christopher J. Snead,[15] Frank J. Stadermann,[14] Thomas Stephan,[23] Rhonda M. Stroud,[32] Jean Susini,[2] Yoshio Suzuki,[33] Stephen R. Sutton,[22] Susan Taylor,[34] Nick Teslich,[4] D. Troadec,[24] Peter Tsou,[28] Akira Tsuchiyama,[35] Kentaro Uesugi,[33] Bart Vekemans,[20] Edward P. Vicenzi,[9] Laszlo Vincze,[36] Andrew J. Westphal,[15] Penelope Wozniakiewicz,[21] Ernst Zinner,[14] Michael E. Zolensky[19]

We measured the elemental compositions of material from 23 particles in aerogel and from residue in seven craters in aluminum foil that was collected during passage of the Stardust spacecraft through the coma of comet 81P/Wild 2. These particles are chemically heterogeneous at the largest size scale analyzed (~180 ng). The mean elemental composition of this Wild 2 material is consistent with the CI meteorite composition, which is thought to represent the bulk composition of the solar system, for the elements Mg, Si, Mn, Fe, and Ni to 35%, and for Ca and Ti to 60%. The elements Cu, Zn, and Ga appear enriched in this Wild 2 material, which suggests that the CI meteorites may not represent the solar system composition for these moderately volatile minor elements.

NASA's Stardust spacecraft collected dust particles from comet 81P/Wild 2, at an encounter speed of ~6.1 km/s, in silica aerogel capture cells and in impact craters (*1*). Analytical results from the aerogel and foils were combined to provide a more comprehensive elemental analysis of the Wild 2 particles.

The impacts in aerogel produced elongated cavities called tracks. Wedges of aerogel, called keystones (*2*), containing an entire track were extracted. The volume containing each track was analyzed by means of synchrotron-based x-ray microprobes (SXRMs), providing abundances for elements having an atomic number $Z \geq 16$ (S). One track was subsequently split open, exposing the wall for time-of-flight–secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) analysis, detecting lower-Z elements, particularly Mg and Al. Because Si and O are the major elements in silica aerogel, neither element could be determined in the comet material in tracks. The residues in craters were analyzed by scanning electron microscopy using energy-dispersive x-ray (SEM-EDX) analyses and TOF-SIMS, providing other element abundances, including Mg and Si.

The SXRMs produce intense, focused beams of x-rays that completely penetrate a keystone, exciting fluorescence (*3*). Elemental analysis was performed on keystones containing 23 tracks, which were selected to sample the diversity on the collector, by seven research groups with the use of six different SXRMs (*4*). These tracks range in length from ~250 μm to almost 10,000 μm and vary in shape from conical to bulbous. The Fe content of the tracks varies from ~180 fg to 6.4 ng (table S3), comparable to the Fe in chondritic particles ranging from ~1 to ~30 μm in size. All 23 tracks were approximately normal to the aerogel surface, which was the arrival direction for particles collected from Wild 2 (*1*), whereas interplanetary particles, also collected, arrived over a wide range of orientations. Comets are thought to preserve dust from the early solar system, so we compared the Wild 2 dust to the elemental composition of the CI meteorites (CI) (*5*) because CI is thought to represent the nonvolatile composition of the solar system (*6*).

A map of the K-alpha fluorescence intensity for Fe from a conical track, track 19, shows that the incident particle deposited Fe along much of the entry path (Fig. 1), with only 3% of the total Fe contained in the terminal particle. The fraction of the total Fe detected in the terminal particle varies from track to track, ranging from almost 60% in one terminal particle to zero in two tracks having no detectable terminal particle. In most of the 23 tracks, most of the incident Fe mass is unevenly distributed along the track, indicating that the

particles are relatively weak. Their behavior during aerogel capture is most like that observed when grains from mechanically weak meteorites, such as Orgueil, are shot at high velocities into aerogel.

The spatial distributions of other elements in each track vary widely (*4*). Nickel is deposited along the entire length of track 19 (Fig. 1). The Ni/Fe ratio summed over the whole track is 0.041, which is within 50% of the CI ratio (0.058) (*5*). However, Ni/Fe is much lower (0.0062) in the terminal particle, demonstrating elemental heterogeneity. Zinc is concentrated along one edge of the track, with almost none detectable in the terminal particle, but ~80% of the total Cr is in the terminal particle.

The terminal particle and the 19 most intense element hot spots along track 19 were analyzed individually, with the use of much longer acquisition times than at each pixel in the maps. Most element/Fe ratios vary by more than two orders of magnitude from spot to spot along this track (Fig. 1). A "whole-track" composition for track 19 (Fig. 1) was determined by adding the element abundances from these 20 analyses. The S/Fe, Cr/Fe, Mn/Fe, and Ni/Fe ratios are similar to the CI values, but the moderately volatile elements Cu, Zn, Ga, and Se are higher than CI, and Ca and Ge are lower.

The whole-track composition for track 19 differs significantly from the composition of the terminal particle (Fig. 1), with the moderately volatile elements being much lower in the terminal particle. Many terminal particles have elemental compositions that are consistent with their being dominated by a single mineral, generally olivine, pyroxene, or sulfide, a result confirmed by mineralogical examination of some extracted particles (*7*). Thus, terminal particle analysis provides limited information on the bulk elemental composition of Wild 2.

No single mineral found in terrestrial or extraterrestrial material has a CI composition. So, a CI composition indicates that the particle is a mixture of compositionally diverse grains. The high variability of the 20 spot analyses along track 19 (Fig. 1) further indicates the particle was an aggregate of diverse grains. However, not all tracks demonstrate near-CI abundances (Fig. 2).

We determined the mean composition of the comet material by summing the measured abundance of each element over all 23 tracks (Table 1 and Fig. 3). The aerogel contains trace quantities of virtually all stable elements (*1*), and several elements are found in hot spots (fig. S1), complicating background subtraction (*4*).

The widespread distribution of compositionally diverse comet material and contamination along most tracks required the development of analytical strategies that provided the most comprehensive set of element analyses. Tracks were analyzed in different laboratories by means of two complementary methods. For some keystones, an entire fluorescence spectrum was collected, with the use of a long integration time, at each point in a raster scan over the whole track. Other keystones were analyzed by identifying "hot spots" in a quick scan and then dwelling for much longer times on these hot spots. The first technique provides more reliable data for elements in high abundance, whereas the second is more sensitive for trace elements. The mean, blank-corrected compositions obtained through the two techniques are very similar (fig. S6), indicating that any systematic differences between the two techniques are smaller than the statistical errors in each data set (*4*).

Iron was detected in all 23 tracks; Ni in 22; S in 21; Ca, Cr, Mn, and Cu in 20; Zn in 17; Ga in 14; and Ti and Se in 9 (table S3). When an element was not detected, its concentration was recorded as zero in calculating the central value and lower limit on the mean. This technique underestimates the central value of the mean for low-abundance elements. It also underestimates the lower limit, leading to an overly conservative confidence interval (*4*). The

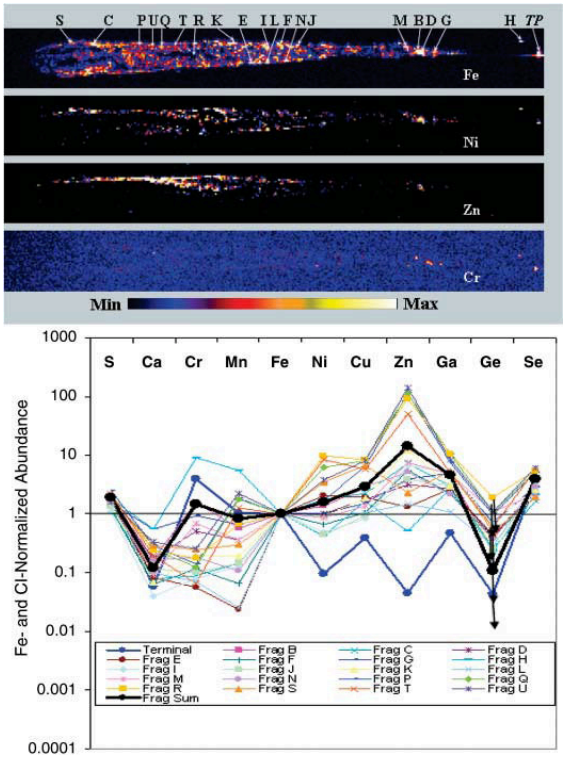


Fig. 1. X-ray fluorescence analysis results obtained on track 19, an 860-μm-long track. Maps of the Fe, Ni, Zn, and Cr fluorescence intensities were obtained with a step size of 3 μm per pixel and a dwell time of 0.5 s per pixel. The CI- and Fe-normalized element abundances for the terminal particle (TP) and the 19 most-intense element hot spots (letters B, C to N, P to U), whose positions are indicated on the Fe map, are plotted along with the whole-track average composition, determined by adding the element abundances from 19 spot analyses along the track and the analysis of the terminal particle. The horizontal line at 1 is the CI meteorite composition, which is thought to represent the mean solar system composition. Arrows indicate that all Ge analyses for these particles were upper limits.

[1]Department of Physics, State University of New York at Plattsburgh, 101 Broad Street, Plattsburgh, NY 12901, USA. [2]European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France. [3]Institut d'Astrophysique Spatiale, Orsay, France. [4]Institute of Geophysics and Planetary Physics, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550, USA. [5]Institut für Mineralogy, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt, Germany. [6]Stanford Linear Accelerator Center, Menlo Park, CA 94025, USA. [7]The Open University, Milton Keynes, MK7 6AA, UK. [8]Department of Astronomy, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA. [9]Department of Mineral Sciences, Smithsonian Institution, Washington, DC 20560, USA. [10]Lockheed Martin, Post Office Box 179, Denver, CO 80201, USA. [11]Dartmouth College, Hanover, NH 03755, USA. [12]Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA. [13]École Normale Supérieure de Lyon, Lyon, France. [14]Washington University, St. Louis, MO 63130, USA. [15]Space Sciences Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, USA. [16]Laboratory Pierre Süe, CEA/CNRS, Saclay, France. [17]Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany. [18]Department of Chemistry and Chemical Biology, Rutgers University, Piscataway, NJ 08854, USA. [19]NASA Johnson Space Center, Houston, TX 77058, USA. [20]Department of Chemistry, Universiteit Antwerpen, Antwerp, Belgium. [21]Department of Mineralogy, The Natural History Museum, London, SW7 5BD, UK. [22]The University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA. [23]Institut für Planetologie, Universität Münster, 48149 Münster, Germany. [24]University Lille, Lille, France. [25]Kyushu University, Fukuoka, Japan. [26]Engineering and Science Contract Group/Jacobs Sverdrup, NASA Johnson Space Center, Houston, TX 77058, USA. [27]Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Japan. [28]Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91109, USA. [29]University of Georgia, Athens, GA 30602, USA. [30]Department of Earth and Planetary Sciences, University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, USA. [31]XRT Limited, Port Melbourne, Australia. [32]U.S. Naval Research Laboratory, Washington, DC 20375, USA. [33]Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8, Hyougo, Japan. [34]Engineering Research and Development Center/Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH 03755, USA. [35]Osaka University, Toyonaka, Japan. [36]Ghent University, Ghent, Belgium.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: george.flynn@plattsburgh.edu

CI-normalized whole-track element/Fe ratios (Fig. 2) exhibit variations of more than two orders of magnitude from track to track. Thus, a reliable mean composition can only be determined by averaging many tracks.

There are four major sources of error in the mean composition of the particles that produced the tracks: (i) the precision and accuracy of the analyses, (ii) absorption corrections in the capture medium and the particles themselves, (iii) the extent to which the material analyzed is representative of all the material in the initial particle, and (iv) uncertainty resulting from averaging only a small number of samples having extremely diverse compositions.

The SXRM abundances are accurate to ±20% for the elements having $Z \geq 24$ (Cr), and absorption corrections are small for elements having $Z \geq 20$ (Ca) (*4*). In no case can we be certain that we analyzed all the material from any incident particle. The extent to which vaporized material can be lost through the entry hole of a track has yet to be investigated. Vaporized material may also penetrate many track diameters through the aerogel, as observed for some organic matter in Wild 2 tracks (*8*). In addition, the spot analysis used for nine of the tracks only analyzed material in these hot spots. Nonetheless, the largest uncertainty in the mean composition is likely to result from the high degree of compositional heterogeneity among the particles (*4*). This uncertainty was estimated by means of a Monte Carlo method that assumes the particle sizes and compositions of the 23 measured tracks are characteristic of the entire dust population hitting the collector and determines 1 SD (1σ) and 2σ confidence limits from the distributions of elements in ensembles randomly picked from the observed data set (*4*).

Summing all 23 tracks, the Fe-normalized mean element abundances (Table 1) for Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Ge, and Se are consistent with CI values at the 2σ confidence level (Fig. 3). Because Ge and Se were detected in only a few particles, their central values and lower limits may be underestimated (*4*). Sulfur is depleted, and Cu, Zn, and Ga are enriched (Table 1).

One keystone, track 21, was dissected laterally to expose the track wall, and two slices were analyzed by TOF-SIMS (table S1). These analyses indicate that Mg/Fe, Al/Fe, Cr/Fe, and Mn/Fe are within 50% of CI (*4*).

Analysis of impact residue, which is abundant in all large craters in the Al foils examined, provides element-to-Si ratios. These Al foils contain indigenous Fe inclusions, occasional Si-rich inclusions, and a wide range of trace elements, but unambiguous impact residue was easily located in craters by both SEM-EDX and TOF-SIMS.

To assess element loss during crater production, we fired a variety of projectiles into Al1100 foil, the type flown on Stardust, with impact velocities of ~6 km/sec. In craters >50 μm in diameter, the loss of S, Na, Mg, Si, and Fe was small (*9*) (fig. S9), so analysis of residue in large craters is expected to provide a good sample of the composition of Wild 2 dust. Seven craters, each having a diameter >50 μm, were characterized by means of SEM-EDX (table S2).

The mass of each impacting particle, estimated through the crater-size calibration of Kearsley *et al.* (*10*) scaled by particle density appropriate for the mineralogy inferred from its chemical composition (*4*), ranges from 3 to 178 ng, with six having impactor masses of 17 ng or less (table S2). Only Mg, Si, and Fe were detected in all seven craters, Cr in four, Na in three, and P, K, Mn, and Ni in only two. Confidence limits on the mean abundances were modeled with the use of the same Monte Carlo technique used for the track data.

The CI- and Si-normalized mean composition for elements detected in four or more craters (Table 2) is within 50% of CI for Mg, Ca, and Fe. Depletions in S, Ca, Cr, and Fe, relative to that of Si, are significant at the 2σ confidence level (Fig. 4). The S depletion is consistent with the results

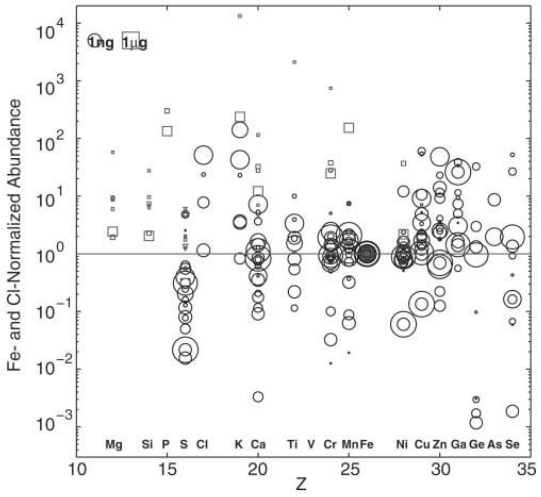


Fig. 2. CI- and Fe-normalized abundance for each element in each of the 23 whole tracks (circles) and in each of the seven crater residues (squares). The area of each data point is proportional to the cross section of an equant particle of equivalent mass. Because much larger masses were analyzed in the craters, there is a difference in the scale size of the two symbols by three orders of magnitude. There is a high degree of variability from track to track, with most elements varying by two orders of magnitude or more.

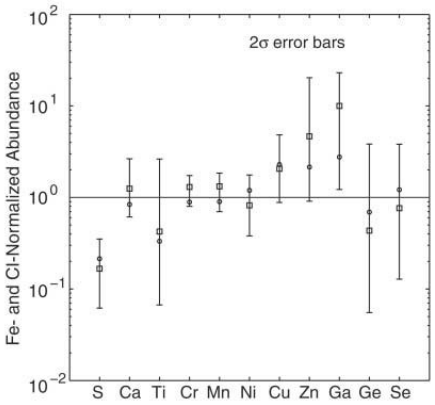


Fig. 3. CI- and Fe-normalized mean composition determined by summing the 23 whole-track analyses (squares) and by summing the same data set except for the particle having the highest Fe content (circles). One track contributed ~30% of the total Fe, but its inclusion does not distort the mean composition, because the mean excluding this track does not differ significantly from the 23-track mean. The vertical bars show the 2σ variation in the mean of a Monte Carlo simulation designed to assess the effect of this elemental diversity on the mean composition (*4*).

Table 1. Comparison of the mean composition of the material in the 23 tracks with the CI meteorite composition, with a CI- and Fe-normalized value of 1 indicating exact agreement between the total amount of that element detected in all the tracks and that expected if the particles had a CI composition. 1σ confidence limits are given.

Element	CI- and Fe-normalized abundance	1σ confidence limit (upper, lower)
S	0.17	+0.12, −0.06
Ca	1.25	+0.47, −0.43
Ti	0.42	+1.74, −0.23
Cr	1.30	+0.24, −0.31
Mn	1.32	+0.32, −0.37
Ni	0.82	+0.37, −0.24
Cu	2.06	+1.14, −0.69
Zn	4.60	+6.30, −3.10
Ga	10.00	+8.90, −7.50
Ge	0.43	+1.46, −0.22
Se	0.76	+1.51, −0.42

from the tracks. Higher Ca and Cr were found in the tracks (Fig. 3), but the 2σ confidence limits overlap for both elements in the track and crater analyses. Elements with less than four measurements were not reported in Table 2 because confidence limits were difficult to determine with so few detections, but the mean values obtained were Mn = 1.2 × CI, K = 0.7 × CI, Na = 1.6 × CI, and Ni = 0.2 × CI.

The residues in five of these craters were analyzed by TOF-SIMS (table S4). Calibration shots of mineral standards into Al foil demonstrate good agreement for most elements between TOF-SIMS analyses of impact residue and SEM-EDX analyses of unshot projectile material, but Na and K are sometimes higher in the TOF-SIMS analyses (fig. S11). The Si-normalized mean abundances (Fig. 4) are consistent with CI for Mg, Ca, and Ni, but there are small depletions for Cr and Fe, which are consistent with the SEM-EDX results. Lithium, Na, and K are enriched. Most of the Na and K detected by TOF-SIMS was found in a single crater (table S4), but SEM-EDX analysis of Na and K in residue in the same crater gives results that are an order of magnitude lower (table S2). This difference may result from SEM-EDX measuring micrometers into the residue, predominately at the crater bottom, whereas TOF-SIMS only measures material sputtered from the surface, mainly from the crater lip (*4*). The TOF-SIMS analyses in two different orientations show significantly different Na and K abundances (table S4), which suggests a very heterogeneous distribution, making it difficult to determine a mean abundance.

An SEM survey of the Al foils identified many smaller impact craters, generally <2 μm in diameter, corresponding to projectiles from ~20 to ~400 nm in diameter (*10*). SEM-EDX analysis of residue in several hundred small craters identified compositional groups that are consistent with impacting particles composed of silicates, sulfides, and mixtures of silicate and sulfide (*11*). However, the mass-frequency distribution of impacting particles (*11*) indicates that most of the mass collected at Wild 2 is in larger projectiles, so the total mass of material in the small craters is inadequate to substantially alter the mean element abundances measured on tracks and larger craters.

Table 2. Comparison of the mean composition of the material in the seven crater residues with the CI meteorite composition, with a CI- and Fe-normalized value of 1 indicating exact agreement. 1σ confidence limits are given.

Element	CI- and Si-normalized abundance	1σ confidence limit (upper, lower)
Mg	1.13	+0.22, −0.05
S	0.13	+0.40, −0.06
Ca	0.51	+0.12, −0.05
Cr	0.31	+0.31, −0.04
Fe	0.75	+0.05, −0.40

Sulfur is depleted in both the tracks and craters. The statistical significance of this depletion is high. Sulfur is highly variable in chondritic meteorites. Of the major elements, S shows the most extreme variation, being lower by a factor of five in ordinary chondrites than in CI meteorites. However, for the tracks, low-energy S fluorescence x-rays are attenuated by a few micrometers of a high-density mineral (e.g., Fe-sulfide) or compacted aerogel. Because most keystones are ~300 μm thick, a first-order correction, which assumed that all the S is shielded by ~150 μm of 20 mg/cm^3 of aerogel (*1*), would increase the abundance of S by no more than a factor of two, which does not provide consistency with CI at the 2σ level. However, some S is finely distributed in compacted or melted aerogel (*7*), possibly large enough to attenuate S fluorescence, and micrometer-size sulfide grains attenuate the S fluorescence, so the full effect of attenuation cannot be assessed without a detailed knowledge of the shape or size of aerogel and sulfide grains along each track. Selenium abundance is well correlated with S in meteoritic minerals. Although we detected Se in only 9 tracks, the mean Se abundance is nearly CI. If S and Se are correlated in the Wild 2 particles and have similar behavior during capture, then S in the whole-track data may be underestimated.

The size at which the composition of an aggregate converges to the average composition is an indication of the grain size of the material. Fine-grained, chondritic interplanetary dust particles (IDPs) of ~10 μm size (*12*), aggregates typically containing >10^4 grains, generally show only a factor-of-two variation in major elements and less than a factor-of-five variation in minor elements (*13*). Primitive chondritic meteorites, which contain much larger grains, show much greater variation in composition in samples up to millimeters in size. Because the largest track and the largest crater each have a composition significantly different from the mean (Fig. 2), Wild 2 dust is heterogeneous at the largest size scale of particle that we analyzed, showing greater compositional diversity than ~10 μm IDPs.

Before the Stardust mission, the only direct measurement of the elemental composition of comet dust came from impact-ionization mass spectrometers on the Giotto and VEGA spacecraft (*14*) that analyzed dust from comet 1P/Halley in 1986. The impact-ionization yields are uncertain, but the mean abundances of major refractory elements in Halley dust are reported to be within a factor of two of CI (*15*), although Fe, Cr, Mn, and Ni were depleted relative to Mg. These Halley results were based on the analysis of <1 ng of comet material.

The Wild 2 particles in the 23 keystones contain ~21 ng of Fe. Assuming the CI Fe content, the total mass of Wild 2 material in these tracks is ~115 ng. The crater residue resulted from the impact of ~215 ng of material (table S2). Taken together, we analyzed material from >300 ng of Wild 2 dust, several orders of magnitude more material than was analyzed at comet Halley. Even so, only 10% of the Stardust aerogel cells and a comparable fraction of the Stardust Al foils have been examined thus far. Comprehensive elemental analysis of the remaining material should provide a better mean S content and decrease the uncertainty in other element abundances.

The composition data on Wild 2 particles are generally consistent with but greatly extend the measurements at comet Halley because of the larger sample mass that we analyzed, coupled with the ability to analyze this material with the use of high-sensitivity instruments in state-of-the-art laboratories on Earth. The Wild 2 material appears depleted in S and Fe relative to Si and enriched in the moderately volatile minor elements Cu, Zn, and Ga as compared to CI. Both of these effects were previously reported in the fine-grained, anhydrous IDPs (*16*, *17*), some of which have inferred atmospheric entry speeds that suggest a cometary origin (*18*). The CI meteorite element abundances are presumed to represent the solar nebula composition for nonvolatile elements because of the good agreement between CI abundances and the composition of the solar photosphere (*6*). However, the abundances of Cu, Zn, and Ga are not well determined in the solar photosphere (*6*), which suggests that the Wild 2 particles and the anhydrous IDPs may better reflect the composition of the solar nebula for these moderately volatile elements.

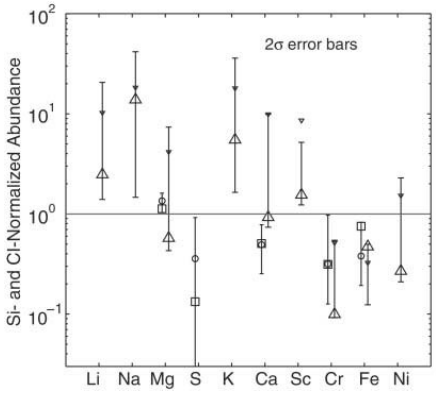


Fig. 4. CI- and Si-normalized average composition determined by summing the seven crater residue analyses (squares at Mg, S, Ca, Cr, and Fe) and by summing the same data set except for the largest crater (circles). The largest crater was produced by a particle having 82% of the total mass contributed by all seven particles, but the trend in the data is the same in both data sets, indicating that the mean composition is not significantly perturbed by the largest particle. TOF-SIMS results for five craters are also shown (large triangles at Li, Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Fe, and Ni give the five-crater mean whereas the smaller triangles give the mean excluding the largest crater). The vertical bars show the 2σ statistical uncertainty (*4*).

References and Notes

1. P. Tsou *et al.*, *J. Geophys. Res.* **109**, E12S01 (2004).
2. A. J. Westphal *et al.*, *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 1375 (2004).
3. G. J. Flynn, F. Hörz, S. Bajt, S. R. Sutton, *Lunar. Planet. Sci.* **XXVII**, 369 (1996).
4. See the supporting material on *Science* Online.
5. K. Lodders, *Astrophys. J.* **591**, 1220 (2003).
6. E. Anders, N. Grevese, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197 (1989).
7. M. E. Zolensky *et al.*, *Science* **314**, 1735 (2006).
8. S. A. Sandford *et al.*, *Science* **314**, 1720 (2006).
9. A. T. Kearsley *et al.*, *Meteorit. Planet. Sci.*, in press.
10. A. T. Kearsley, M. J. Burchell, F. Hörz, M. J. Cole, C. S. Schwandt, *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 167 (2006).
11. F. Hörz *et al.*, *Science* **314**, 1716 (2006).
12. D. E. Brownlee, in *Properties and Interactions of Interplanetary Dust*, Proceedings of the Eighty-fifth Colloquium, Marseille, France, 9–12 July 1984 (Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1985), pp. 143–147.
13. G. J. Flynn, S. R. Sutton, in *Proceedings of the 20th Lunar and Planetary Science Conference* (Lunar and Planetary Institute, Houston, TX, 1990), pp. 335–342.
14. J. Kissel, in *Advances in Mass Spectroscopy 1985, Proceedings of the 10th International Mass Spectrometry Conference*, Swansea, UK, 9–13 September 1985 (Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 1986), pp. 175–184.
15. E. K. Jessberger, *Space Sci. Rev.* **90**, 91 (1999).
16. L. S. Schramm, D. E. Brownlee, M. M. Wheelock, *Meteoritics* **24**, 99 (1989).
17. G. J. Flynn *et al.*, in *Physics, Chemistry, and Dynamics of Interplanetary Dust*, B. Å. S. Gustafson, M. S. Hanner, Eds. (Astronomical Society of the Pacific, San Francisco, 1996), pp. 291–294.
18. D. E. Brownlee *et al.*, *Lunar. Planet. Sci.* **XXIV**, 205 (1993).
19. Four synchrotrons used in this effort are national user facilities supported in part by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under contract numbers (with managing institutions in parentheses) DE-AC02-05CH11231 (Advanced Light Source, University of California), DE-AC02-06CH11357 (Advanced Photon Source, University of Chicago Argonne, LLC), DE-AC02-98CH10886 (National Synchrotron Light Source, Brookhaven Science Associates), and DE-AC03-765F00515 (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford University). Experiments were performed at the BL47XU in the SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute. The European Synchrotron Radiation Facility provided synchrotron radiation facilities. Stardust was the fourth flight project of NASA's Discovery Program.

Supporting Online Material

www.sciencemag.org/cgi/content/full/314/5806/1731/DC1
SOM Text
Figs. S1 to S11
Tables S1 to S4
References

10 October 2006; accepted 20 November 2006
10.1126/science.1136141

REPORT

Mineralogy and Petrology of Comet 81P/Wild 2 Nucleus Samples

Michael E. Zolensky,[1]* Thomas J. Zega,[2] Hajime Yano,[3] Sue Wirick,[4] Andrew J. Westphal,[5] Mike K. Weisberg,[6] Iris Weber,[7] Jack L. Warren,[8] Michael A. Velbel,[9] Akira Tsuchiyama,[10] Peter Tsou,[11] Alice Toppani,[12,13] Naotaka Tomioka,[14] Kazushige Tomeoka,[14] Nick Teslich,[12] Mitra Taheri,[2] Jean Susini,[15] Rhonda Stroud,[2] Thomas Stephan,[7] Frank J. Stadermann,[16] Christopher J. Snead,[5] Steven B. Simon,[17] Alexandre Simionovici,[18] Thomas H. See,[19] François Robert,[20] Frans J. M. Rietmeijer,[21] William Rao,[22] Murielle C. Perronnet,[1] Dimitri A. Papanastassiou,[23] Kyoko Okudaira,[3] Kazumasa Ohsumi,[24] Ichiro Ohnishi,[14] Keiko Nakamura-Messenger,[8] Tomoki Nakamura,[25] Smail Mostefaoui,[20] Takashi Mikouchi,[26] Anders Meibom,[20] Graciela Matrajt,[27] Matthew A. Marcus,[28] Hugues Leroux,[29] Laurence Lemelle,[18] Loan Le,[8] Antonio Lanzirotti,[30] Falko Langenhorst,[31] Alexander N. Krot,[32] Lindsay P. Keller,[1] Anton T. Kearsley,[33] David Joswiak,[27] Damien Jacob,[29] Hope Ishii,[12] Ralph Harvey,[34] Kenji Hagiya,[35] Lawrence Grossman,[17,36] Jeffrey N. Grossman,[37] Giles A. Graham,[12] Matthieu Gounelle,[20,33] Philippe Gillet,[18] Matthew J. Genge,[38] George Flynn,[39] Tristan Ferroir,[18] Stewart Fallon,[12] Denton S. Ebel,[40] Zu Rong Dai,[12] Patrick Cordier,[29] Benton Clark,[41] Miaofang Chi,[12] Anna L. Butterworth,[5] Donald E. Brownlee,[27] John C. Bridges,[42] Sean Brennan,[43] Adrian Brearley,[21] John P. Bradley,[12] Pierre Bleuet,[15] Phil A. Bland,[33,38] Ron Bastien[8]

The bulk of the comet 81P/Wild 2 (hereafter Wild 2) samples returned to Earth by the Stardust spacecraft appear to be weakly constructed mixtures of nanometer-scale grains, with occasional much larger (over 1 micrometer) ferromagnesian silicates, Fe-Ni sulfides, Fe-Ni metal, and accessory phases. The very wide range of olivine and low-Ca pyroxene compositions in comet Wild 2 requires a wide range of formation conditions, probably reflecting very different formation locations in the protoplanetary disk. The restricted compositional ranges of Fe-Ni sulfides, the wide range for silicates, and the absence of hydrous phases indicate that comet Wild 2 experienced little or no aqueous alteration. Less abundant Wild 2 materials include a refractory particle, whose presence appears to require radial transport in the early protoplanetary disk.

The nature of cometary solids is of fundamental importance to our understanding of the early solar nebula and protoplanetary history. Until now, we have had to study comets from afar using spectroscopy or settle for analyses of interplanetary dust particles (IDPs) of uncertain provenance. We report here mineralogical and petrographic analyses of particles derived directly from comet 81P/Wild 2.

All of the Wild 2 particles we have thus far examined have been modified in various ways by the capture process, in which cometary particles punched into the silica aerogel capture media, making various types of tracks and disaggregating into grains distributed along the tracks. All particles that may have been loose aggregates ("traveling sand piles") disaggregated into individual components, with the larger, denser components penetrating more deeply into the aerogel, making thin tracks with terminal grains (fig. S1). Individual grains experienced heating effects that produced results ranging from excellent grain preservation to melting (Fig. 1); such behavior was expected (*1*–*3*). What is remarkable is the extreme variability of these modifications and the fact that unmodified and severely modified materials can be found within 1 μm of each other, requiring tremendous local temperature gradients. Fortunately, we have an internal gauge of impact collection heating. Fe-Ni sulfides are ubiquitous in the Wild 2 samples and are very sensitive indicators of heating, and accurate chemical analyses can reveal which have lost S and which have not (and are therefore stoichiometric) (Fig. 2). Our surveys show that crystalline grains are found along the entire lengths of tracks, not just at track termini (fig. S1).

There appears to be very limited contamination from the spacecraft in the aerogel. Potential problems with secondary impacts (cometary grains striking the spacecraft, ricocheting, and splashing onto the aerogel) failed to materialize (*4*).

We have harvested samples from 52 tracks and have obtained a substantial understanding of the mineralogy of 26 of these. These tracks were chosen at random from those of average length. Analyses have also been performed on impact residues in seven aluminum foil craters >50 μm in diameter and on over 200 craters <5 μm in diameter (*5*). Crystalline materials are abundant in comet Wild 2 and many are coarse-grained relative to the submicrometer scales characteristic of many anhydrous IDPs and interstellar dust populations (*6*). Of the best-studied 26 tracks, 8 are dominated by olivine [$(Mg,Fe)_2SiO_4$] grains (tracks 1, 22, 26, 43, 57, 68, 71, and 77); 7 by low-Ca pyroxene [$(Mg,Fe)SiO_3$] (tracks 17, 20, 24, 27, 32, 41, and 69); 3 by a fairly equal amount of olivine and pyroxene (tracks 5, 10, and 35); and the remaining 8 by other minerals, mainly Fe-Ni sulfides. One of the latter tracks contains predominantly refractory minerals, one contains Na-silicate minerals, and five (tracks 36, 38, 42, 52, and 59) are dominated by ~5-μm-sized sulfide grains. These results suggest that crystalline materials are abundant in Wild 2.

In the seven large craters in aluminum foil that we examined, one contains only remnants of stoichiometric olivine, three are dominated by Mg-

Annexe F

Liste des publications et des communications

Articles dans des journaux à comité de lecture

Rotundi, A., Baratta, G.A., Borg, J., Brucato, J.R., Busemann, H., Colangeli, L., d'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Ferrini, G., Franchi, I.A., Fries, M., **Grossemy, F.**, Keller, L.P., Mennella, V., Nakamura, K., Nittler, L.R., Palumbo, M.E., Sandford, S.A., Steele, A., Wopenka, B., Combined micro-IR and micro-Raman analyses of Comet 81P/Wild 2 particles collected by Stardust, *Meteoritical and Planetary Science*, 2008, 43 : 367-397.

Grossemy, F., Borg, J., Djouadi, Z., Simionovici, A., Lemelle, L., Eichert, D., Deboffle, D., Westphal, A.J., Snead, C.J., In-situ Fe-XANES of extraterrestrial grains trapped in aerogel collectors : an analytical test for the interpretation of Stardust samples analyses, *Planetary and Space Science*, 2007, 55 : 966-973.

Borg, J., Djouadi, Z., **Grossemy, F.**, Eichert, D., Martinez-Criado, G., Westphal, A.J., Deboffle, D., Snead, C.J., Somogyi, A., Synchrotron X-rays in-situ analyses of extraterrestrial grains trapped in aerogel, *Advances in Space Research*, 2006, 38,9 : 2068-2074.

Brownlee, D.E., et al, Comet 81P/Wild 2 under a microscope, *Science*, 2006, 314 : 1711-1716.

Sandford, S.A., Aléon, J., Alexander, C.M.O'D., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G.A., Borg, J., Bradley, J.P., Brownlee, D.E., Brucato, J.R., Burchell, M.J., Busemann, H., Butterworth, A., Clemett, S.J., Cody, G., Colangeli, L., Cooper, G., d'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dworkin, J.P., Ferrini, G., Fleckenstein, H., Flynn, G.J., Franchi, I.A., Fires, M., Gilles, M.K., Glavin, D.P., Gounelles, M., **Grossemy, F.**, Jacobsen, C., Keller, L.P., Kilcoyne, A.L.D., Leitner, J., Matrajt, G., Meiborn,

A., Menelle, V., Mostefaoui, S., Nittler, L.R., Palumbo, M.E., Papanastassiou, D.A., Robert, F., Rotundi, A., Snead, C.J., Spencer, M.K., Stadermann, F.J., Steele, A., Stephan, T., Tsou, P., Tyliszczak, T., Westphal, A.J., Wirick, S., Wopenka, B., Yabuta, H., Zare, R.N., et Zolensky, M.E., Organics captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft, *Science*, 2006, 314 : 1720-1724.

Keller, L.P., Bajt, S., Baratta, G.A., Borg, J., Bradley, J.P., Brownlee, D.E., Busemann, H., Brucato, J.R., Burchell, M., Colangeli, L., d'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Ferrini, G., Flynn, G., Franchi, I.A., Fries, M., Grady, M.M., Graham, G.A., **Grossemy, F.**, Kearsley, A., Matrajt, G., Nakamura-Messenger, K., Mennella, V., Nittler, L., Palumbo, M.E., Stadermann, F.J., Tsou, P., Rotundi, A., Sandford, S.A., Snead, C., Steele, A., Wooden, D., Zolensky, M., Infrared spectroscopy of Comet 81P/Wild 2 samples returned by Stardust, *Science*, 2006, 314 : 1728-1731.

Flynn, G., Bleuet, P., Borg, J., Bradley, J.P., Brenker, F.E., Brennan, S., Bridges, J., Brownlee, D.E., Bullock, E.S., Burghammer, M., Clark, B.C., Dai, Z.R., Daghlian, C.P., Djouadi, Z., Fakra, S., Ferroir, T., Floss, C., Franchi, I.A., Gainsforth, Z., Gallien, J.P., Gillet, P., Grant, P.G., Graham, G.A., Green, S.F., **Grossemy, F.**, Heck, P.R., Herzog, G.F., Hoppe, P., Hörz, F., Huth, J., Ignatyev, K., Ishii, H.A., Janssens, K., Joswiak, D., Kearsley, A.T., Khodja, H., Lanzirotti, A., Leitner, J., Lemelle, L., Leroux, H., Luening, K., MacPherson, G.J., Marhas, K.K., Marcus, M.A., Matrajt, G., Nakamura, T., Nakamura-Messenger, K., Nakano, T., Newville, M., Papanastassiou, D.A., Pianetta, P., Rao, W., Riekel, C., Rietmeijer, F.J.M., Rost, D., Schwandt, C.S., See, T.H., Sheffield-Parker, J., Simionovici, A., Sitnisky, I., Snead, C.J., Stadermann, F.J., Stephan, T., Stroud, R.M., Susini, J., Susuki, Y., Sutton, S.R., Taylor, S., Teslich, N., Troadec, D., Tsou, P., Tsuchiyama, A., Uesigi, K., Vekemans, B., Vicenzi, E.P., Vincze, L., Westphal, A.J., Wosniakiewicz, P., Zinner, E. and Zolensky, M.E, Elemental compositions of comet 81P/Wild 2 samples collected by Stardust, *Science*, 2006, 314 : 1731-1735.

Résumés de présentations

Grossemy, F., Borg, J., Simionovici, A., Djouadi, Z., Lemelle, L., Ferroir, T., Bleuet, P., Susini, J., Gillet, P., The slowing down of Stardust cometary grains in aerogel : the Fe-XANES information, *Lunar and Planetary Science Conference, XXXVIIIth*, 2007, 1734.

Sandford, S., et al., Overview of the results of the organics PET study of the cometary samples returned from Comet Wild 2 by the Stardust mission, *Lunar and Planetary Science Conference, XXXVIIIth*, 2007, 1301.

Rotundi, A., Baratta, G.A., Borg, J., Brucato, J.R., Busemann, H., Colangeli, L., d'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Ferrini, G., Franchi, I.A., Fries, M., **Grossemy, F.**, Keller, L.P., Mennella, V., Nakamura, K., Nittler, L.R., Palumbo, M.E., Sand-

ford, S.A., Combined micro-IR and micro-Raman analyses of Comet 81P/Wild 2 particles collected by Stardust, *70th Annual Meteoritical Society Meeting, Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 2007, 42, 5190.

Grossemy, F., Borg, J., Simionovici, A., Djouadi, Z., Lemelle, L., Ferroir, T., Bleuet, P., Susini, J., Gillet P., The Slowing Down of Cometary Grains in Aerogel from the Fe-XANES Information, *Stardust Workshop 7 - Wild 2 Samples*, 2006.

Grossemy, F., Borg, J., Simionovici, A., In-Situ Fe-XANES of Extraterrestrial Grains Trapped in Aerogel Collectors : an Analytical Test for the Interpretation of Stardust Samples Analyses, *69th annual Meteoritical Society Meeting, Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 2006, 5276.

Keller, L., Bajt, S., Borg, J., Brucato, J., Colangeli, L., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Flynn, G., **Grossemy, F.**, Matrajt, G., Mennella, V., Palumbo, M., Rotundi, A., Wooden, D., Infrared Spectroscopy of Comet Wild 2 Samples Returned by the Stardust Mission, *American Geophysical Union, Fall meeting*, 2006, P52B-06.

Simionovici, A., Lemelle, L., Ferroir, T., Gillet, P., Borg, J., **Grossemy, F.**, Djouadi, Z., Bleuet, P., Susini, J., Hyperspectral Analyses of Wild 2 Grains Using Synchrotron Radiation, *American Geophysical Union, Fall meeting*, 2006, P51E-1240.

Flynn, G.J., Borg, J., Bleuet, P., Brenker, F., Brennan, S., Daghlian, C., Djouadi, Z., Ferroir, T., Gallien, J.-P., Gillet, Ph., Grant, P.G., **Grossemy, F.**, Herzog, G.F., Ishii, H.A., Khodja, H., Lanzirotti, A., Leitner, J., Lemelle, L., Luening, K., MacPherson, G., Marcus, M., Matrajt, G., Nakamura, T., Nakano, T., Newville, M., Pianetta, P., Rao, W., Rost, D., Sheffield-Parker, J., Simionovici, A., Stephan, T., Sutton, S.R., Taylor, S., Tsuchiyama, A., Uesugi, K., Westphal, A., Vicenzi, E., Vincze, L., Chemical Analysis of Wild-2 Samples Returned by Stardust, *Lunar and Planetary Science Conference XXXVIIth*, 2006, 1217.

Keller, L.P., Bajt, S., Baratta, G.A., Borg, J., Brucato, J., Burchell, M.J., Colangeli, L., d'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Ferrini, G., Flynn, G., Franchi, A., Fries, M., Grady, M.M., Graham, G., **Grossemy, F.**, Kearsley, A., Matrajt, G., Mennella, V., Nittler, L., Palumbo, M.E., Rotundi, A., Wopenka, B., Zolensky, M., Infrared, UV/VIS and Raman Spectroscopy of Comet Wild 2 Samples Returned by the Stardust Mission, *Lunar and Planetary Science Conference XXXVIIth*, 2006, 2062.

Gounelle, M., Bleuet, P., Bonal, L., Borg, J., Chaussidon, M., d'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Duprat, J., Engrand, C., Ferroir, T., Gillet, P., **Grossemy, F.**, Le Guillon, C., Lemelle, L., Leroux, H., Marty, B., Meibom, A., Montagnac, G., Mostefaoui, S., Quirico, E., Reynard, B., Robert, F., Rouzaud, J.-N., Simionovici, A., van de Moortèle, B., Coordinated Studies of Pristine Concordia Micrometeorites, *Lunar*

and Planetary Science Conference XXXVIIth, 2006, 1613.

Compte rendu d'expérience

Grossemy, F., Borg, J., Djouadi, Z., Simionovici, A., Lemelle, L., Eichert, D., Deboffle, D., In-situ Fe-XANES on extraterrestrial grains trapped in aerogel for the Stardust mission, *ESRF Highlights*, 2005, 117-119.

Bibliographie

Y. Aikawa et E. Herbst : Two-dimensional distributions and column densities of gaseous molecules in protoplanetary disks. II. Deuterated species and UV shielding by ambient clouds. *A&A*, 371:1107–1117, 2001.

C. M. O. Alexander et L. P. Keller : Are There Clues to the Dust 'Annealing' Process in Protoplanetary Disks in IDPs ? *In Lunar and Planetary Science Institute Conference Abstracts*, vol. 37, p. 2325, 2006.

D. A. Allen et D. T. Wickramasinghe : Discovery of Organic Grains in Comet Wilson. *Nature*, 329:615–616, 1987.

C. Allende Prieto, D. L. Lambert et M. Asplund : The Forbidden Abundance of Oxygen in the Sun. *ApJ*, 556:L63–L66, 2001.

S. Amari, E. Zinner et R. S. Lewis : Large 18O Excesses in Circumstellar Graphite Grains from the Murchison Meteorite : Indication of a Massive-Star Origin. *ApJ*, 447:L147, 1995.

E. Anders : Origin, age, and composition of meteorites. *Space Science Reviews*, 3:583–714, 1964.

E. Anders et N. Grevesse : Abundances of the elements - Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:197–214, 1989.

F. Baas, T. R. Geballe et D. M. Walther : Spectroscopy of the 3.4 micron emission feature in comet Halley. *ApJ*, 311:L97–L101, 1986.

M. Baguhl, E. Grün et M. Landgraf : In Situ Measurements of Interstellar Dust with the ULYSSES and Galileo Spaceprobes. *Space Science Reviews*, 78:165–172, 1996.

G. Basri et C. Bertout : T Tauri stars and their accretion disks. *In Protostars and Planets III*, p. 543–566, 1993.

A. J. Berry, H. S. C. O'Neill, K. D. Jayasuriya, S. J. Campbell et G. J. Foran : XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, 88:967–977, 2003.

O. Beyssac, B. Goffe, C. Chopin et J. Rouzaud : Raman spectrum of carbonaceous material in metasediments : a new geothermometer. *Journal of metaporphic Geology*, 20:859–871, 2002.

E. K. Bigg, A. Ono et W. J. Thompson : Aerosols at altitudes between 20 and 37 km. *Tellus*, 22:550–563, 1970.

A. Bischoff : Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planet. Space Sci.*, 49:769–776, 2001.

N. Biver, D. Bockelée-Morvan, J. Crovisier, J. K. Davies, H. E. Matthews, J. E. Wink, H. Rauer, P. Colom, W. R. F. Dent, D. Despois, R. Moreno, G. Paubert, D. Jewitt et M. Senay : Spectroscopic Monitoring of Comet C/1996 B2 (Hyakutake) with the JCMT and IRAM Radio Telescopes. *AJ*, 118:1850–1872, 1999.

G. A. Blake, C. Qi, M. R. Hogerheijde, M. A. Gurwell et D. O. Muhleman : Sublimation from icy jets as a probe of the interstellar volatile content of comets. *Nature*, 398:213, 1999.

D. Bockelée-Morvan, T. Y. Brooke et J. Crovisier : On the origin of the 3.2 to 3.6-micron emission features in comets. *Icarus*, 116:18–39, 1995.

D. Bockelée-Morvan et J. Crovisier : Lessons of comet Hale-Bopp for coma chemistry. *Earth Moon and Planets*, 89:53–71, 2002.

D. Bockelée-Morvan, D. Gautier, F. Hersant, J.-M. Huré et F. Robert : Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *A&A*, 384:1107–1118, 2002.

D. Bockelée-Morvan, D. Gautier, D. C. Lis, K. Young, J. Keene, T. Phillips, T. Owen, J. Crovisier, P. F. Goldsmith, E. A. Bergin, D. Despois et A. Wootten : Deuterated Water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and Its Implications for the Origin of Comets. *Icarus*, 133:147–162, 1998.

D. Bockelée-Morvan, D. C. Lis, J. E. Wink, D. Despois, J. Crovisier, R. Bachiller, D. J. Benford, N. Biver, P. Colom, J. K. Davies, E. Gérard, B. Germain, M. Houde, D. Mehringer, R. Moreno, G. Paubert, T. G. Phillips et H. Rauer : New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *A&A*, 353:1101–1114, 2000.

C. F. Bohren et D. R. Huffman : *Absorption and scattering of light by small particles*. New York : Wiley, 1983.

L. Bonal, E. Quirico, M. Bourot-Denise et G. Montagnac : Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70:1849–1863, 2006.

M. Bonijoly, M. Oberlin et A. Oberlin : A possible mechanism for natural graphite formation. *International Journal of Coal Geology*, 1:283–312, 1982.

P. Bonny : *Transferts de chaleur et de masse lors de l'ablation dans l'atmosphère d'un modèle de micrométéorites assimilable à un matériau composite pyrolysable*. Thèse de doctorat, Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, Chatillon, 1987.

J. Borg, J.-P. Bibring, Y. Langevin, P. Salvetat et B. Vassent : The COMET experiment. *Meteoritics*, 28:641–648, 1993.

J. Borg, D. Deboffle, Z. Djouadi, D. Eichert, G. Martinez-Criado, C. J. Snead, A. Somogyi et A. J. Westphal : In-situ analyses of extraterrestrial grains trapped in aerogel. *In 35th COSPAR Scientific Assembly*, vol. 35, p. 1705, 2004a.

J. Borg, Z. Djouadi, F. Grossemy, D. Eichert, G. Martinez-Criado, A. J. Westphal, D. Deboffle, C. J. Snead et A. Somogyi : Synchrotron X-rays in situ analysis of extraterrestrial grains trapped in aerogel. *Advances in Space Research*, 38:2068–2074, 2006.

J. Borg, Z. Djouadi, G. Matrajt, G. Martinez-Criado, C. J. Snead, A. Somogyi et A. J. Westphal : In-Situ Analyses of Earth Orbital Grains Trapped in Aerogel, Using Synchrotron X-Ray Microfluorescence Techniques. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 35, p. 1580, 2004b.

J. Borg, E. Quirico, A. Simionovici, P.-I. Raynal, P. Chevallier et Y. Langevin : Synchrotron radiation as a tool for in situ investigation of extraterrestrial grains in low-density collectors : application to the analyses of the PIE polymid foams targets. *Planet. Space Sci.*, 50:1055–1065, 2002.

W. F. Bottke, M. C. Nolan, R. Greenberg et R. A. Kolvoord : Velocity distributions among colliding asteroids. *Icarus*, 107:255–268, 1994.

J. P. Bradley : Chemically Anomalous, Preaccretionally Irradiated Grains in Interplanetary Dust From Comets. *Science*, 265:925–929, 1994.

J. P. Bradley et D. E. Brownlee : Cometary particles - Thin sectioning and electron beam analysis. *Science*, 231:1542–1544, 1986.

J. P. Bradley, D. E. Brownlee et P. Fraundorf : Carbon Compounds in Interplanetary Dust : Evidence for Formation by Heterogeneous Catalysis. *Science*, 223:56–58, 1984a.

J. P. Bradley, D. E. Brownlee et P. Fraundorf : Discovery of nuclear tracks in interplanetary dust. *Science*, 226:1432–1434, 1984b.

J. P. Bradley, D. E. Brownlee et D. R. Veblen : Pyroxene whiskers and platelets in interplanetary dust - Evidence of vapour phase growth. *Nature*, 301:473–477, 1983.

J. P. Bradley, H. J. Humecki et M. S. Germani : Combined infrared and analytical electron microscope studies of interplanetary dust particles. *Astrophys. J.*, 394: 643–651, 1992.

J. P. Bradley, S. A. Sandford et R. M. Walker : *Interplanetary dust particles*, p. 861–895. Meteorites and the Early Solar System, 1988.

J. P. Bradley, S. Sandford et R. M. Walker. *In* J. Kerridge et M. S. Matthews, éds : *Meteorites and the Early Solar System, Univ. Arizona Press, Tucson*, p. 861–895, 1987.

J. P. Bradley, M. Zolenski, T. Wilson, F. Rietmeijer et G. Flynn : Analysis of Interplanetary Dust. *Am. Inst. Phys., New York*, 310:89–104, 1994.

A. J. Brearley : *Nebular versus Parent-body Processing*, p. 247–269. Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry, Volume 1, 2005.

A. J. Brearley, R. H. Jones et J. J. Papike : Chondrite thermal histories from Low-CA pyroxene microstructures : Autometamorphism versus prograde metamorphism revisited. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 24, p. 185–186, 1993.

J. D. Bregman, F. C. Witteborn, L. J. Allamandola, H. Campins, D. H. Wooden, D. M. Rank, M. Cohen et A. G. G. M. Tielens : Airborne and groundbased spectrophotometry of comet P/Halley from 5-13 micrometers. *A&A*, 187:616–620, 1987.

T. Y. Brooke, R. F. Knacke, T. C. Owen et A. T. Tokunaga : Spectroscopy of emission features near 3 microns in comet Wilson (1986l). *ApJ*, 336:971–978, 1989.

T. Y. Brooke, A. T. Tokunaga, H. A. Weaver, J. Crovisier, D. Bockelée-Morvan et D. Crisp : Detection of acetylene in the infrared spectrum of Comet Hyakutake. *Nature*, 383:606–608, 1996.

P. G. Brown, A. R. Hildebrand, M. E. Zolensky, M. Grady, R. N. Clayton, E. K. Mayeda, E. Tagliaferri, R. Spalding, N. D. MacRae, E. L. Hoffman, D. W. Mittlefehldt, J. F. Wacker, J. A. Bird, M. D. Campbell, R. Carpenter, H. Gingerich, M. Glatiotis, E. Greiner, M. J. Mazur, P. J. McCausland, H. Plotkin et T. R. Mazur : The fall, recovery, orbit, and composition of the Tagish Lake meteorite : a new type of carbonaceous chondrite. *Science*, 290:320–325, 2000.

D. Brownlee, D. Tomandl et P. Hodge : Extraterrestrial particles in the stratosphere. *In Interplanetary particles and the Zodiacal light*, vol. 319 de *NASA SP*, p. 279–284, 1976.

D. Brownlee, P. Tsou, J. Aléon, C. M. O. . Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, R. Bastien, P. Bland, P. Bleuet, J. Borg, J. P. Bradley, A. Brearley, F. Brenker, S. Brennan, J. C. Bridges, N. D. Browning, J. R. Brucato, E. Bullock, M. J. Burchell, H. Busemann, A. Butterworth, M. Chaussidon, A. Cheuvront, M. Chi, M. J. Cintala, B. C. Clark, S. J. Clemett, G. Cody, L. Colangeli, G. Cooper, P. Cordier, C. Daghlian, Z. Dai, L. D'Hendecourt, Z. Djouadi, G. Dominguez, T. Duxbury, J. P. Dworkin, D. S. Ebel, T. E. Economou, S. Fakra, S. A. J. Fairey, S. Fallon, G. Ferrini, T. Ferroir, H. Fleckenstein, C. Floss, G. Flynn, I. A. Franchi, M. Fries, Z. Gainsforth, J.-P. Gallien, M. Genge, M. K. Gilles, P. Gillet, J. Gilmour, D. P. Glavin, M. Gounelle, M. M. Grady, G. A. Graham, P. G. Grant, S. F. Green, F. Grossemy, L. Grossman, J. N. Grossman, Y. Guan, K. Hagiya, R. Harvey, P. Heck, G. F. Herzog, P. Hoppe, F. Hörz, J. Huth, I. D. Hutcheon, K. Ignatyev, H. Ishii, M. Ito, D. Jacob, C. Jacobsen, S. Jacobsen, S. Jones, D. Joswiak et 100 co-auteurs : Comet 81P/Wild 2 Under a Microscope. *Science*, 314:1711–1716, 2006.

D. E. Brownlee : Interplanetary Dust : Possible Implications for Comets and Pre-Solar Interstellar Grains. *In* T. Gehrels, éd. : *IAU Colloq. 52 : Protostars and Planets*, p. 134–150, 1978.

D. E. Brownlee : Cosmic dust - Collection and research. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 13:147–173, 1985.

D. E. Brownlee : *Comets*, p. 663–688. Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry, Volume 1, 2005.

D. E. Brownlee, J. D. Anderson, K. Atkins, S. Bhaskaran, A. R. Cheuvront, B. C. Clark, T. C. Duxbury, T. Economou, M. S. Hanner, F. Hörz, J. Kissel, J. A. M. McDonnell, S. Green, R. L. Newburn, D. E. Perkins, S. Price, R. E. Ryan, S. Sandford, Z. Sekanina, P. Tsou, A. J. Tuzzolino, J. M. Villinga, K. E. Williams et M. E. Zolensky : The Stardust : A Successful Encounter with the Remarkable Comet Wild 2. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 35, p. 1981, 2004a.

D. E. Brownlee, F. Horz, R. L. Newburn, M. Zolensky, T. C. Duxbury, S. Sandford, Z. Sekanina, P. Tsou, M. S. Hanner, B. C. Clark, S. F. Green et J. Kissel : Surface of Young Jupiter Family Comet 81 P/Wild 2 : View from the Stardust Spacecraft. *Science*, 304:1764–1769, 2004b.

D. E. Brownlee, D. J. Joswiak, J. P. Bradley, G. Matrajt et D. H. Wooden : Cooked GEMS Insights into the Hot Origins of Crystalline Silicates in Circumstellar Disks and the Cold Origins of GEMS. *In 36th Annual Lunar and Planetary Science Conference*, vol. 36, p. 2391–2392, 2005.

D. E. Brownlee, D. J. Joswiak, S. G. Love, J. P. Bradley, A. O. Nier et D. J. Schlutter : Identification and Analysis of Cometary IDPs. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 25, p. 185–186, 1994.

D. E. Brownlee, D. A. Tomandl et R. S. Rajan : A chemical and textural comparison between carbonaceous chondrites and interplanetary dust. *In* A. H. Delsemme, éd. : *IAU Colloq. 39 : Comets, Asteroids, Meteorites : Interrelations, Evolution and Origins*, p. 137–140, 1977.

J. R. Brucato, G. A. Baratta et G. Strazzulla : An infrared study of pure and ion irradiated frozen formamide. *A&A*, 455:395–399, 2006a.

J. R. Brucato, L. Colangeli, V. Mennella, P. Palumbo et E. Bussoletti : Mid-infrared spectral evolution of thermally annealed amorphous pyroxene. *A&A*, 348:1012–1019, 1999.

J. R. Brucato, G. Strazzulla, G. A. Baratta, A. Rotundi et L. Colangeli : Cryogenic Synthesis of Molecules of Astrobiological Interest : Catalytic Role of Cosmic Dust Analogues. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 36:451–457, 2006b.

T. Bunch, P. Cassen, R. Reynolds, S. Chang, M. Podolak, D. Prialnik et P. Schultz : Could chondrule rims be formed or modified by parent body accretion events ? *Meteoritics*, 26:326, 1991.

M. J. Burchell, G. Graham et A. Kearsley : Cosmic Dust Collection in Aerogel. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34:385–418, 2006.

M. J. Burchell, A. T. Kearsley et F. Horz : Stardust Craters and Tracks : In Space and in the Laboratory. *In Bridging the Gap II : Effect of Target Properties on the Impact Cratering Process*, p. 23–24, 2007.

H. Busemann, A. Alexander et L. Nittler : Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by micro-Raman spectroscopy. *Meteoritics and Planetary Science, en révision*, 2007.

H. M. Butner, H. J. Walker, D. H. Wooden et F. C. Witteborn : Evidence for Cometary Dust in the Disks around beta -Pic-like stars. *In Bulletin of the American Astronomical Society*, vol. 27, p. 1346, 1995.

A. G. W. Cameron : The first ten million years in the solar nebula. *Meteoritics*, 30:133–161, 1995.

P. Carrez, K. Demyk, P. Cordier, L. Gengembre, J. Grimblot, L. D'Hendecourt, A. P. Jones et H. Leroux : 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, 2002.

S. I. B. Cartledge, D. M. Meyer, J. T. Lauroesch et U. J. Sofia : Space Telescope Imaging Spectrograph Observations of Interstellar Oxygen and Krypton in Translucent Clouds. *ApJ*, 562:394–399, 2001.

P. H. Chavanis : Trapping of dust by coherent vortices in the solar nebula. *A&A*, 356:1089–1111, 2000.

C. H. Chen, A. Li, C. Bohac, K. H. Kim, D. M. Watson, J. van Cleve, J. Houck, K. Stapelfeldt, M. W. Werner, G. Rieke, K. Su, M. Marengo, D. Backman, C. Beichman et G. Fazio : The Dust and Gas Around β Pictoris. *ApJ*, 666:466–474, 2007.

J. E. Chiar, A. G. G. M. Tielens, D. C. B. Whittet, W. A. Schutte, A. C. A. Boogert, D. Lutz, E. F. van Dishoeck et M. P. Bernstein : The Composition and Distribution of Dust along the Line of Sight toward the Galactic Center. *ApJ*, 537:749–762, 2000.

B.-G. Choi, G. R. Huss, G. J. Wasserburg et R. Gallino : Presolar Corundum and Spinel in Ordinary Chondrites : Origins from AGB Stars and a Supernova. *Science*, 282:1284, 1998.

R. Christoffersen et P. R. Buseck : Epsilon carbide - A low-temperature component of interplanetary dust particles. *Science*, 222:1327–1329, 1983.

R. Christoffersen et P. R. Buseck : Mineralogy of interplanetary dust particles from the 'olivine' infrared class. *Earth and Planetary Science Letters*, 78:53–66, 1986.

R. Christoffersen et D. S. McKay : Computer Simulation of Ion Radiation Damage in Silicates : Applications to Particle Rims and Formation of "GEMS" in IDPs. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 26, p. 245–246, 1995.

L. Colangeli, J. R. Brucato, L. Ferrini, V. Mennella, E. Bussoletti, P. Palumbo et A. Rotundi : Analysis of cosmic materials : results on carbon and silicate laboratory analogues. *Advances in Space Research*, 23:1243–1252, 1999.

M. Combes, J. Crovisier, T. Encrenaz, V. I. Moroz et J.-P. Bibring : The 2.5-12 micron spectrum of Comet Halley from the IKS-VEGA Experiment. *Icarus*, 76:404–436, 1988.

J. Crovisier : *L'Astronomie*, 118:511–517, 2004.

J. Crovisier, D. Bockelée-Morvan, T. Encrenaz, E. Lellouch, B. Altieri, K. Leech, A. Salama, M. Griffin, T. de Graauw, E. van Dishoeck, R. Knacke et T. Y. Brooke : ISO Spectroscopic Observations of comets 22P/Kopff and 103P/Hartley 2. *In Bulletin of the American Astronomical Society*, vol. 30, p. 1062, 1998.

J. Crovisier, T. Y. Brooke, K. Leech, D. Bockelée-Morvan, E. Lellouch, M. S. Hanner, B. Altieri, H. U. Keller, T. Lim, S. Encrenaz, M. Griffin, T. de Graauw,

E. van Dishoeck et R. F. Knacke : The Thermal Infrared Spectra of Comets Hale-Bopp and 103P/Hartley 2 Observed with the Infrared Space Observatory. *Thermal Emission Spectroscopy and Analysis of Dust, Disks, and Regoliths*, 196:109–117, 2000.

J. Crovisier, K. Leech, D. Bockelée-Morvan, T. Y. Brooke, M. S. Hanner, B. Altieri, H. U. Keller et E. Lellouch : The spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 01) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 AU from the Sun. *Science*, 275:1904–1907, 1997.

Z. R. Dai et J. P. Bradley : Origin and properties of GEMS (Glass with Embedded Metal and Sulfides). *In Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, vol. 341, p. 668, déc. 2005.

A. C. Danks, T. Encrenaz, P. Bouchet, T. Le Bertre et A. Chalabaev : The spectrum of comet P/Halley from 3.0 to 4.0 microns. *A&A*, 184:329–332, 1987.

E. Dartois, O. Marco, G. M. Muñoz-Caro, K. Brooks, D. Deboffle et L. d'Hendecourt : Organic matter in Seyfert 2 nuclei : Comparison with our Galactic center lines of sight. *A&A*, 423:549–558, 2004.

E. Dartois et G. M. Muñoz-Caro : Carbonaceous dust grains in luminous infrared galaxies. Spitzer/IRS reveals a-C :H as an abundant and ubiquitous ISM component. *A&A*, 476:1235–1242, 2007.

C. Davoisne, Z. Djouadi, H. Leroux, L. D'Hendecourt, A. Jones et D. Deboffle : The origin of GEMS in IDPs as deduced from microstructural evolution of amorphous silicates with annealing. *A&A*, 448:L1–L4, 2006.

K. Demyk, P. Carrez, H. Leroux, P. Cordier, A. P. Jones, J. Borg, E. Quirico, P. I. Raynal et L. d'Hendecourt : Structural and chemical alteration of crystalline olivine under low energy He^+ irradiation. *A&A*, 368:L38–L41, 2001.

K. Demyk, L. d'Hendecourt, H. Leroux, A. P. Jones et J. Borg : IR spectroscopic study of olivine, enstatite and diopside irradiated with low energy H^+ and He^+ ions. *A&A*, 420:233–243, 2004.

S. J. Desch et J. N. Cuzzi : The Generation of Lightning in the Solar Nebula. *Icarus*, 143:87–105, 2000.

L. B. d'Hendecourt et L. J. Allamandola : Time dependent chemistry in dense molecular clouds. III - Infrared band cross sections of molecules in the solid state at 10 K. *A&AS*, 64:453–467, 1986.

G. Dreibus, H. Palme, B. Spettel, J. Zipfel et H. Wanke : Sulfur and selenium in chondritic meteorites. *Meteoritics*, 30:439–445, 1995.

M. J. Duncan et H. F. Levison : A scattered comet disk and the origin of Jupiter family comets. *Science*, 276:1670–1672, 1997.

J. Duprat, C. Engrand, M. Maurette, M. Gounelle, C. Hammer et G. Kurat : The CONCORDIA-Collection : Pristine Contemporary Micrometeorites from Central Antarctica Surface Snow. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 34, p. 1727, 2003.

J. Duprat, C. Engrand, M. Maurette, G. Kurat, M. Gounelle et C. Hammer : Micrometeorites from Central Antarctic snow : The CONCORDIA collection. *Advances in Space Research*, 39:605–611, 2007.

J. Duprat, C. Hammer, M. Maurette, C. Engrand, G. Matrajt, G. Immel, M. Gounelle et G. Kurat : Search for Past and Future "Frozen" Leonid Showers in Antarctica and Greenland. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 32, p. 1641, 2001.

P. Ehrenfreund, F. Robert, L. D'Hendencourt et F. Behar : Comparison of interstellar and meteoritic organic matter at 3.4 microns. *A&A*, 252:712–717, 1991.

E. D. Emmons, R. G. Kraus, S. S. Duvvuri, J. S. Thompson et A. M. Covington : High-Pressure Infrared Absorption Spectroscopy of Poly(Methyl Methacrylate). *Jounral of Polymer Science : Part B, Polymer Physics*, 45:358–367, 2007.

A. Ferrari et J. Robertson : Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 20:14095–14107, 2000.

J. D. Fix : Some Possible Components of Circumstellar Grain Material. *ApJ*, 161:359, 1970.

C. Floss et F. J. Stadermann : Isotopically Primitive Interplanetary Dust Particles of Cometary Origin : Evidence from Nitrogen Isotopic Compositions. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 35, p. 1281, 2004.

G. J. Flynn : Accretion of Extraterrestrial Matter Throughout Earth's History. *Kulwer Academic Publishers*, p. 107–127, 2001.

G. J. Flynn, S. Bajt, S. R. Sutton, M. E. Zolensky, K. L. Thomas et L. P. Keller : The Abundance Pattern of Elements Having Low Nebular Condensation Temperatures in Interplanetary Dust Particles : Evidence for a New Chemical Type of Chondritic Material. *In IAU Colloq. 150 : Physics, Chemistry, and Dynamics of Interplanetary Dust*, vol. 104, p. 291–294, 1996a.

G. J. Flynn, P. Bleuet, J. Borg, J. P. Bradley, F. E. Brenker, S. Brennan, J. Bridges, D. E. Brownlee, E. S. Bullock, M. Burghammer, B. C. Clark, Z. R. Dai, C. P. Daghlian, Z. Djouadi, S. Fakra, T. Ferroir, C. Floss, I. A. Franchi, Z. Gainsforth, J.-P. Gallien, P. Gillet, P. G. Grant, G. A. Graham, S. F. Green, F. Grossemy, P. R. Heck, G. F. Herzog, P. Hoppe, F. Hörz, J. Huth, K. Ignatyev, H. A. Ishii, K. Janssens, D. Joswiak, A. T. Kearsley, H. Khodja, A. Lanzirotti,

J. Leitner, L. Lemelle, H. Leroux, K. Luening, G. J. MacPherson, K. K. Marhas, M. A. Marcus, G. Matrajt, T. Nakamura, K. Nakamura-Messenger, T. Nakano, M. Newville, D. A. Papanastassiou, P. Pianetta, W. Rao, C. Riekel, F. J. M. Rietmeijer, D. Rost, C. S. Schwandt, T. H. See, J. Sheffield-Parker, A. Simionovici, I. Sitnitsky, C. J. Snead, F. J. Stadermann, T. Stephan, R. M. Stroud, J. Susini, Y. Suzuki, S. R. Sutton, S. Taylor, N. Teslich, D. Troadec, P. Tsou, A. Tsuchiyama, K. Uesugi, B. Vekemans, E. P. Vicenzi, L. Vincze, A. J. Westphal, P. Wozniakiewicz, E. Zinner et M. E. Zolensky : Elemental Compositions of Comet 81P/Wild 2 Samples Collected by Stardust, Supporting Online Material : www.sciencemag.org/cgi/content/full/314/5806/1731/DC1. *Science*, 314, 2006a.

G. J. Flynn, P. Bleuet, J. Borg, J. P. Bradley, F. E. Brenker, S. Brennan, J. Bridges, D. E. Brownlee, E. S. Bullock, M. Burghammer, B. C. Clark, Z. R. Dai, C. P. Daghlian, Z. Djouadi, S. Fakra, T. Ferroir, C. Floss, I. A. Franchi, Z. Gainsforth, J.-P. Gallien, P. Gillet, P. G. Grant, G. A. Graham, S. F. Green, F. Grossemy, P. R. Heck, G. F. Herzog, P. Hoppe, F. Hörz, J. Huth, K. Ignatyev, H. A. Ishii, K. Janssens, D. Joswiak, A. T. Kearsley, H. Khodja, A. Lanzirotti, J. Leitner, L. Lemelle, H. Leroux, K. Luening, G. J. MacPherson, K. K. Marhas, M. A. Marcus, G. Matrajt, T. Nakamura, K. Nakamura-Messenger, T. Nakano, M. Newville, D. A. Papanastassiou, P. Pianetta, W. Rao, C. Riekel, F. J. M. Rietmeijer, D. Rost, C. S. Schwandt, T. H. See, J. Sheffield-Parker, A. Simionovici, I. Sitnitsky, C. J. Snead, F. J. Stadermann, T. Stephan, R. M. Stroud, J. Susini, Y. Suzuki, S. R. Sutton, S. Taylor, N. Teslich, D. Troadec, P. Tsou, A. Tsuchiyama, K. Uesugi, B. Vekemans, E. P. Vicenzi, L. Vincze, A. J. Westphal, P. Wozniakiewicz, E. Zinner et M. E. Zolensky : Elemental Compositions of Comet 81P/Wild 2 Samples Collected by Stardust. *Science*, 314:1731–1735, 2006b.

G. J. Flynn et D. D. Durda : Chemical and mineralogical size segregation in the impact disruption of inhomogeneous, anhydrous meteorites. *Planet. Space Sci.*, 52:1129–1140, 2004.

G. J. Flynn, D. D. Durda, J. W. Kreft, I. Sitnitsky et M. Strait : Catastrophic Disruption Experiments on the Murchison Hydrous Meteorite. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 38, p. 1744–1745, 2007.

G. J. Flynn, F. Horz, S. Bajt et S. R. Sutton : In-Situ Chemical Analysis of Extraterrestrial Material Captured in Aerogel. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 27, p. 369–370, 1996b.

G. J. Flynn, L. P. Keller, M. Feser, S. Wirick et C. Jacobsen : The origin of organic matter in the solar system : evidence from the interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67:4791–4806, 2003.

G. J. Flynn, L. P. Keller et S. R. Sutton : Sub-Micrometer Scale Minor Element Mapping in Interplanetary Dust Particles : A Test for Stratospheric Contamina-

tion. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 35, p. 1334–1335, 2004.

G. J. Flynn, L. P. Keller, S. Wirick et C. Jacobsen : *In Proceedings of the 8th International Conference on X-ray Microscopy*, vol. 7, p. 315, 2006c.

G. J. Flynn, S. R. Sutton et S. Bajt : Trace element content of chondritic cosmic dust : Volatile enrichments, thermal alterations, and the possibility of contamination. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 24, p. 495–496, 1993a.

G. J. Flynn, S. R. Sutton, S. Bajt, W. Klock, K. L. Thomas et L. P. Keller : The Volatile Content of Anhydrous Interplanetary Dust. *Meteoritics*, 28:349, 1993b.

G. J. Flynn, S. R. Sutton, S. Bajt, W. Klöck, K. L. Thomas et L. P. Keller : Hydrated Interplanetary Dust Particles : Element Abundances, Mineralogies, and Possible Relationships to Anhydrous IDPs. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 25, p. 381, 1994.

G. J. Flynn, S. R. Sutton et F. Horz : Synchrotron X-Ray Microprobe In-Situ Analysis of Extraterrestrial Particles Collected in Aerogel on the MIR Space Station. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 31 de *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, p. 1457, 2000.

G. J. Flynn, S. R. Sutton, K. L. Thomas, L. P. Keller et W. Kloeck : Zinc Depletions and Atmospheric Entry Heating in Stratospheric Cosmic Dust Particles. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 23, p. 375, 1992.

G. Flynn : Sources of the 10 micron interplanetary dust : The contribution from the Kuiper belt. *In* B. Gustafson et M. Hanner, éds : *Chemistry and Dynamics of Interplanetary Dust*, vol. 104 de *Astron Soc Pacific Conf Series*, p. 171–175, 1996.

P. Fraundorf : Interplanetary dust in the transmission electron microscope - Diverse materials from the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:915–937, 1981.

P. Fraundorf, T. Lyons et P. Schubert : The survival of solar flare tracks in interplanetary dust silicates on deceleration in the earth's atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 87:409–412, 1982.

H.-P. Gail : Radial mixing in protoplanetary accretion disks. IV. Metamorphosis of the silicate dust complex. *A&A*, 413:571–591, 2004.

H.-P. Gail et E. Sedlmayr : Dust formation in stellar winds. *In* G. E. Morfill et M. Scholer, éds : *Physical Processes in Interstellar Clouds*, p. 275–303, 1987.

R. Ganapathy et D. E. Brownlee : Interplanetary dust - Trace element analysis of individual particles by neutron activation. *Science*, 206:1075–1077, 1979.

M. S. Germani, J. P. Bradley et D. E. Brownlee : Automated thin-film analyses of hydrated interplanetary dust particles in the analytical electron microscope. *Earth and Planetary Science Letters*, 101:162–179, 1990.

R. C. Gilman : On the Composition of Circumstellar Grains. *ApJ*, 155:L185, 1969.

P. Goldreich et W. R. Ward : The Formation of Planetesimals. *ApJ*, 183:1051–1062, 1973.

B. Golosio, A. Simionovici, A. Somogyi, L. Lemelle, M. Chukalina et A. Brunetti : Internal elemental microanalysis combining X-ray fluorescence, Compton and transmission tomography. *J. Appl. Phys.*, 94:145–157, 2003.

N. Grevesse et A. J. Sauval : Standard Solar Composition. *Space Science Reviews*, 85:161–174, 1998.

E. Grün, H. A. Zook, M. Baguhl, A. Balogh, S. J. Bame, H. Fechtig, R. Forsyth, M. S. Hanner, M. Horanyi, J. Kissel, B.-A. Lindblad, D. Linkert, G. Linkert, I. Mann, J. A. M. McDonnell, G. E. Morfill, J. L. Phillips, C. Polanskey, G. Schwehm, N. Siddique, P. Staubach, J. Svestka et A. Taylor : Discovery of Jovian dust streams and interstellar grains by the ULYSSES spacecraft. *Nature*, 362:428–430, 1993.

M. S. Hanner : Remote Sensing of Cometary Dust and Comparisons to IDPs. *In Analysis of Interplanetary Dust Particles*, vol. 310 de *American Institute of Physics Conference Series*, p. 23–32, 1994.

M. S. Hanner : Composition and Optical Properties of Cometary Dust. *In IAU Colloq. 150 : Physics, Chemistry, and Dynamics of Interplanetary Dust*, vol. 104 de *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, p. 367–376, 1996.

M. S. Hanner et J. P. Bradley : Composition and mineralogy of cometary dust. *Comets II*, p. 555–564, 2004.

M. S. Hanner, R. D. Gehrz, D. E. Harker, T. L. Hayward, D. K. Lynch, C. C. Mason, R. W. Russell, D. M. Williams, D. H. Wooden et C. E. Woodward : Thermal Emission From The Dust Coma Of Comet Hale-Bopp And The Composition Of The Silicate Grains. *Earth Moon and Planets*, 79:247–264, 1997.

M. S. Hanner, J. A. Hackwell, R. W. Russell et D. K. Lynch : Silicate emission feature in the spectrum of comet Mueller 1993a. *Icarus*, 112:490–495, 1994a.

M. S. Hanner, D. K. Lynch et R. W. Russell : The 8-13 micron spectra of comets and the composition of silicate grains. *ApJ*, 425:274–285, 1994b.

D. E. Harker et S. J. Desch : Annealing of Silicate Dust by Nebular Shocks at 10 AU. *ApJ*, 565:L109–L112, 2002.

T. L. Hayward et M. S. Hanner : Ground-based thermal infrared observations of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) during 1996. *Science*, 275:1907–1909, 1997.

D. Heumann, G. Drager et S. Bocharov : Angular-dependance in the K pre-edge XANES of cubic crystals : the separation of the empty metal eg and t2g states of NiO and FeO. *Journal de Physique IV France 7*, p. 481–483, 1997.

T. Hiroi, M. E. Zolensky et C. M. Pieters : The Tagish Lake Meteorite : A Possible Sample from a D-Type Asteroid. *Science*, 293:2234–2236, 2001.

E. Hoffman, D. Seifu et F. W. Oliver : Axtell and Allende : a Mössbauer spectroscopic comparison. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 30, p. 1950, 1999.

E. Hoffman, D. Seifu et F. W. Oliver : Axtell and Allende : a Mössbauer spectroscopic study. *Meteoritics and Planetary Science*, 35:431–434, 2000.

H. Holweger : Photospheric Abundances : Problems, Updates, Implications. *In* R. F. Wimmer-Schweingruber, éd. : *Joint SOHO/ACE workshop "Solar and Galactic Composition"*, vol. 598 de *American Institute of Physics Conference Series*, p. 23, 2001.

F. Hörz, R. Bastien, J. Borg, J. P. Bradley, J. C. Bridges, D. E. Brownlee, M. J. Burchell, M. Chi, M. J. Cintala, Z. R. Dai, Z. Djouadi, G. Dominguez, T. E. Economou, S. A. J. Fairey, C. Floss, I. A. Franchi, G. A. Graham, S. F. Green, P. Heck, P. Hoppe, J. Huth, H. Ishii, A. T. Kearsley, J. Kissel, J. Leitner, H. Leroux, K. Marhas, K. Messenger, C. S. Schwandt, T. H. See, C. Snead, F. J. Stadermann, T. Stephan, R. Stroud, N. Teslich, J. M. Trigo-Rodríguez, A. J. Tuzzolino, D. Troadec, P. Tsou, J. Warren, A. Westphal, P. Wozniakiewicz, I. Wright et E. Zinner : Impact Features on Stardust : Implications for Comet 81P/Wild 2 Dust. *Science*, 314:1716–1719, déc. 2006.

F. Horz, M. J. Cintala, R. P. Bernhard et T. H. See : Capture of Poorly Cohesive Hypervelocity Particles by SiO2 Aerogel. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 28, p. 603, 1997.

F. Hörz, M. E. Zolensky, R. P. Bernhard, T. H. See et J. L. Warren : Impact Features and Projectile Residues in Aerogel Exposed on Mir. *Icarus*, 147:559–579, 2000.

J. C. Howk, B. D. Savage et D. Fabian : Abundances and Physical Conditions in the Warm Neutral Medium toward μ Columbae. *ApJ*, 525:253–293, 1999.

B. Hudson, G. J. Flynn, P. Fraundorf, C. M. Hohenberg et J. Shirck : Noble Gases in Stratospheric Dust Particles : Confirmation of Extraterrestrial Origin. *Science*, 211:383–386, 1981.

H. A. Ishii, J. P. Bradley, Z. R. Dai, M. Chi, A. T. Kearsley, M. J. Burchell, N. D. Browning et F. Molster : Comparison of Comet 81P/Wild 2 Dust with Interplanetary Dust from Comets. *Science*, 319:447, 2008a.

H. A. Ishii, S. Brennan, J. P. Bradley, P. Pianetta, A. T. Kearsley et M. J. Burchell : Sulfur Mobilization in Stardust Impact Tracks. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 39, p. 1561, 2008b.

A. A. Jackson et H. A. Zook : Orbital evolution of dust particles from comets and asteroids. *Icarus*, 97:70–84, 1992.

E. Jarosewich : Chemical analyses of meteorites - A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics*, 25:323–337, 1990.

E. K. Jessberger : Rocky Cometary Particulates : Their Elemental, Isotopic and Mineralogical Ingredients. *Space Science Reviews*, 90:91–97, 1999.

E. K. Jessberger, A. Christoforidis et J. Kissel : Aspects of the major element composition of Halley's dust. *Nature*, 332:691–695, 1988.

E. K. Jessberger et J. Kissel : Chemical properties of cometary dust and a note on carbon isotopes. *In* R. L. Newburn, Jr., M. Neugebauer et J. Rahe, éds : *IAU Colloq. 116 : Comets in the post-Halley era*, vol. 167 de *Astrophysics and Space Science Library*, p. 1075–1092, 1991.

A. P. Jones : Dust Destruction Processes. *In Astrophysics of Dust*, vol. 309 de *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, p. 347–367, 2004.

A. P. Jones, A. G. G. M. Tielens et D. J. Hollenbach : Grain Shattering in Shocks : The Interstellar Grain Size Distribution. *ApJ*, 469:740, 1996.

A. P. Jones, A. G. G. M. Tielens, D. J. Hollenbach et C. F. McKee : Grain destruction in shocks in the interstellar medium. *ApJ*, 433:797–810, 1994.

D. J. Joswiak, D. E. Brownlee et G. Matrajt : Mineralogy of Terminal Particles and Other Large Mineral Fragments Obtained from Stardust Tracks. *70th Annual Meteoritical Society Meeting, Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 42: 5256, 2007.

A. T. Kearsley, M. J. Burchell, F. Hörz, M. J. Cole et C. S. Schwandt : Laboratory simulation of impacts on aluminum foils of the Stardust spacecraft : Calibration of dust particle size from comet Wild-2. *Meteoritics and Planetary Science*, 41:167–180, 2006.

A. T. Kearsley, G. A. Graham, M. J. Burchell, M. J. Cole, Z. R. Dai, N. Teslich, J. P. Bradley, R. Chater, P. A. Wozniakiewicz, J. Spratt et G. Jones : Analytical scanning and transmission electron microscopy of laboratory impacts on Stardust aluminum foils : Interpreting impact crater morphology and the composition of impact residues. *Meteoritics and Planetary Science*, 42:191–210, 2007.

K. Kehm, G. J. Flynn, S. R. Sutton et C. M. Hohenberg : Combined noble gas and trace element measurements on individual stratospheric interplanetary dust particles. *Meteoritics and Planetary Science*, 37:1323–1335, 2002.

L. P. Keller et S. Messenger : On the Origin of GEMS. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 35, p. 1985–1986, 2004.

L. P. Keller, K. L. Thomas et D. S. McKay : Thermal Processing of Cosmic Dust : Atmospheric Heating and Parent Body Metamorphism. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 23, p. 675–676, 1992.

L. P. Keller, K. L. Thomas et D. S. McKay : Carbon abundances, major element chemistry, and mineralogy of hydrated interplanetary dust particles. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 24, p. 785–786, 1993.

L. P. Keller, K. L. Thomas et D. S. McKay : Carbon in Primitive Interplanetary Dust Particles. *In Analysis of Interplanetary Dust Particles*, vol. 310 de *American Institute of Physics Conference Series*, p. 159, 1994.

F. Kemper, W. J. Vriend et A. G. G. M. Tielens : The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium. *ApJ*, 609:826–837, 2004.

J. Kissel, D. E. Brownlee, K. Buchler, B. C. Clark, H. Fechtig, E. Grun, K. Hornung, E. B. Igenbergs, E. K. Jessberger, F. R. Krueger, H. Kuczera, J. A. M. McDonnell, G. M. Morfill, J. Rahe, G. H. Schwehm, Z. Sekanina, N. G. Utterback, H. J. Volk et H. A. Zook : Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations. *Nature*, 321:336, 1986a.

J. Kissel et F. R. Krueger : The Organic Component in Dust from Comet Halley as Measured by the PUMA Mass Spectrometer on Board VEGA 1. *Nature*, 326:755–760, 1987.

J. Kissel, R. Z. Sagdeev, J. L. Bertaux, V. N. Angarov, J. Audouze, J. E. Blamont, K. Buchler, E. N. Evlanov, H. Fechtig, M. N. Fomenkova, H. von Hoerner, N. A. Inogamov, V. N. Khromov, W. Knabe, F. R. Krueger, Y. Langevin, B. Leonasv, A. C. Levasseur-Regourd, G. G. Managadze, S. N. Podkolzin, V. D. Shapiro, S. R. Tabaldyev et B. V. Zubkov : Composition of comet Halley dust particles from VEGA observations. *Nature*, 321:280–282, 1986b.

Y. Kitizawa, A. Fujiwara, T. Kadono, J. Imagawa, Y. Okada et K. Uematsu : Hypervelocity impact experiments on aerogel dust collector. *Journal of Geophysical Research*, 104:22035–22052, 1999.

W. Klock, K. L. Thomas, D. S. McKay et H. Palme : Unusual olivine and pyroxene composition in interplanetary dust and unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, 339:126–128, 1989.

R. F. Knacke, T. Y. Brooke et R. R. Joyce : Observations of 3.2-3.6 micron emission features in comet Halley. *ApJ*, 310:L49–L53, 1986.

R. F. Knacke, S. B. Fajardo-Acosta, C. M. Telesco, J. A. Hackwell, D. K. Lynch et R. W. Russell : The Silicates in the Disk of beta Pictoris. *ApJ*, 418:440, 1993.

C. Koike, H. Shibai et A. Tuchiyama : Extinction of Olivine and Pyroxene in the Mid Infrared and Far Infrared. *MNRAS*, 264:654–658, 1993.

L. Lemelle, A. Simionovici, R. Truche, C. Rau, M. Chukalina et G. P. : A new non-destructive X-ray method for the determination of the 3D mineralogy at the um scale. *American Mineralogist*, 89:547–553, 2004.

H. Leroux, F. J. M. Rietmeijer, D. Jacob et M. Roskosz : Evidence for Hot Chemistry Under Reduced Conditions in the Thermally Modified Stardust Samples. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 39, p. 1292, 2008.

C. M. Lisse, J. VanCleve, A. C. Adams, M. F. A'Hearn, Y. R. Fernández, T. L. Farnham, L. Armus, C. J. Grillmair, J. Ingalls, M. J. S. Belton, O. Groussin, L. A. McFadden, K. J. Meech, P. H. Schultz, B. C. Clark, L. M. Feaga et J. M. Sunshine : Spitzer Spectral Observations of the Deep Impact Ejecta. *Science*, 313:635–640, 2006.

S. G. Love et D. E. Brownlee : Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the earth's atmosphere. *Icarus*, 89:26–43, 1991.

S. G. Love et D. E. Brownlee : A Direct Measurement of the Terrestrial Mass Accretion Rate of Cosmic Dust. *Science*, 262:550–553, 1993.

R. W. Maas, E. P. Ney et N. J. Woolf : The 10-MICRON Emission Peak of Comet Bennett 1969i. *ApJ*, 160:L101–L104, 1970.

I. D. R. MacKinnon, C. Lindsay, J. P. Bradley et B. Yatchmenoff : Porosity of Serially Sectioned Interplanetary Dust Particles. *Meteoritics*, 22:450–451, 1987.

I. D. R. MacKinnon, D. S. McKay, G. Nace et A. M. Isaacs : Classification of the Johnson Space Center stratospheric dust collection. *In Lunar and Planetary Science Conference*, vol. 13, p. 413–421, 1982.

G. J. MacPherson : *Calcium-Aluminum-rich Inclusions in Chondritic Meteorites*, p. 201. Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry, Volume 1, 2005.

G. G. Managadze : The synthesis of organic molecules in a laser plasma similar to the plasma that emerges in hypervelocity collisions of matter at the early evolutionary stage of the Earth and in interstellar clouds. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 97:49–60, 2003.

G. Manhès, C. Göpel et C. J. Allègre : Systematique U-Pb dans les inclusions réfractaires d'Allende : le plus vieux matériau solaire. *In Journées de Planétologie*, p. 323–326, 1988.

B. Marty, R. L. Palma, R. O. Pepin, L. Zimmermann, D. J. Schlutter, P. G. Burnard, A. J. Westphal, C. J. Snead, S. Bajt, R. H. Becker et J. E. Simones : Helium and Neon Abundances and Compositions in Cometary Matter. *Science*, 319:75, 2008.

J. S. Mathis : Interstellar dust and extinction. *ARA&A*, 28:37–70, 1990.

G. Matrajt, J. Borg, P. I. Raynal, Z. Djouadi, L. d'Hendecourt, G. Flynn et D. Deboffle : FTIR and Raman analyses of the Tagish Lake meteorite : Relationship with the aliphatic hydrocarbons observed in the Diffuse Interstellar Medium. *A&A*, 416:983–990, 2004.

G. Matrajt, G. M. Muñoz Caro, E. Dartois, L. D'Hendecourt, D. Deboffle et J. Borg : FTIR analysis of the organics in IDPs : Comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium. *A&A*, 433:979–995, 2005.

M. Maurette, C. Hammer, N. Reeh, D. E. Brownlee et H. H. Thomsen : Placers of cosmic dust in the blue ice lakes of Greenland. *Science*, 233:869–872, 1986.

K. D. McKeegan, J. Aléon, J. Bradley, D. Brownlee, H. Busemann, A. Butterworth, M. Chaussidon, S. Fallon, C. Floss, J. Gilmour, M. Gounelle, G. Graham, Y. Guan, P. R. Heck, P. Hoppe, I. D. Hutcheon, J. Huth, H. Ishii, M. Ito, S. B. Jacobsen, A. Kearsley, L. A. Leshin, M. C. Liu, I. Lyon, K. Marhas, B. Marty, G. Matrajt, A. Meibom, S. Messenger, S. Mostefaoui, S. Mukhopadhyay, K. Nakamura-Messenger, L. Nittler, R. Palma, R. O. Pepin, D. A. Papanastassiou, F. Robert, D. Schlutter, C. J. Snead, F. J. Stadermann, R. Stroud, P. Tsou, A. Westphal, E. D. Young, K. Ziegler, L. Zimmermann et E. Zinner : Isotopic Compositions of Cometary Matter Returned by Stardust. *Science*, 314:1724–1728, 2006.

H. Y. McSween, Jr. et S. M. Richardson : The composition of carbonaceous chondrite matrix. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41:1145–1161, 1977.

R. Meier, T. C. Owen, H. E. Matthews, D. C. Jewitt, D. Bockelée-Morvan, N. Biver, J. Crovisier et D. Gautier : A Determination of the HDO/H2O Ratio in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science*, 279:842, 1998.

V. Mennella : Activation Energy of CH Bond Formation in Carbon Grains Irradiated with Hydrogen Atoms. *ApJ*, 647:L49–L52, 2006.

V. Mennella, G. A. Baratta, A. Esposito, G. Ferini et Y. J. Pendleton : The Effects of Ion Irradiation on the Evolution of the Carrier of the 3.4 Micron Interstellar Absorption Band. *ApJ*, 587:727–738, 2003.

V. Mennella, J. R. Brucato, L. Colangeli et P. Palumbo : CH Bond Formation in Carbon Grains by Exposure to Atomic Hydrogen : The Evolution of the Carrier of the Interstellar 3.4 Micron Band. *ApJ*, 569:531–540, 2002.

S. Messenger : Oxygen Isotopic Imaging of Interplanetary Dust. *Meteoritics and Planetary Science, vol. 33, p. 106*, 33:106, 1998.

S. Messenger : Oxygen Isotopic Imaging of Interplanetary Dust by TOF-SIMS. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 30, p. 1600, 1999.

S. Messenger : Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature*, 404:968–971, 2000.

S. Messenger et L. P. Keller : A Supernova Silicate from a Cluster IDP. *Meteoritics Planetary Science Supplement Proceedings of the 67th Annual Meeting of the Meteoritical Society*, 39:5185, 2004.

S. Messenger, L. P. Keller, F. J. Stadermann, R. M. Walker et E. Zinner : Samples of Stars Beyond the Solar System : Silicate Grains in Interplanetary Dust. *Science*, 300:105–108, 2003.

S. Messenger, L. P. Keller et R. M. Walker : Discovery of Abundant Interstellar Silicates in Cluster IDPs. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 33, p. 1887, 2002.

M. Min, J. W. Hovenier, A. de Koter, L. B. F. M. Waters et C. Dominik : The composition and size distribution of the dust in the coma of Comet Hale Bopp. *Icarus*, 179:158–173, 2005.

G. M. Muñoz Caro, G. Matrajt, E. Dartois, M. Nuevo, L. D'Hendecourt, D. Deboffle, G. Montagnac, N. Chauvin, C. Boukari et D. Le Du : Nature and evolution of the dominant carbonaceous matter in interplanetary dust particles : effects of irradiation and identification with a type of amorphous carbon. *A&A*, 459:147–159, 2006.

G. M. Muñoz Caro, R. Ruiterkamp, W. A. Schutte, J. M. Greenberg et V. Mennella : UV photodestruction of CH bonds and the evolution of the 3.4 mu m feature carrier. I. The case of aliphatic and aromatic molecular species. *A&A*, 367:347–354, 2001.

M. J. Mumma : Hyakutake's interstellar ices. *Nature*, 383:581–582, 1996.

M. J. Mumma, M. A. Disanti, N. dello Russo, M. Fomenkova, K. Magee-Sauer, C. D. Kaminski et D. X. Xie : Detection of Abundant Ethane and Methane, Along with Carbon Monoxide and Water, in Comet C/1996 B2 Hyakutake : Evidence for Interstellar Origin. *Science*, 272:1310–1314, 1996.

M. Muñoz : Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau dans les magmas hydratés. *Thèse d'état*, 2003.

T. Nakamura, T. Noguchi, T. Yada, Y. Nakamuta et N. Takaoka : Bulk mineralogy of individual micrometeorites determined by X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65:4385–4397, 2001.

A. N. Nguyen et E. Zinner : Discovery of Ancient Silicate Stardust in a Meteorite. *Science*, 303:1496–1499, 2004.

A. O. Nier et D. J. Schlutter : Extraction of helium from individual interplanetary dust particles by step-heating. *Meteoritics*, 27:166–173, 1992.

A. O. Nier et D. J. Schlutter : The thermal history of interplanetary dust particles collected in the Earth's stratosphere. *Meteoritics*, 28:675–681, 1993.

L. R. Nittler, C. M. O. Alexander, X. Gao, R. M. Walker et E. Zinner : Stellar Sapphires : The Properties and Origins of Presolar AL2O3 in Meteorites. *ApJ*, 483:475, 1997.

J. A. Nuth, III et N. M. Johnson : A New Paradigm for Organic Chemistry in Nebulae : Protostars as Chemical Factories. *Meteoritics and Planetary Science, Supplement, Proceedings of 68th Annual Meeting of the Meteoritical Society*, 40: 5065, 2005.

K. Okudaira, T. Noguchi, T. Nakamura, S. Sugita, Y. Sekine et H. Yano : Evaluation of mineralogical alteration of micrometeoroid analog materials captured in aerogel. *Advances in Space Research*, 34:2299–2304, 2004.

F. W. Oliver, E. E. Isuk et C. Wynter : Mössbauer study of the Allende meteorite. *Meteoritical and Planetary Science*, 19:25–27, 1984.

E. J. Opik : *Physics of meteor flight in the atmosphere.* New York, Interscience Publishers, 1958.

H. Palme et H. Beer : *Abundances of the elements in the solar systeme*, vol. 3. ed. Voigt, 1993.

H. Palme et A. Jones : *Solar System Abundances of the Elements*, p. 41. Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry, Volume 1, 2005.

Y. J. Pendleton et L. J. Allamandola : The Organic Refractory Material in the Diffuse Interstellar Medium : Mid-Infrared Spectroscopic Constraints. *ApJS*, 138: 75–98, 2002.

Y. J. Pendleton, S. A. Sandford, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens et K. Sellgren : Near-infrared absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains. *ApJ*, 437:683–696, 1994.

C. M. Pieters et L. A. McFadden : Meteorite and Asteroid Reflectance Spectroscopy : Clues to Early Solar System Processes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22:457–497, 1994.

W. Pilipp, T. W. Hartquist, G. E. Morfill et E. H. Levy : Chondrule formation by lightning in the Protosolar Nebula ? *A&A*, 331:121–146, 1998.

A. N. Pirri : Theory for laser simulation of hypervelocity impact. *Physics of Fluids*, 20:221–228, 1977.

D. Prialnik : Modeling and comet nucleus interior. Application to comet C/1995 01 Hale-Bopp. *Earth, Moon and Planets*, 89:27–52, 2002.

E. Quirico, J. Borg, P.-I. Raynal, G. Montagnac et L. D'Hendecourt : A micro-Raman survey of 10 IDPs and 6 carbonaceous chondrites. *Planet. Space Sci.*, 53:1443–1448, 2005.

E. Quirico, P. I. Raynal et M. Bourot-Denise : Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, 38: 795–811, 2003.

R. S. Rajan, D. E. Brownlee, D. Tomandl, P. W. Hodge, H. Farrar et R. A. Britten : Detection of He-4 in stratospheric particles gives evidence of extraterrestrial origin. *Nature*, 267:133–134, 1977.

P. I. Raynal : *Etude en laboratoire de matière extraterrestre : implications pour la physico-chimie du Système Solaire primitif.* Thèse de doctorat, AA(Institut d'Astrophysique Spatiale), 2003.

P. I. Raynal, E. Quirico, J. Borg, D. Deboffle, P. Dumas, L. d'Hendecourt, J.-P. Bibring et Y. Langevin : Synchrotron infrared microscopy of micron-sized extraterrestrial grains. *Planet. Space Sci.*, 48:1329–1339, 2000.

P. I. Raynal, E. Quirico, J. Borg et L. d'Hendecourt : Micro-Raman Survey of the Carbonaceous Matter in Stratospheric IDPs ans Carbonaceous Chondrites. *Meteoritics and Planetary Science, Supplement*, 36:171, 2001.

F. Rietmeijer : Interplanetary Dust Particules. *Mineralogical Society of America, Washington D.C.*, 19:2.1–2.95, 1998.

F. J. M. Rietmeijer : Interplanetary Dust Particle L20005T12 Directly Linked to Type CM Chondrite Petrogenesis. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 23, p. 1153, 1992.

F. J. M. Rietmeijer : The ultrafine mineralogy of a molten interplanetary dust particle as an example of the quench regime of atmospheric entry heating. *Meteoritics and Planetary Science*, 31:237–242, 1996.

F. J. M. Rietmeijer, S. L. Hallenbeck, J. A. Nuth et J. M. Karner : Amorphous Magnesiosilicate Smokes Annealed in Vacuum : The Evolution of Magnesium Silicates in Circumstellar and Cometary Dust. *Icarus*, 156:269–286, 2002.

A. Rotundi, G. A. Baratta, J. Borg, J. R. Brucato, H. Busemann, L. Colangeli, L. D'Hendecourt, Z. Djouadi, G. Ferrini, I. A. Franchi, M. Fries, F. Grossemy, L. P. Keller, V. Mennella, K. Nakamura, L. R. Nittler, M. E. Palumbo et S. Sandford : Combined Micro-IR and Micro-Raman Analyses of Comet 81P/Wild 2 Particles Collected by Stardust. *70th Annual Meteoritical Society Meeting, Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 42:5190, 2007a.

A. Rotundi, G. Ferrini, G. A. Baratta, M. E. Palumbo, E. Palomba et L. Colangeli : Combined Micro-Infrared (IR) and Micro-Raman Measurements on Stratospheric Interplanetery Dust Particles. *Dust in Planetary Systems*, 643:149–153, 2007b.

V. S. Safronov : Evolution of the protoplanetary cloud and formation of the Earth and planets. *In Nauka Press (Moscou)*, 1969.

M. Sánchez del Rio et R. J. Dejus : XOP 2.1 : a new version of the X-ray optics software toolkit. *American Institut Physics Conference Proceeding*, 705:784–787, 2004.

S. A. Sandford : Solar flare track densities in interplanetary dust particles The determination of an asteroidal versus cometary source of the zodiacal dust cloud. *Icarus*, 68:377–394, 1986.

S. A. Sandford, J. Aléon, C. M. O. . Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, J. Borg, J. P. Bradley, D. E. Brownlee, J. R. Brucato, M. J. Burchell, H. Busemann, A. Butterworth, S. J. Clemett, G. Cody, L. Colangeli, G. Cooper, L. D'Hendecourt, Z. Djouadi, J. P. Dworkin, G. Ferrini, H. Fleckenstein, G. J. Flynn, I. A. Franchi, M. Fries, M. K. Gilles, D. P. Glavin, M. Gounelle, F. Grossemy, C. Jacobsen, L. P. Keller, A. L. D. Kilcoyne, J. Leitner, G. Matrajt, A. Meibom, V. Mennella, S. Mostefaoui, L. R. Nittler, M. E. Palumbo, D. A. Papanastassiou, F. Robert, A. Rotundi, C. J. Snead, M. K. Spencer, F. J. Stadermann, A. Steele, T. Stephan, P. Tsou, T. Tyliszczak, A. J. Westphal, S. Wirick, B. Wopenka, H. Yabuta, R. N. Zare et M. E. Zolensky : Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science*, 314:1720, 2006.

S. A. Sandford, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, K. Sellgren, M. Tapia et Y. Pendleton : The interstellar C-H stretching band near 3.4 microns - Constraints on the composition of organic material in the diffuse interstellar medium. *ApJ*, 371:607–620, 1991.

S. A. Sandford et J. P. Bradley : Interplanetary dust particles collected in the stratosphere - Observations of atmospheric heating and constraints on their interrelationships and sources. *Icarus*, 82:146–166, 1989.

S. A. Sandford et R. M. Walker : Laboratory infrared transmission spectra of individual interplanetary dust particles from 2.5 to 25 microns. *ApJ.*, 291:838–851, 1985.

B. D. Savage et K. R. Sembach : Interstellar Abundances from Absorption-Line Observations with the Hubble Space Telescope. *ARA&A*, 34:279–330, 1996.

L. S. Schramm, D. E. Brownlee et M. M. Wheelock : Major element composition of stratospheric micrometeorites. *Meteoritics*, 24:99–112, 1989.

H. Schulze, J. Kissel et E. K. Jessberger : Chemistry and Mineralogy of Comet Halley's Dust. *In* Y. J. Pendleton, éd. : *From Stardust to Planetesimals*, vol. 122 de *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, p. 397–414, 1997.

E. R. D. Scott et A. N. Krot : Thermal Processing of Silicate Dust in the Solar Nebula : Clues from Primitive Chondrite Matrices. *ApJ*, 623:571–578, 2005.

D. W. G. Sears et R. T. Dodd : *Overview and classification of meteorites*, p. 3–31. Meteorites and the Early Solar System, 1988.

F. Shu, J. Najita, E. Ostriker, F. Wilkin, S. Ruden et S. Lizano : Magnetocentrifugally driven flows from young stars and disks. 1 : A generalized model. *ApJ*, 429:781–796, 1994.

F. H. Shu, H. Shang et T. Lee : Toward an Astrophysical Theory of Chondrites. *Science*, 271:1545–1552, 1996.

A. Simionovici, M. Chukalina, C. Schroer, M. Drakopoulos, A. Snigirev, I. Snigireva, B. Lengeler, A. Janssens et F. Adams : High resolution X-ray fluorescence tomography on homogenous samples. *IEEE trans. Nucl. Sci.*, 47:2736–2740, 2000.

O. Sipr, A. Simunek, S. Bocharov, T. Kirchner et G. Drager : Polarized Cu K edge XANES spectra of CuO - Theory and experiment. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8:235–237, 2001.

G. Socrates : *IR and Raman characteristic group frequencies.* John Wiley and Sons, 2001.

M. K. Spencer et R. N. Zare : Comment on Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science*, 317:1680, 2007.

S. E. Strom et S. Edwards : Physical properties and evolutionary time scales of disks around solar-type and intermediate mass stars. *In Planets Around Pulsars*, vol. 36 de *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, p. 235–256, 1993.

H. Strunz et E. H. Nickel : *Strunz mineralogical tables. Ninth Edition.* 2001.

S. Sugita, T. Kadono, S. Ohno, K. Hamano et T. Matsui : Does Laser Ablation Vapor Simulate Impact Vapor ? *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 34, p. 1573–1574, 2003.

S. Taylor, J. H. Lever et R. P. Harvey : Accretion rate of cosmic spherules measured at the South Pole. *Nature*, 392:899, 1998.

K. Thiel, J. P. Bradley et R. Spohr : Investigation of solar flare tracks in IDPS : Some recent results. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 19:709–716, 1991.

K. L. Thomas, G. E. Blanford, S. J. Clemett, G. J. Flynn, L. P. Keller, W. Klock, C. R. Maechling, D. S. McKay, S. Messenger, A. O. Nier, D. J. Schlutter, S. R. Sutton, J. L. Warren et R. N. Zare : An asteroidal breccia : The anatomy of a cluster IDP. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59:2797–2815, 1995.

K. L. Thomas, G. E. Blanford, L. P. Keller, W. Klock et D. S. McKay : Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57:1551–1566, 1993.

A. T. Tokunaga, T. Nagata et R. G. Smith : Detection of a new emission band at 2.8 microns in Comet P/Halley. *A&A*, 187:519–522, 1987.

P. Tsou, D. E. Brownlee et A. L. Albee : Intact capture of hypervelocity particles on Shuttle. *In Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, vol. 24, p. 1443–1444, 1993.

A. J. Tuzzolino, T. E. Economou, B. C. Clark, P. Tsou, D. E. Brownlee, S. F. Green, J. A. M. McDonnell, N. McBride et M. T. S. H. Colwell : Dust Measurements in the Coma of Comet 81P/Wild 2 by the Dust Flux Monitor Instrument. *Science*, 304:1776–1780, 2004.

R. van Boekel, M. Min, C. Leinert, L. B. F. M. Waters, A. Richichi, O. Chesneau, C. Dominik, W. Jaffe, A. Dutrey, U. Graser, T. Henning, J. de Jong, R. Köhler, A. de Koter, B. Lopez, F. Malbet, S. Morel, F. Paresce, G. Perrin, T. Preibisch, F. Przygodda, M. Schöller et M. Wittkowski : The building blocks of planets within the 'terrestrial' region of protoplanetary disks. *Nature*, 432:479–482, 2004.

C. M. Wai et J. T. Wasson : Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 36:1–13, 1977.

J. T. Wasson : Reply to Edward Anders : A discussion of alternative models for explaining the distribution of moderately volatile elements in ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 36:21–28, 1977.

J. T. Wasson et C.-L. Chou : Fractionation of Moderately Volatile Elements in Ordinary Chondrites. *Meteoritics*, 9:69, 1974.

L. B. F. M. Waters, D. A. Beintema, J. Cami, T. de Graauw, S. Hony, T. de Jong, K. Justtanont, F. Kemper, A. de Koter, J. T. van Loon, F. J. Molster, A. G. G. M. Tielens, C. Waelkens, H. Van Winckel et I. Yamamura : ISO

observations of AGB and post-AGB stars. *In The Universe as Seen by ISO*, vol. 427, p. 219–228, 1999.

L. B. F. M. Waters, F. J. Molster, T. de Jong, D. A. Beintema, C. Waelkens, A. C. A. Boogert, D. R. Boxhoorn, T. de Graauw, S. Drapatz, H. Feuchtgruber, R. Genzel, F. P. Helmich, A. M. Heras, R. Huygen, H. Izumiura, K. Justtanont, D. J. M. Kester, D. Kunze, F. Lahuis, H. J. G. L. M. Lamers, K. J. Leech, C. Loup, D. Lutz, P. W. Morris, S. D. Price, P. R. Roelfsema, A. Salama, S. G. Schaeidt, A. G. G. M. Tielens, N. R. Trams, E. A. Valentijn, B. Vandenbussche, M. E. van den Ancker, E. F. van Dishoeck, H. Van Winckel, P. R. Wesselius et E. T. Young : Mineralogy of oxygen-rich dust shells. *A&A*, 315:L361–L364, 1996.

S. J. Weidenschilling et J. N. Cuzzi : Formation of planetesimals in the solar nebula. *In* E. H. Levy et J. I. Lunine, éds : *Protostars and Planets III*, p. 1031–1060, 1993.

A. J. Westphal, C. Snead, A. Butterworth, G. A. Graham, J. P. Bradley, S. Bajt, P. G. Grant, G. Bench, S. Brennan et P. Pianetta : Aerogel keystones : Extraction of complete hypervelocity impact events from aerogel collectors. *Meteoritics and Planetary Science*, 39:1375–1386, 2004.

D. C. B. Whittet, A. C. A. Boogert, P. A. Gerakines, W. Schutte, A. G. G. M. Tielens, T. de Graauw, T. Prusti, E. F. van Dishoeck, P. R. Wesselius et C. M. Wright : Infrared Spectroscopy of Dust in the Diffuse Interstellar Medium toward Cygnus OB2 No. 12. *ApJ*, 490:729–734, 1997.

D. T. Wickramasinghe et D. A. Allen : Discovery of Organic Grains in Comet Halley. *Nature*, 323:44, 1986.

M. Wilke, F. Farges, P. E. Petit, J. E. Brown et F. Martin : Oxidation state and coordination of Fe in minerals : an Fe K-XANES spectroscopy study. *American Mineralogist*, 86:714–730, 2001.

D. H. Wooden : Comet Grains : Their IR Emission and Their Relation to ISm Grains. *Earth Moon and Planets*, 89:247–287, 2002.

D. H. Wooden, D. E. Harker, C. E. Woodward, H. M. Butner, C. Koike, F. C. Witteborn et C. W. McMurtry : Silicate Mineralogy of the Dust in the Inner Coma of Comet C/1995 01 (Hale-Bopp) Pre- and Postperihelion. *ApJ*, 517:1034–1058, 1999.

D. H. Wooden, C. E. Woodward et D. E. Harker : Discovery of Crystalline Silicates in Comet C/2001 Q4 (NEAT). *ApJ*, 612:L77–L80, 2004.

B. Wopenka : Raman observations on individual interplanetary dust particles. *Earth and Planetary Science Letters*, 88:221–231, 1988.

Q. Yin : From Dust to Planets : The Tale Told by Moderately Volatile Elements. *In* A. N. Krot, E. R. D. Scott et B. Reipurth, éds : *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, vol. 341 de *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, p. 632, 2005.

E. Zinner, S. Amari, R. Guinness, A. Nguyen, F. J. Stadermann, R. M. Walker et R. S. Lewis : Presolar spinel grains from the Murray and Murchison carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67:5083–5095, 2003.

E. Zolensky, T. L. Wilson, F. J. M. Rietmeijer et G. J. Flynn, éds. *Analysis of Interplanetary Dust*, vol. 310 de *American Institute of Physics Conference Series*, 1994.

M. Zolensky et H. Y. McSween, Jr. : *Aqueous alteration*, p. 114–143. Meteorites and the Early Solar System, 1988.

M. E. Zolensky et D. J. Lindstrom : Mineralogy of 12 large 'chondritic' interplanetary dust particles. *In Lunar and Planetary Science Conference*, vol. 22, p. 161–169, 1992.

M. E. Zolensky et I. D. R. MacKinnon : Accurate stratospheric particle size distributions from a flat plate collection surface. *Journal of Geophysical Research*, 90:5801–5808, 1985.

M. E. Zolensky, D. S. McKay et L. A. Kaczor : A tenfold increase in the abundance of large solid particles in the stratosphere, as measured over the period 1976-1984. *Journal of Geophysical Research*, 94:1047–1056, 1989.

M. E. Zolensky, K. Nakamura, M. Gounelle, T. Mikouchi, T. Kasama, O. Tachikawa et E. Tonui : Mineralogy of Tagish Lake : An ungrouped type 2 carbonaceous chondrite. *Meteoritics and Planetary Science*, 37:737–761, 2002.

M. E. Zolensky, T. J. Zega, H. Yano, S. Wirick, A. J. Westphal, M. K. Weisberg, I. Weber, J. L. Warren, M. A. Velbel, A. Tsuchiyama, P. Tsou, A. Toppani, N. Tomioka, K. Tomeoka, N. Teslich, M. Taheri, J. Susini, R. Stroud, T. Stephan, F. J. Stadermann, C. J. Snead, S. B. Simon, A. Simionovici, T. H. See, F. Robert, F. J. M. Rietmeijer, W. Rao, M. C. Perronnet, D. A. Papanastassiou, K. Okudaira, K. Ohsumi, I. Ohnishi, K. Nakamura-Messenger, T. Nakamura, S. Mostefaoui, T. Mikouchi, A. Meibom, G. Matrajt, M. A. Marcus, H. Leroux, L. Lemelle, L. Le, A. Lanzirotti, F. Langenhorst, A. N. Krot, L. P. Keller, A. T. Kearsley, D. Joswiak, D. Jacob, H. Ishii, R. Harvey, K. Hagiya, L. Grossman, J. N. Grossman, G. A. Graham, M. Gounelle, P. Gillet, M. J. Genge, G. Flynn, T. Ferroir, S. Fallon, D. S. Ebel, Z. R. Dai, P. Cordier, B. Clark, M. Chi, A. L. Butterworth, D. E. Brownlee, J. C. Bridges, S. Brennan, A. Brearley, J. P. Bradley, P. Bleuet, P. A. Bland et R. Bastien : Mineralogy and Petrology of Comet 81P/Wild 2 Nucleus Samples. *Science*, 314:1735, 2006.

Table des figures

Introduction **xi**
1 Evolution de la poussière silicatée xiii
2 Origines des silicates cristallins dans les comètes xiv

I La matière extraterrestre primitive **1**

La matière primitive et sa relation à la formation du Système Solaire **3**
1.1 Les comètes Borrelly et Hale-Bopp 5
1.2 Schéma de la ceinture de Kuiper et du Nuage de Oort 6

La matière primitive en laboratoire **13**
2.1 Section polie de la météorite d'Allende 15
2.2 Comparaison entre les abondances solaires et les abondances des CI . 16
2.3 Carte de l'Antarctique 18
2.4 Micrométéorite friable de la Concordia-collection 19
2.5 Collecteur d'aérogel de l'expérience ODCE de la NASA 20
2.6 Morphologie des cavités observées dans les collecteurs de l'ODCE . . 21
2.7 Bloc du collecteur 2 de l'expérience ODCE vu au microscope 22
2.8 Morphologies des traces observées dans les collecteurs de l'ODCE . . 23
2.9 Images MEB de deux IDPs 24
2.10 Image MET d'un GEMS contenu dans un IDP 29
2.11 Trajectoire de la mission Stardust 36
2.12 La sonde Stardust et son collecteur en aérogel 37
2.13 Image du noyau de la comète Wild 2 38
2.14 Capsule SRC à son arrivée sur Terre le 15 janvier 2006 38
2.15 Cellule d'aérogel du collecteur de la mission Stardust 39
2.16 Extraction des *keystones* des collecteurs de Stardust 39
2.17 Cratère d'impact dans une feuille d'aluminium de Stardust 40

II Méthodes analytiques **43**

Spectroscopie X **45**
1.1 Principe du phénomène de fluorescence 46
1.2 Spectre d'absorption au seuil K du fer de la fayalite 48
1.3 Phénomènes d'interférence de l'onde associée à l'éjection d'un électron du cœur 50
1.4 SXM de la ligne ID21 de l'ESRF 52
1.5 Schéma optique de la ligne ID22 de l'ESRF 53
1.6 Exemple de carte 2D de la répartition en fer dans un échantillon . . 53
1.7 Normalisation des spectres XANES 54
1.8 Détermination de l'énergie du seuil d'absorption 55
1.9 Soustraction de la contribution du seuil d'absorption et déconvolution du pré-seuil 56
1.10 Spectre XANES au seuil K du fer 57

Microspectroscopie IR à Transformée de Fourier **59**
2.1 Schéma d'un spectromètre à Transformée de Fourier 61
2.2 Microspectromètre IR Nicolet 62
2.3 Principe de fonctionnement du microscope IR en mode transmission 63
2.4 Modes de vibration du groupement méthylène 65

Développement technique pour la microspectroscopie IR **67**
3.1 Schéma de la cellule à fenêtres en diamants 68
3.2 Grain d'Orgueil avant et après écrasement 69
3.3 Spectres IR de l'écrasement d'un grain de la météorite d'Orgueil . . 69
3.4 Images optiques d'un grain d'Orgueil avant et après écrasement . . . 70
3.5 Spectres IR d'un grain d'Orgueil avant et après écrasement 71
3.6 Etude de l'influence de la pression sur un film de polyéthylène 73
3.7 Spectres IR en absorption de PMMA 74
3.8 Bande à 3.4 μm au cours de l'écrasement d'un grain de la météorite d'Orgueil 74

III Composition élémentaire de 81P/Wild 2 **77**

Intégrité des grains collectés **79**
1.1 Image optique du keystone 2D0401 80
1.2 Distribution du fer dans 2D0401 81
1.3 Pré-seuils normalisés des spectres d'absorption du keystone 2D0401 . 83
1.4 Energie du pré-seuil en fonction de la position dans l'échantillon . . . 84
1.5 Ralentissement des particules dans l'aérogel 85

1.6 Energies des pré-seuils et des seuils d'absorption de 5 échantillons Stardust . . . 86
1.7 Schéma de l'entrée d'un grain cométaire dans l'aérogel . . . 87

Composition élémentaire des grains de 81P/Wild 2 91
2.1 Echantillon C2009 03apr06 . . . 93
2.2 Echantillon C2009 04apr06 . . . 93
2.3 Echantillon C2009 29mar06 . . . 93
2.4 Echantillon C2009 track2 24mar06 . . . 94
2.5 Echantillon C2009 27mar06 . . . 94
2.6 Echantillon C027 . . . 94
2.7 Ajustement d'un spectre de fluorescence à l'aide du logiciel PyMca . 95
2.8 Cartes de la distribution des éléments dans C2009 03apr06 . . . 98
2.9 Cartes de la distribution des éléments dans C2009 04apr06 . . . 99
2.10 Cartes de la distribution des éléments dans C2009 24mar06 . . . 100
2.11 Cartes de la distribution des éléments dans C2009 29mar06 . . . 101
2.12 Cartes de la distribution des éléments dans C2009 27mar06 . . . 102
2.13 Cartes de la distribution des éléments dans C2009 27mar06 . . . 103
2.14 Cartes de la distribution des éléments dans C027 . . . 104
2.15 Abondances élémentaires mesurées pour les 6 échantillons et abondance élémentaire moyenne déduite . . . 107
2.16 Abondance élémentaire moyenne déduite de l'analyse de 23 échantillons Stardust . . . 109
2.17 Abondances élémentaires mesurées dans les cratères des feuilles d'aluminium de Stardust . . . 110

Interprétation des résultats 113
3.1 Abondances élémentaires mésurées dans les IDPs . . . 116
3.2 Abondances élémentaires de la phase gazeuse du MIS diffus . . . 117

IV Composition moléculaire de 81P/Wild 2 et d'IDPs 121

Spectres IR des grains de la comète Wild 2 123
1.1 Image optique de la trace 35 . . . 124
1.2 Images FESEM des grains 35,21 et 35,26 pressés sur une feuille d'or 124
1.3 Schéma du trajet du faisceau IR dans l'échantillon en mode réflexion 125
1.4 Spectres IR bruts obtenus des grains Stardust 35,21 et 35,26 . . . 125
1.5 Spectre IR de l'aérogel . . . 127
1.6 Spectre IR des particules 35,21 et 35,26 . . . 128
1.7 Spectres IR de l'aérogel avant vol, après vol et après recuit . . . 130

Spectres IR d'IDPs **133**
2.1 Ecrasement des IDPs dans la cellule à fenêtres diamant 134
2.2 Images optiques des IDPs analysés en microspectroscopie IR 135
2.3 Spectres IR des IDPs L2021C5, L2036AG3 et L2008Y2 136
2.3 *Suite* 137
2.4 Spectre IR de la graisse de silicone 138
2.5 Contribution de la graisse de silicone dans les spectres de L2021C5, L2036AG3 et L2008Y2 139
2.5 *Suite* 140
2.6 Spectre IR de L2021C5 corrigé 141

La matière organique de Wild 2 **143**
3.1 Bande à 3,4 μm des spectres IR des particules 35,21 et 35,26 145
3.2 Ajustement de la bande à 3,4μm des particules 35,21 et 35,26 147
3.3 Spectres Raman de la particule Stardust 35,21 149
3.4 Spectres Raman de la particule Stardust 35,26 150
3.5 Ajustement de la bande à 3.4μm de L2021C56 152
3.6 Comparaison de la signature de l'élongation des CH de la source IRS 7 du Centre Galactique avec celles des particules 35,21 et 35,26 152
3.7 Classement des différents objets primitifs selon leur rapport CH_2/CH_3 154

Annexes **165**

A.1 Asteroïdes Ida, Mathilde et Eros 165
A.2 Astéroïdes Vesta et Cérès 166

B.1 Classification des météorites 170

D.1 Principe de la spectroscopie Raman 178
D.2 Transitions mises en jeu dans l'effet Raman 178

Liste des tableaux

I La matière extraterrestre primitive **1**

1.1 Taux de production des molécules dans la comète Hale-Bopp 8
1.2 Les missions spatiales vers les comètes 11

2.1 Abondances des éléments dans la photosphère solaire et dans les CI . 17
2.2 Classification des IDPs chondritiques 24
2.3 Classification IR des IDPs chondritiques 25
2.4 Composition chimique moyenne des aggrégats chondritiques, comparaison avec les CI et les CM 27
2.5 Liste des Preliminary Examination Teams et de leurs objectifs respectifs 41

II Méthodes analytiques **43**

1.1 Energie des raies de fluorescence K_α, K_β et L_α pour $11 \leq Z \leq 34$. . . . 47
1.2 Energies de référence des seuils et des pré-seuils des spectres Fe-XANES 55

2.1 Fréquences de vibration des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques 64
2.2 Identification des trois classes IR d'IDPs 65

III Composition élémentaire de 81P/Wild 2 **77**

1.1 Energies du seuil d'absorption et du pré-seuil des spectres XANES du fer 82
1.2 Synthèse des résultats obtenus sur les cinq échantillons Stardust . . . 87

2.1 Composition du standard SRM1833 exprimée en masse par unité de surface pour les élements Si, K, Ti, Fe, Zn, Pb 96
2.2 Pourcentage de matière présente dans la particule finale par rapport à la totalité de matière présente dans l'échantillon 97
2.3 Analyses SXRM des échantillons Stardust in-situ dans l'aérogel . . . 106

3.1 Rapports S/Si mesurés dans les IDPs, les météorites chondritiques et Wild 2 115

IV Composition moléculaire de 81P/Wild 2 et d'IDPs 121

2.1 Conditions d'acquisition des spectres IR des IDPs L2021C5, L2036AG3 et L2008Y2 134
2.2 Rapports des bandes dans les spectres de la graisse de silicone 137
2.3 Positions des principaux pics de la bande des silicates des spectres IR de L2021C5, L2036AG3 et L2008Y2 138
2.4 Signatures présentes dans le spectre IR de L2021C5 142

3.1 Modes d'élongation de -CH_3 et -CH_2 144
3.2 Rapports CH_2/CH_3 mesurés dans les échantillons Stardust 35,21 et 35,26 148
3.3 Paramètres des bandes D et G des échantillons Stardust 35,21 et 36,26 151
3.4 Valeurs des rapports CH_2/CH_3 mesurés dans différents objets 153