

# Organisch-chemische Substanzen in 67P-Kometenpartikel

*Zwischen Hoffnung und Realität*

---

Kurt Varmuza

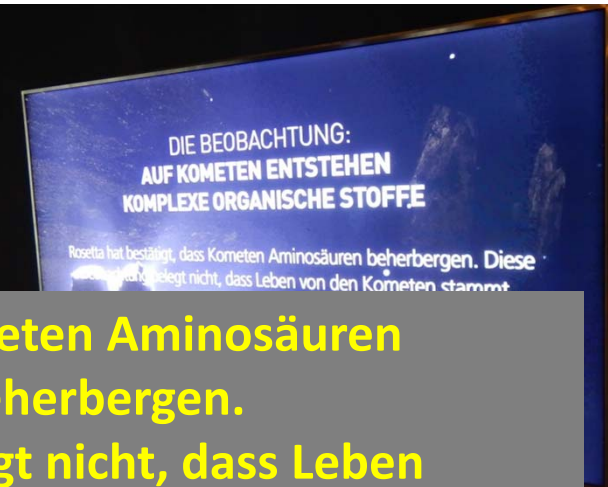
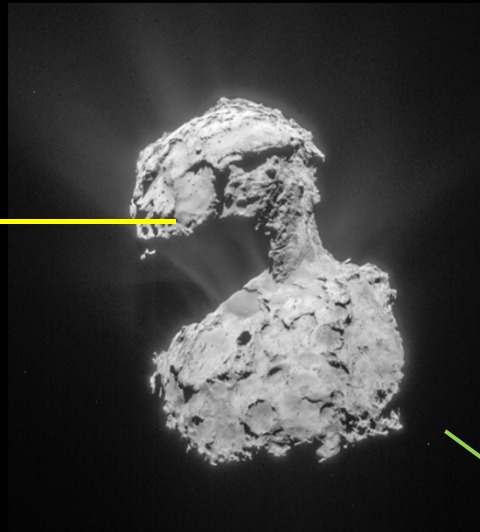
Technische Universität Wien

[www.lcm.tuwien.ac.at/vk/](http://www.lcm.tuwien.ac.at/vk/)

---

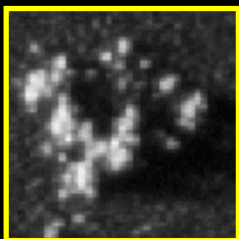
Vortrag: Symposium *Die Kometen-Mission Rosetta*, NHM Wien, 12. Juli 2018

*Selektiert und teilweise editiert, 6.9.2018*



**... Kometen Aminosäuren beherbergen.  
... belegt nicht, dass Leben von den Kometen stammt.**

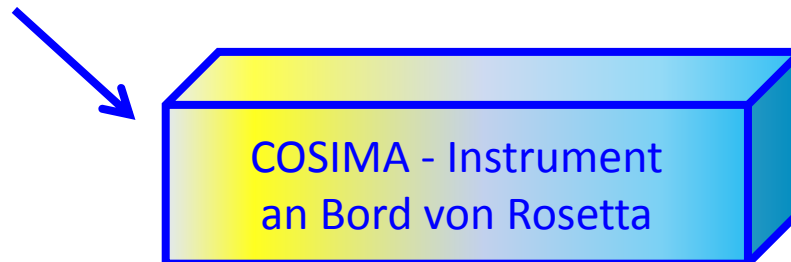
Wasser,  
"organische" Substanzen,  
(Aminosäuren, etc., ...),  
Mineralien , ...



Extraterrestrisches Material  
chemisch-physikalisch, ...  
untersuchen

# Extraterrestrisches Material

- ◆ **Kommt von selbst**  
Meteorite (ca 100 t / Tag)
- ◆ **Sammeln vor Ort und retour zur Erde**  
Stardust (Kometen-Vorbeiflug), Hayabusa (Asteroid)
- ◆ **Messen vor Ort**  
Instrumente auf Mond, Mars, ...  
Giotto, Vega (Kometen-Vorbeiflug)  
**Rosetta** (ca 2 Jahre nahe einem Kometen - und Landung)





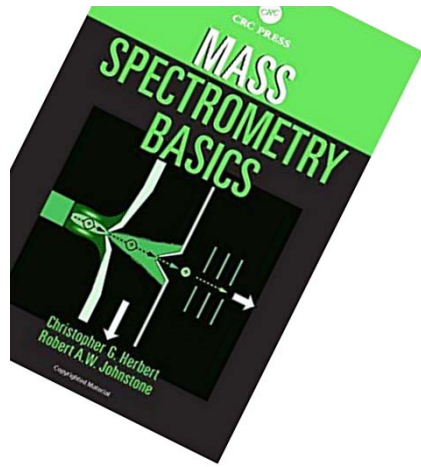
# COSIMA

COmetary Secondary Ion MAAss Spectrometer

- ❑ **Sammeln von Staubpartikel**  
ca 5 - 100 km vom Kometen, auf Metall (Gold)-Plättchen,  
Auftreffgeschwindigkeit: 3 - 10 m/s
- ❑ **Fotos der gesammelten Staubpartikel**  
0.02 - 1 mm Durchmesser, stark strukturiert, locker,  
einige 1000 Partikel dokumentiert
- ❑ **Analyse der Oberfläche ausgewählter Staubpartikel**  
Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS),  
Elemente, Moleküle und Bruchstücke, Isotopenhäufigkeiten

C, H, N, O - Substanzen





# MASSEN SPEKTROMETRIE

mass spectrometry

Probe



Ionen



Daten:

Ionenmasse,  
Ionenhäufigkeit

**Ionisierung**

**Massen-  
Analysator,  
Detektor**

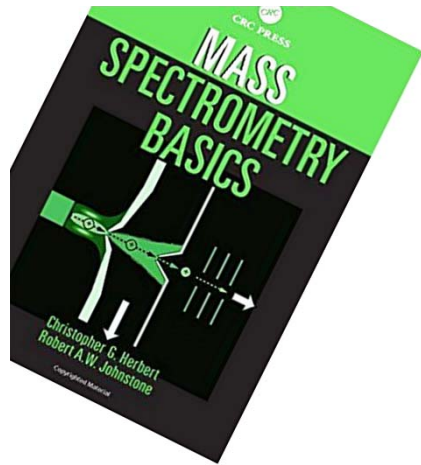


Massenspektrum



**Interpretation**

Ion	Masse (ganzzahlig, genau)
H	1 1.0078
C	12 12.0000
N	14 14.0031
O	16 15.9949
Mg	24 23.9850
Fe	56 55.9349
K	39 38.9637
C3 H3	39 39.0235



# MASSEN SPEKTROMETRIE

mass spectrometry

Probe



Ionen



Daten:

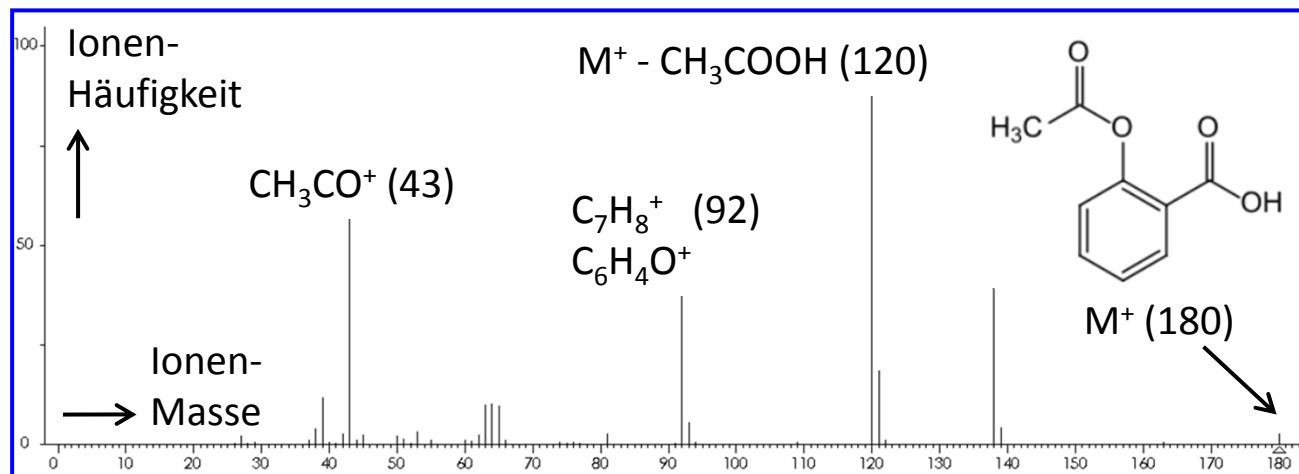
Ionenmasse,  
Ionenhäufigkeit

**Ionisierung**

**Massen-  
Analysator,  
Detektor**

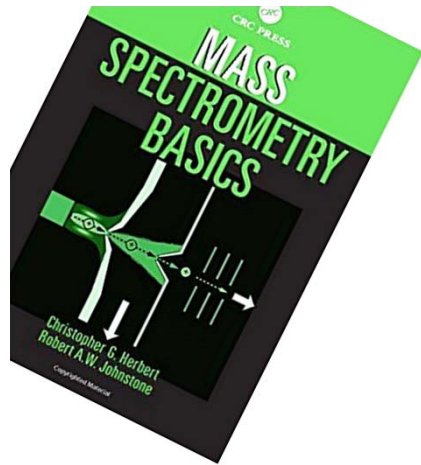


Acetylsalicylsäure (**Aspirin**), C<sub>9</sub> H<sub>8</sub> O<sub>4</sub>, EI-Spektrum



Massenspektrum

**Interpretation**



# MASSEN SPEKTROMETRIE

mass spectrometry

Probe



Ionen



Daten:

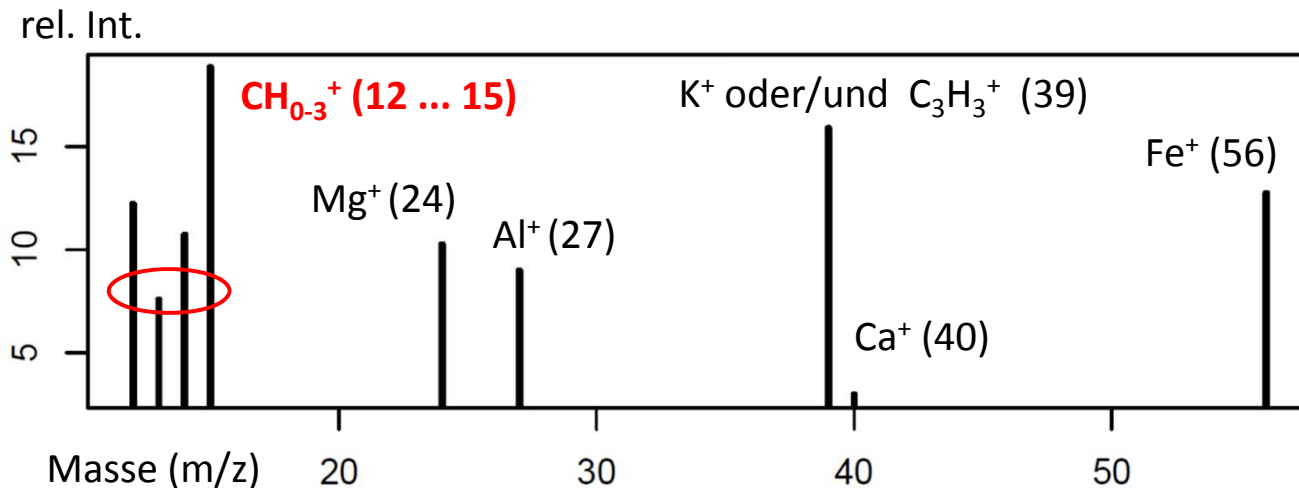
Ionenmasse,  
Ionenhäufigkeit

**Ionisierung**

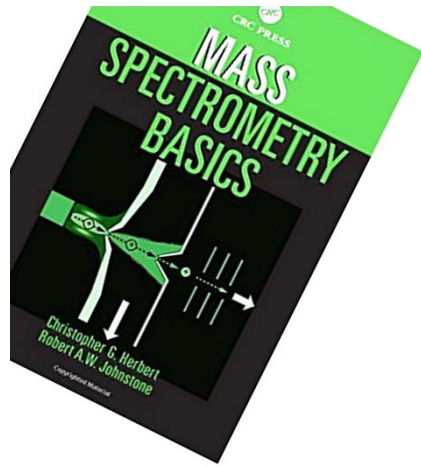
**Massen-  
Analysator,  
Detektor**



Kometenpartikel, COSIMA-TOF-SIMS-Spektrum

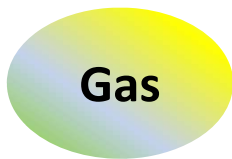


**Interpretation**



# MASSEN SPEKTROMETRIE

## Ionisierung



### Elektronenstoß- Ionisierung

Electron Impact



$F_1^+, F_2^+, \dots$  (Fragmente)

ROSINA (an Bord Rosetta), COSAC (Philae)

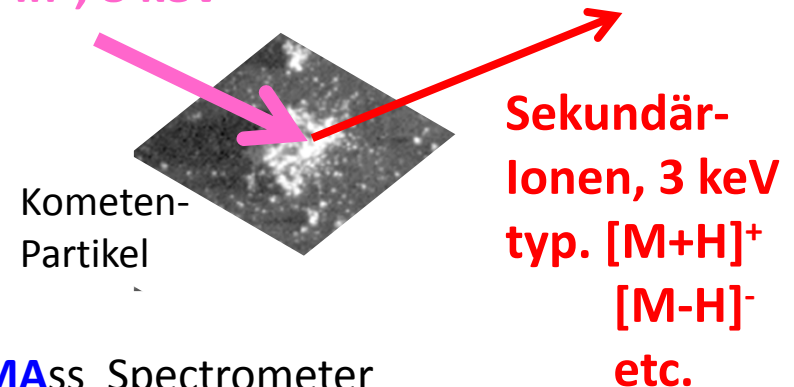


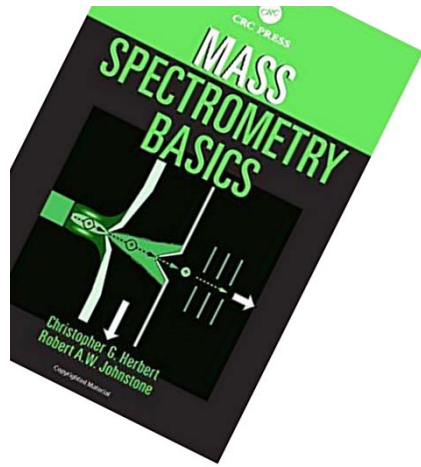
### Sekundärionen- Massen- Spektrometrie

Secondary Ion  
Mass Spectrometry

COSIMA: COmetary Secondary Ion MAss Spectrometer

Primär-Ionen  
 $115\text{-In}^+$ , 8 keV





# MASSEN SPEKTROMETRIE

## Massen-Analysator

**Trennung der Ionen nach Masse/Ladung ( $m/z$ ):**

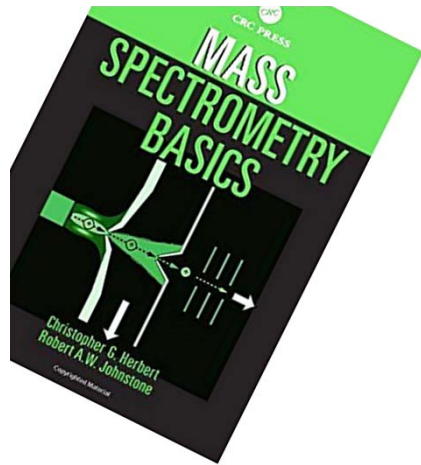
- Magnetisches Feld
- Elektrisches Feld
- Hochfrequente elektrische Felder
- Flugzeit im *feldfreien* Raum

**Flugzeit-Massenspektrometrie**

***Time-Of-Flight mass spectrometer, TOF***

Flugzeit =  $a + b * (\text{Masse/Ladung})^{0.5}$

**COSIMA**



# MASSEN SPEKTROMETRIE

## Datenauswertung, Interpretation

### Qualitative und/oder quantitative Auswertung:

- Spektrenvergleich (Referenzproben, Datenbanken)
- Verhältnisse, Korrelationen, ... der Häufigkeiten selektierter Ionen
- Methoden der multivariaten Statistik, *machine learning*, KI, ...

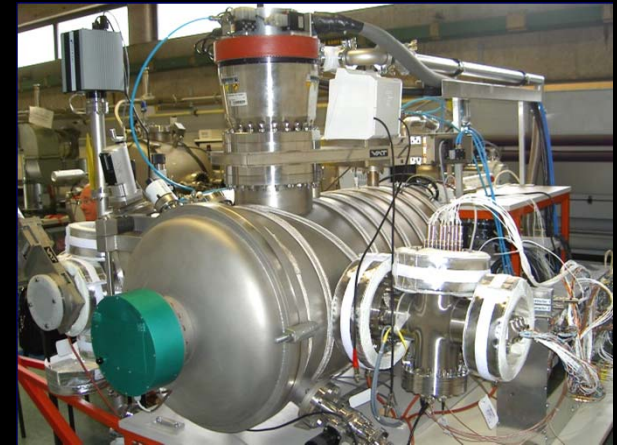
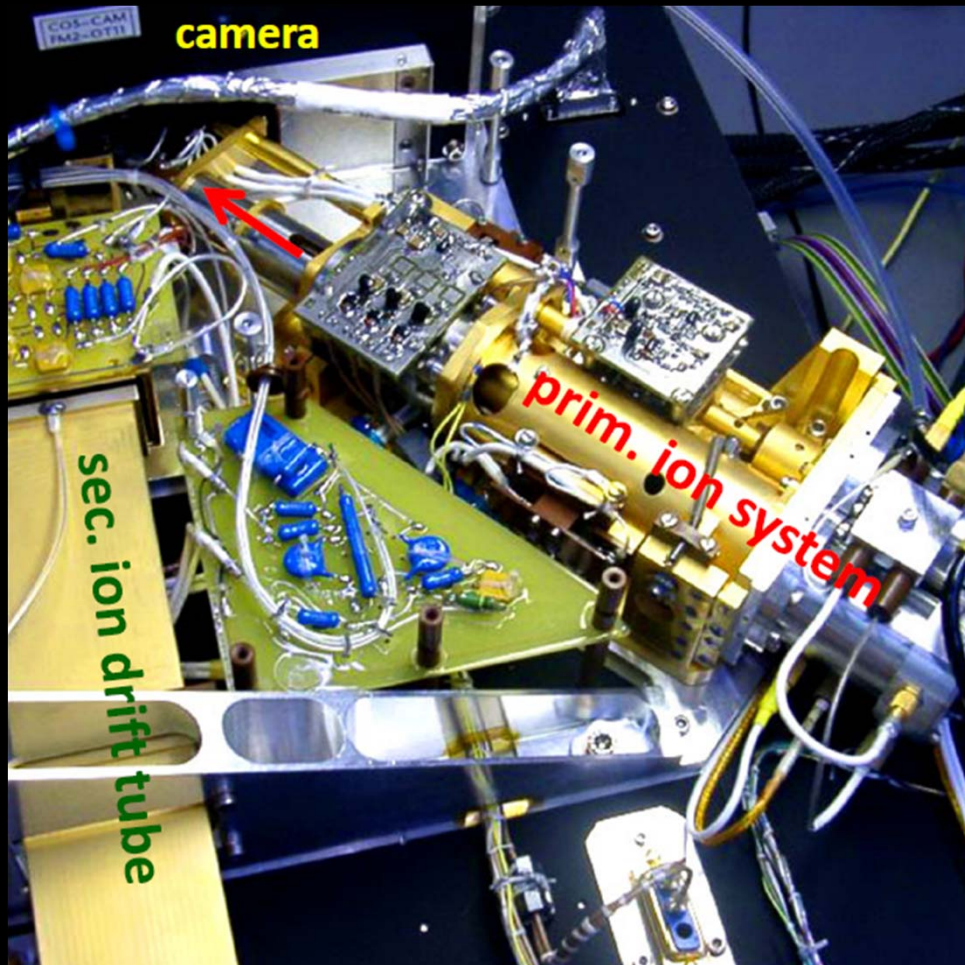
Daten:  
Ionenmasse,  
Ionenhäufigkeit



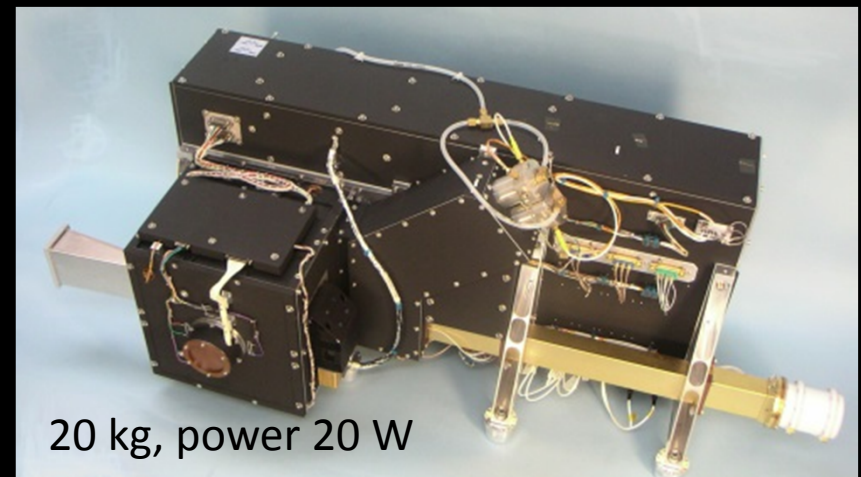
Interpretation



# COSIMA for mounting on Rosetta and in laboratory



Laboratory twin instrument in a vacuum container, Max Planck Institute for Solar System Research, 2005



... it worked in space !!!

## (Organische) Substanzen in der Gasphase

$\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$

$\text{H}_2\text{O}$

$\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$

$\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$

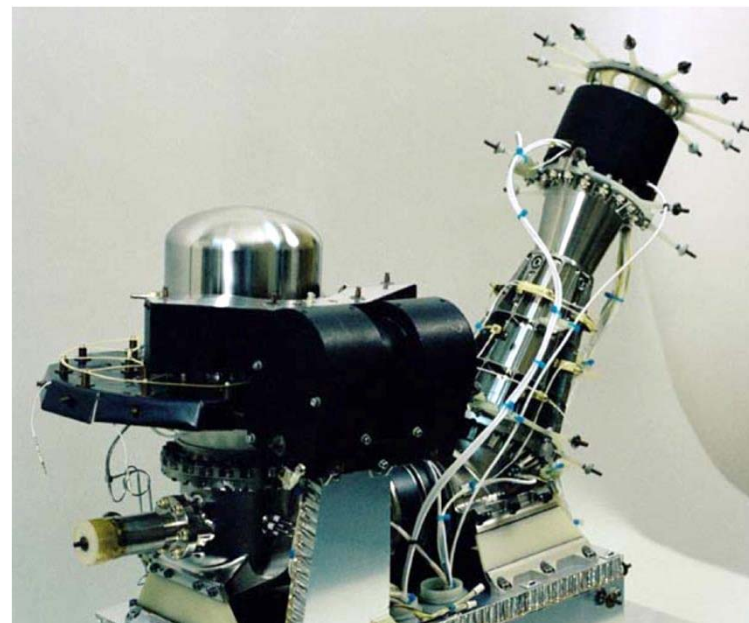
$\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$

$\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$

Selektion: 20 von ca 45, max. MG 75



**ROSINA:** an Bord von Rosetta  
GC-MS-TOF und  
HR-MS mit  $m/\Delta m$  9000 (50%)  
Univ. Bern, Kathrin Altwegg et al.

*Prebiotic chemicals, ... Zoo ...* [ ORF: ... riecht nach Stall ]  
[ Kurier: ... wie ein Iltis ]



## Inhalt

- Vergleich: CC-Meteorite / Kometenpartikel
- Suche nach Ionen mit C, H, N, O
- Selektion von Daten
- Datenauswertung: univariat, multivariat

1 mm

# CC-Meteorite - Kometen-Partikel



50 000 t/Jahr; ca 4.6 % davon  
**kohlige Chondrite** (bis zu 3% Kohlenstoff)  
(Carbonaceous Chondrites), **CC-Meteorite**  
Extraterrestrisches Material, das  
(vielleicht) am ähnlichsten den Kometen.

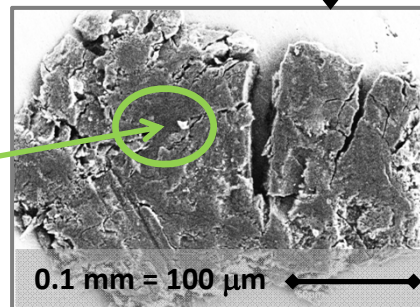
Proben von vier CC-Meteoriten:

**Allende Lancé Murchison Renazzo**

Präpariert auf Gold-Plättchen:  
Cécile Engrand,  
Univ. Paris-Sud, Orsay

Meßfläche (primäre Ionen):  
ca 35  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$

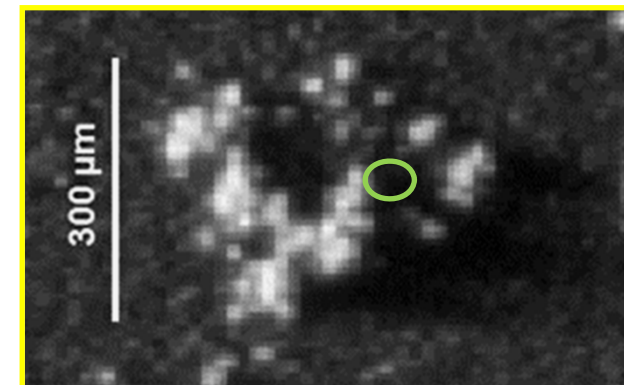
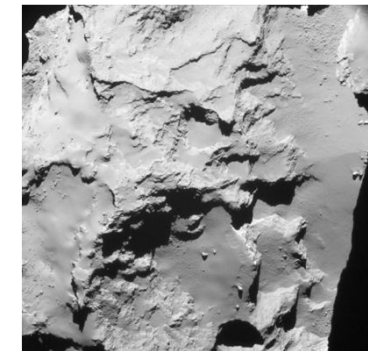
$n(\text{CC}) = 540$



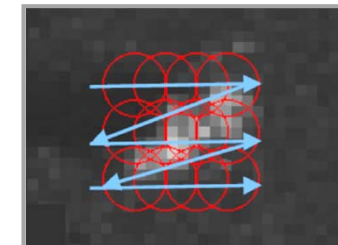
Elektronenmikroskopie-Bild:  
Franz Brandstätter (NHM)



[www.esa.int/spaceinimages/](http://www.esa.int/spaceinimages/)



Daten von  
9 Kometenpartikel;  
typ. 30 - 80 Messungen  
pro Partikel.



$n(\text{Ko}) = 435$

# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

CC-Daten

Ko-Daten

*Charakterisierung der chemischen  
Zusammensetzung der Proben*

## 9 Merkmale (Variable)

= selektierte massenspektrometrische Daten

= **relative Häufigkeiten der Ionen**

- $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$  (Massen 12, 13, 14, 15)
- 24-Mg<sup>+</sup>, 27-Al<sup>+</sup>, 39-K<sup>+</sup>, 40-Ca<sup>+</sup>, 56-Fe<sup>+</sup>

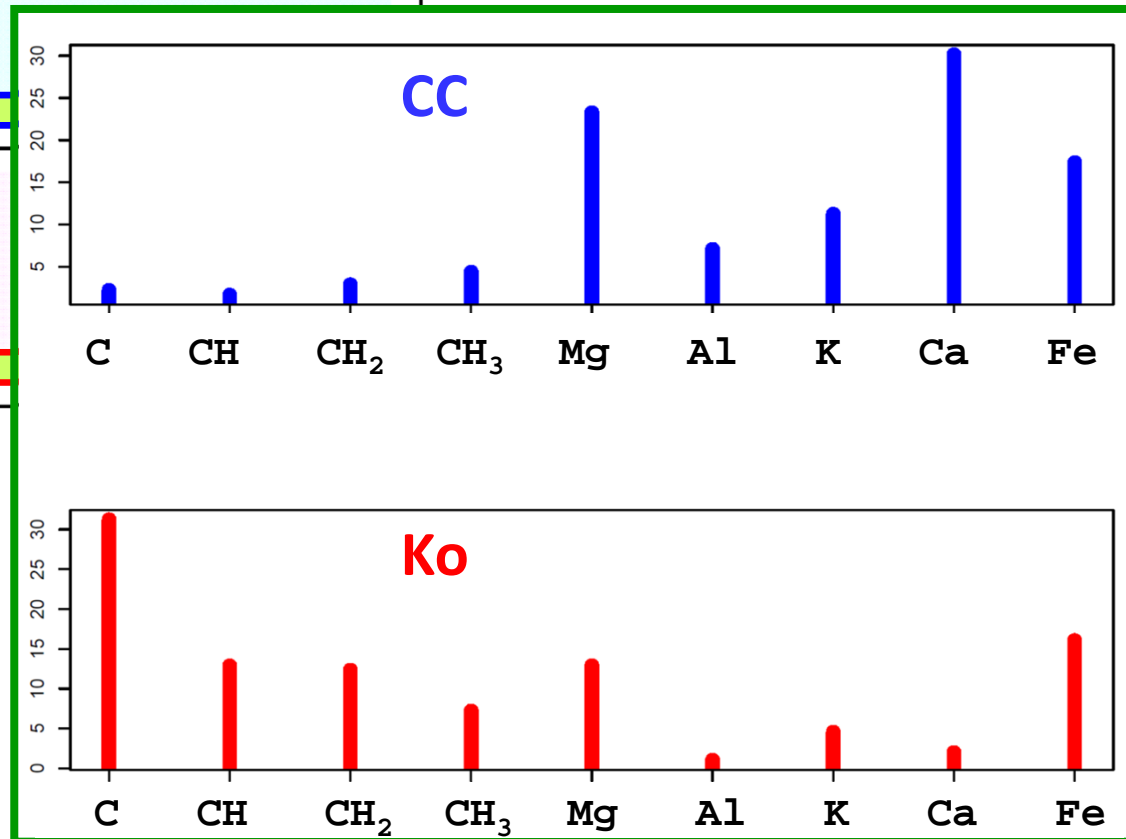
**gemeinsame numerische Auswertung**

# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

## Beispiel – Daten: Vergleich der Klassen-Mittelwerte

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		12	13	14	15	24	27	39	40	56
<i>Messung</i>		C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Mg	Al	K	Ca	Fe
<b>CC</b>	1	3	2	4	6	20	12	15	27	11
	(540)	2	.	.	.	.	.	.	.	.
	..	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	540	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<b>Ko</b>	541	32	14	12	8	13	.	.	.	.
	(435)	542	..	..	..	..	..	..	..	..
	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..
	975	..	..	..	..	..	..	..	..	..

relative Häufigkeiten  
der registrierten  
Ionen (Mittelwerte)



# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

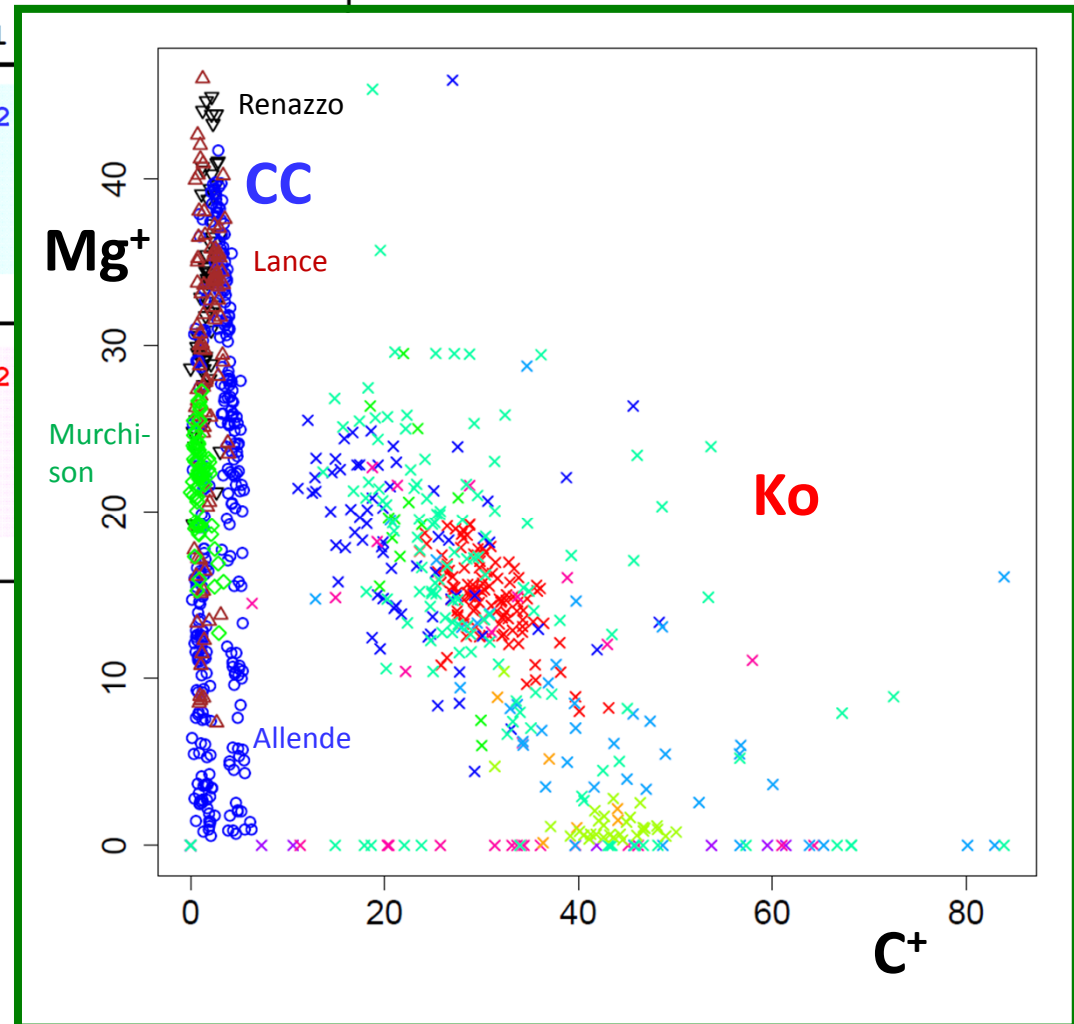
## Beispiel – Daten: Bivariate Scatter-Plots

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		12	13	14	15	24	27	39	40	56
Messung		C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Mg	Al			
CC (540)	1	3	2	4	6	20	12			
	2	..								
	..									
	540	..								
Ko (435)	541	32	14	12	8	13	2			
	542	..								
	..									
	975	..								

x-Achse

y-Achse

relative Häufigkeiten  
der Ionen



# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

## Beispiel – Daten: Multivariate Auswertung (PCA)

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		12	13	14	15	24	27	39	40	56
Messung		C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Mg	Al	K	Ca	Fe
CC (540)	1	3	2	4	6	20	12	15	27	11
	2	..								
	..									
	540	..								
Ko (435)	541	32	14	12	8	13	2	5	3	11
	542	..								
	..									
	975	..								

PCA

Principal Component Analysis

Hauptkomponentenanalyse

optimale Projektionsachsen (PCA)

x-Achse

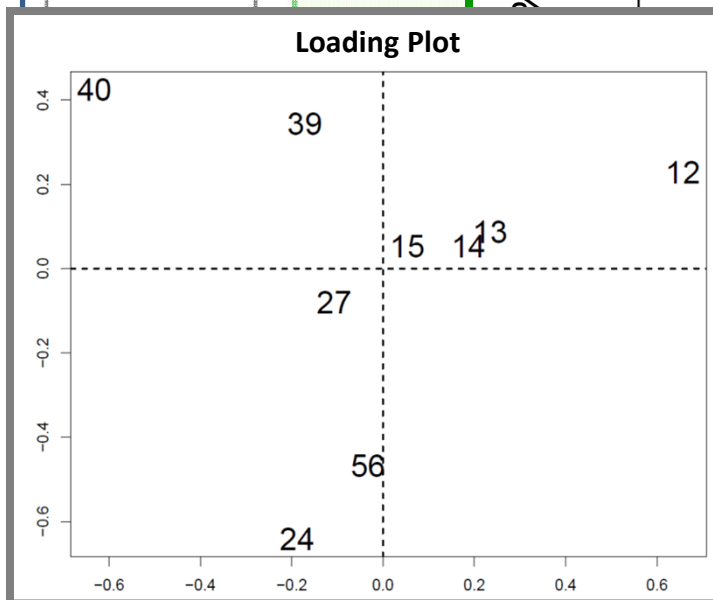
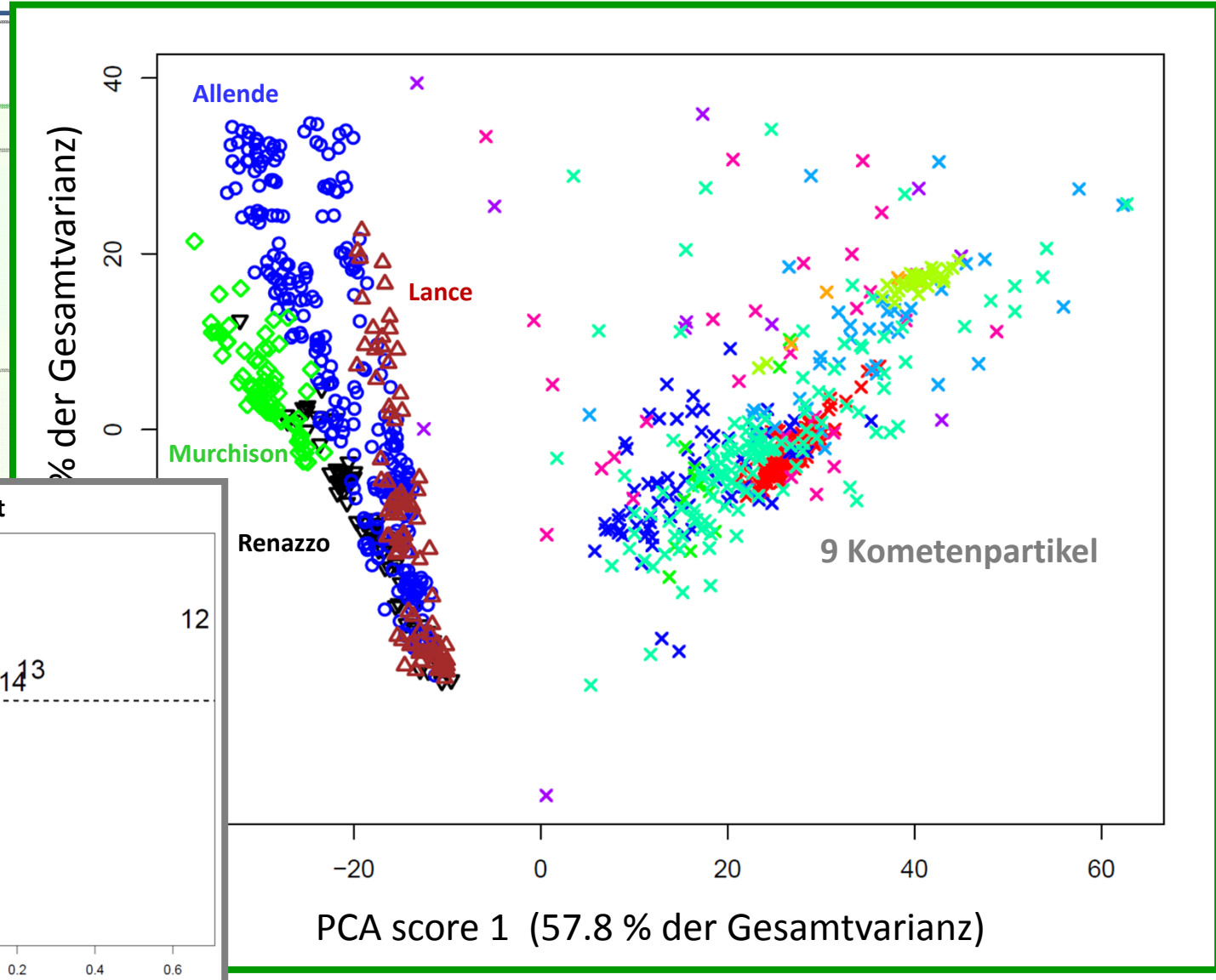
y-Achse



# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

## Beispiel – Daten: Multivariate Auswertung (PCA)

		1	2
		12	13
Messung		C	CH
CC	1	3	2
(540)	2	..	..
	..	..	..
	540	..	..
Ko	541	32	14
(435)	542	..	..



# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

## Beispiel – Daten: **Multivariate Auswertung (Chernoff Faces)**

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		12	13	14	15	24	27	39	40	56
Messung		C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Mg	Al	K	Ca	Fe
<b>CC</b>	1	3	2	4	6	20	12	15	27	11
	(540) 2	..								
	..									
	540	..								
<b>Ko</b>	541	32	14	12	8	13	2	5	3	11
	(435) 542	..								
	..									
	975	..								

Chernoff H.:

*J. Am. Stat. Assoc.* **68**, 361 (1973)

Parameter einer Zeichnung  
(z. B. Gesicht)



- Honda N. et al.: *Pattern Recognition* **15**, 231 (1982) **Medizinische Daten als Gesicht.**
- Yeung E.S.: *Anal. Chem.* **52**, 1120 (1980). **Chem. Daten als Melodie (sonification).**
- Varmuza K., Filzmoser P.: *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*, CRC Press, Boca Raton, FL (2009)

**Massenspektren (8 Variable) → Musik**

Aromatische KWSt



Alkene



1982



# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

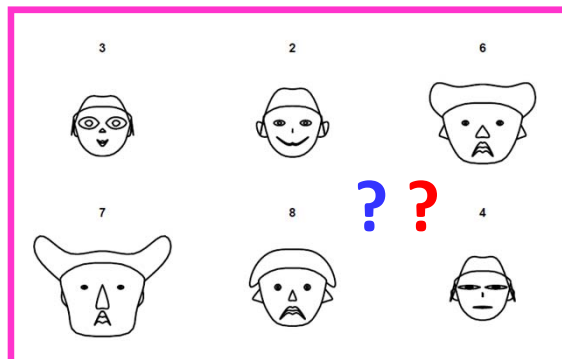
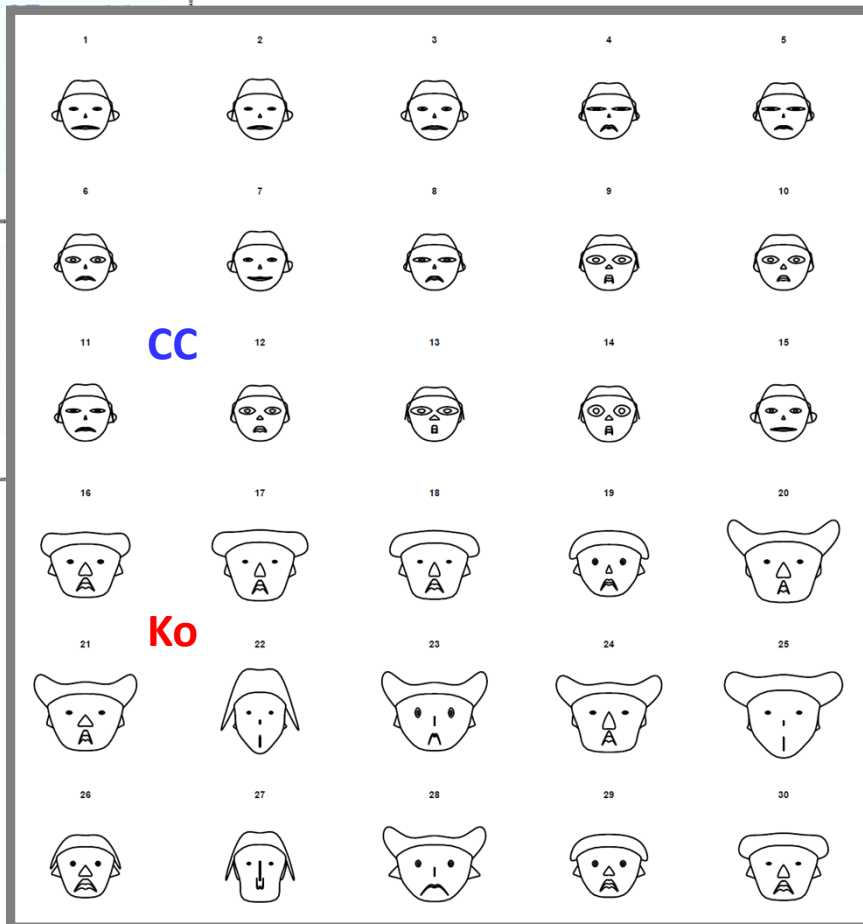
## Beispiel – Daten: Multivariate Auswertung (Chernoff Faces)

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		12	13	14	15	24	27	39	40	56
Messung		C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Mg	Al	K	Ca	Fe
CC (540)	1	3	2	4	6	20	12	15		
	2	..								
	..									
	540	..								
Ko (435)	541	32	14	12	8	13	2	5		
	542	..								
	..									
	975	..								

Stichprobe:

15 CC-Messungen (von 540)

15 Ko-Messungen (von 435)



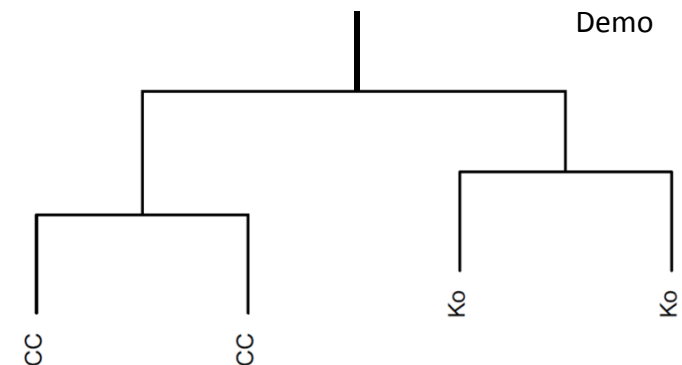
# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

## Beispiel – Daten: Multivariate Auswertung (Dendrogramm)

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		12	13	14	15	24	27	39	40	56
Messung		C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Mg	Al	K	Ca	Fe
CC (540)	1	3	2	4	6	20	12	15	27	11
	2	..								
	..									
	540	..								
Ko (435)	541	32	14	12	8	13	2	5	3	11
	542	..								
	..									
	975	..								

Ähnlichkeit ("Abstand")  
zwischen allen Paaren von  
Messungen

Hierarchische Anordnung in  
Baumform (Dendrogramm)



Clusteranalyse

# CC-Meteorite - Kometen-Partikel

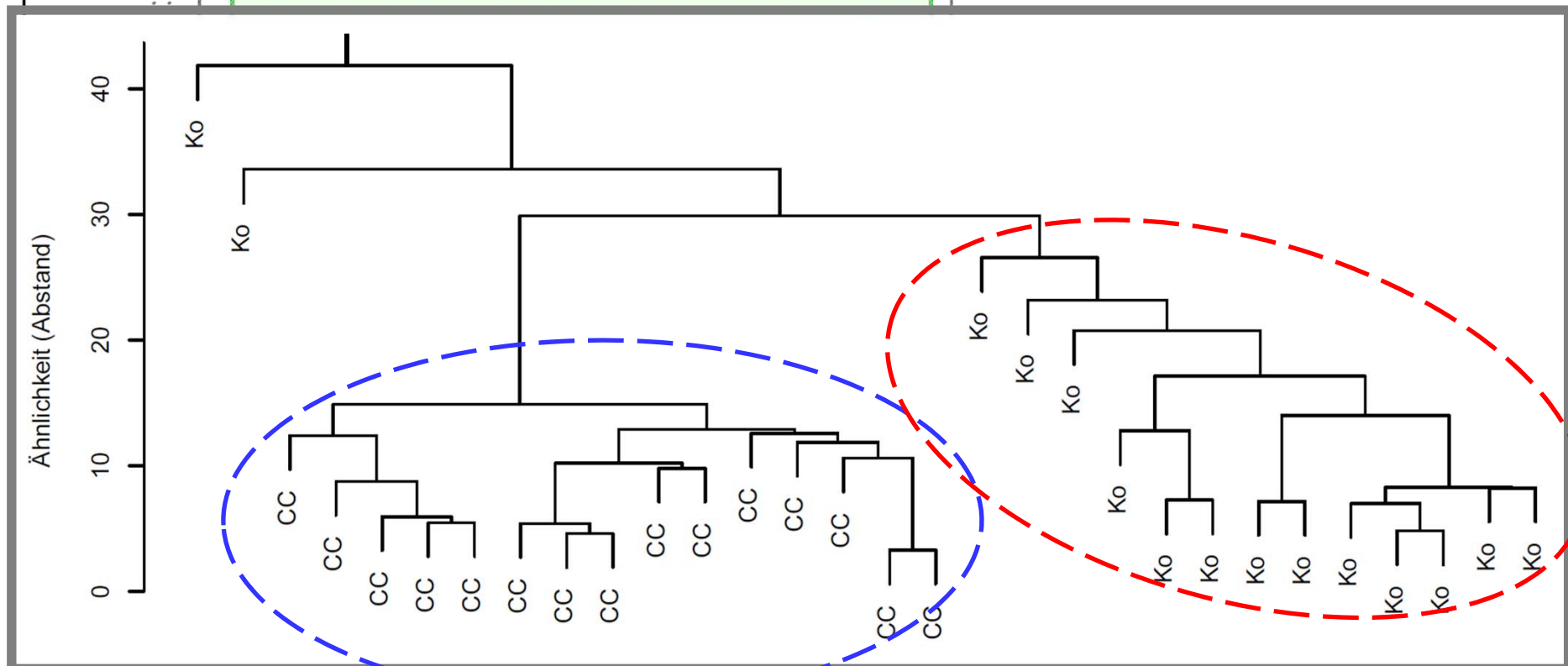
## Beispiel – Daten: Multivariate Auswertung (Dendrogramm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	12	13	14	15	24	27	39	40	56
Messung	C	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Mg	Al	K	Ca	Fe
CC	3	2	4	6	20	12	15	27	11
(540)	2	..							

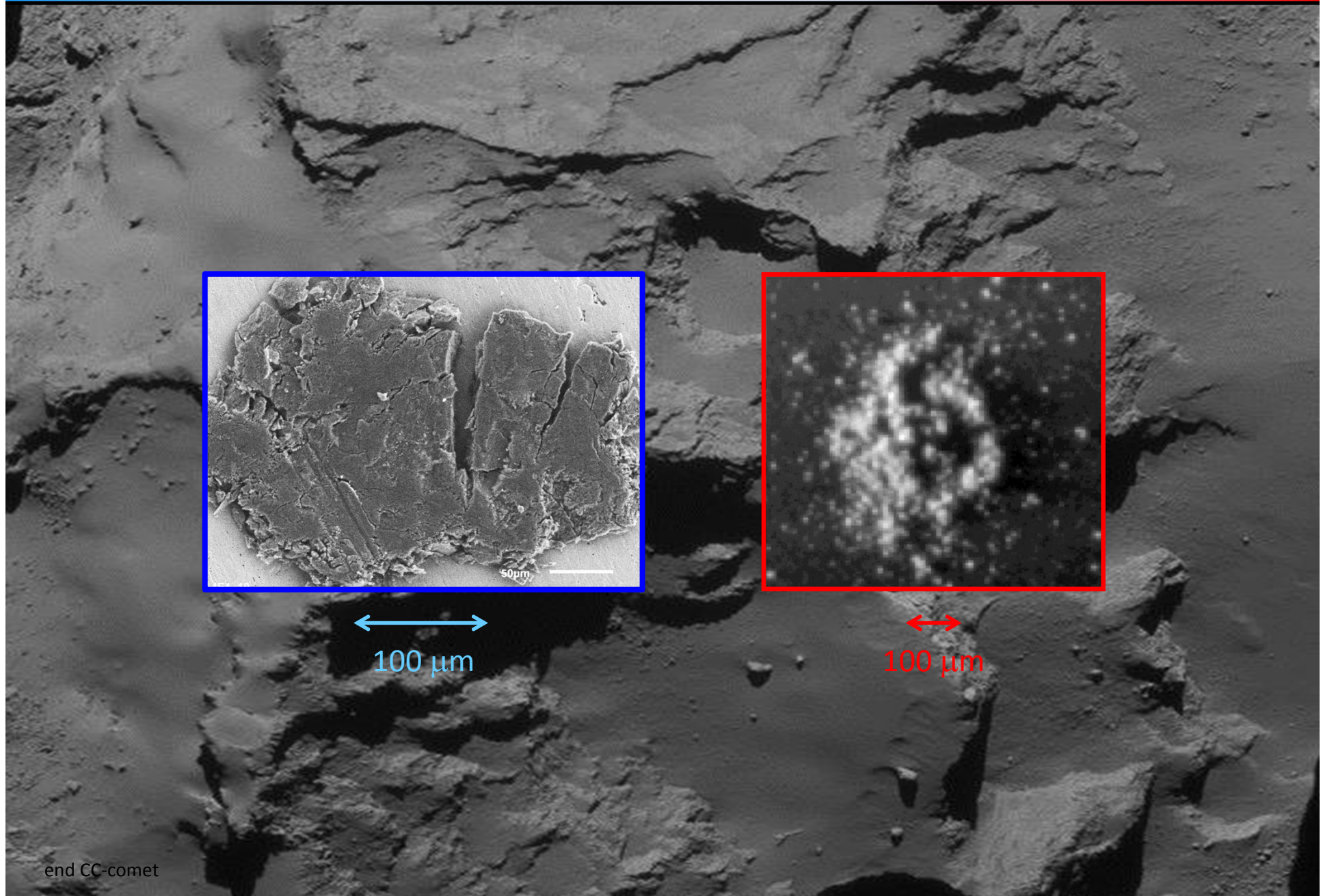
Stichprobe:

15 CC-Messungen (von 540)

15 Ko-Messungen (von 435)



# CC-Meteorite - **K**ometen-Partikel

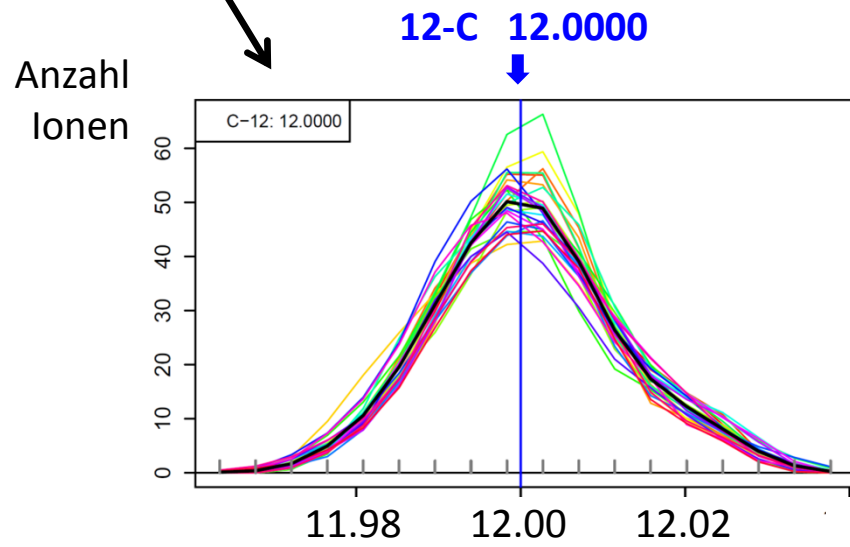
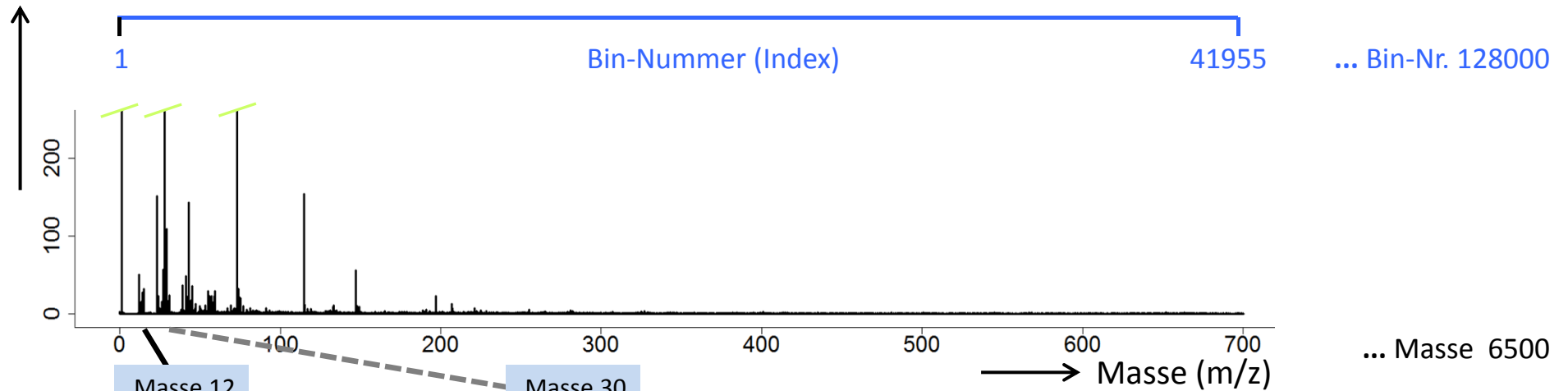




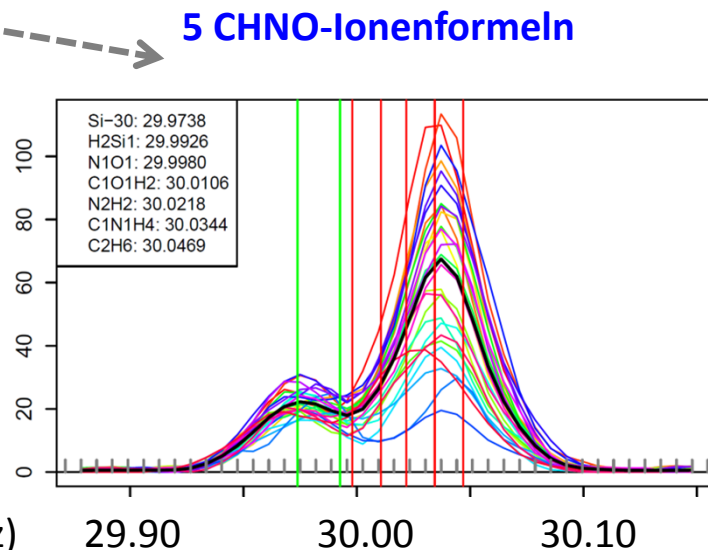
# CHNO-Substanzen in Kometen-Partikel

COSIMA TOF-SIMS-Massenspektrum (Kometenpartikel):

Anzahl Ionen pro Bin    Zeitintervalle 1.95 ns; Breite 0.0013 Da (bei m/z 1) ... 0.0334 Da (bei m/z 700)



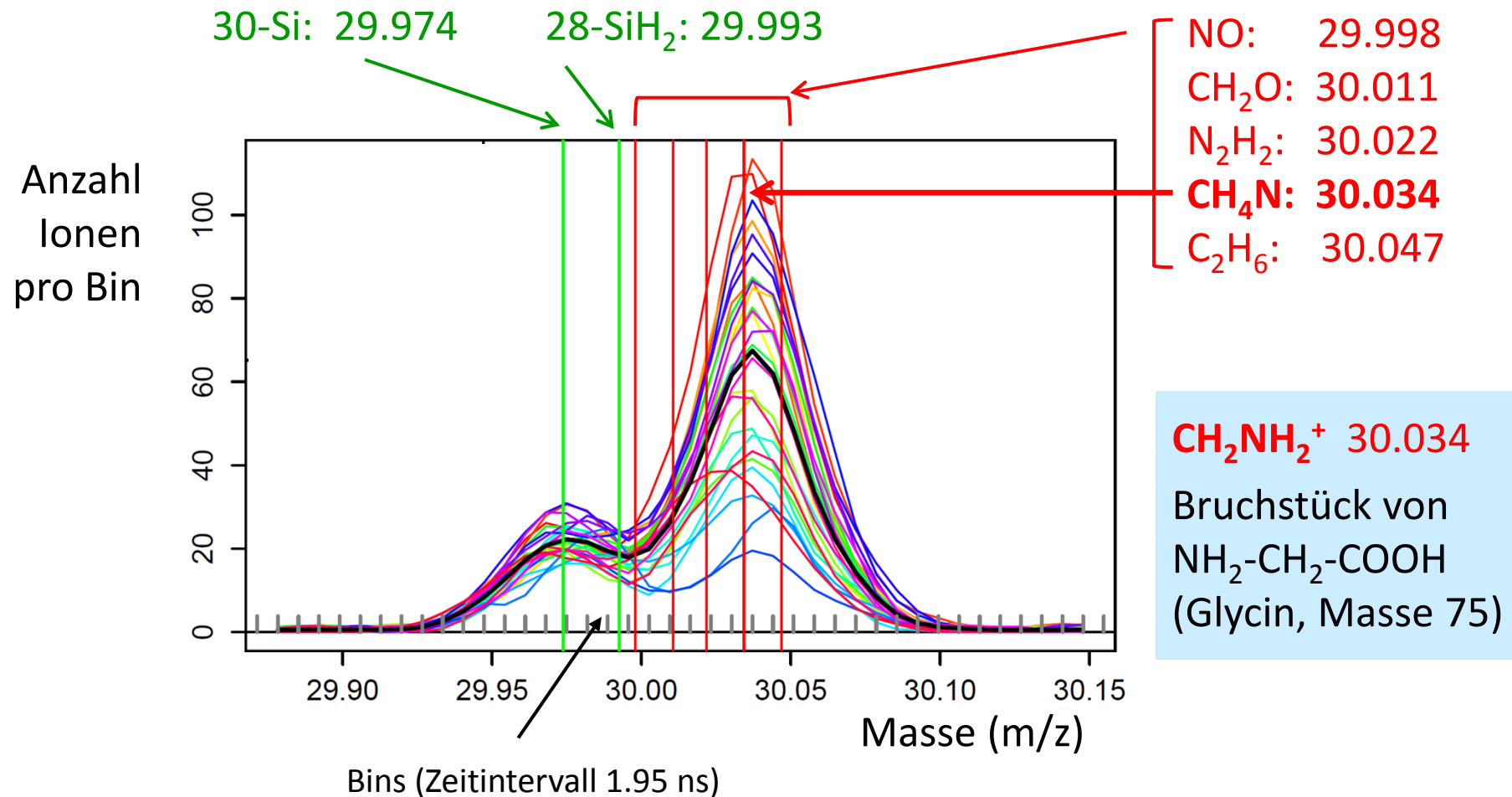
29 Spektren  
Partikel Sai



# CHNO-Substanzen in Kometen-Partikel

COSIMA TOF-SIMS-Massenspektrum (Kometenpartikel):

**5\*** mögliche Ionenformeln mit Masse ca 30 Da (29 Spektren von Partikel *Sai*)

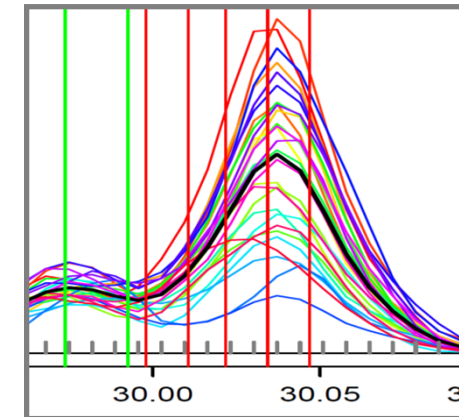
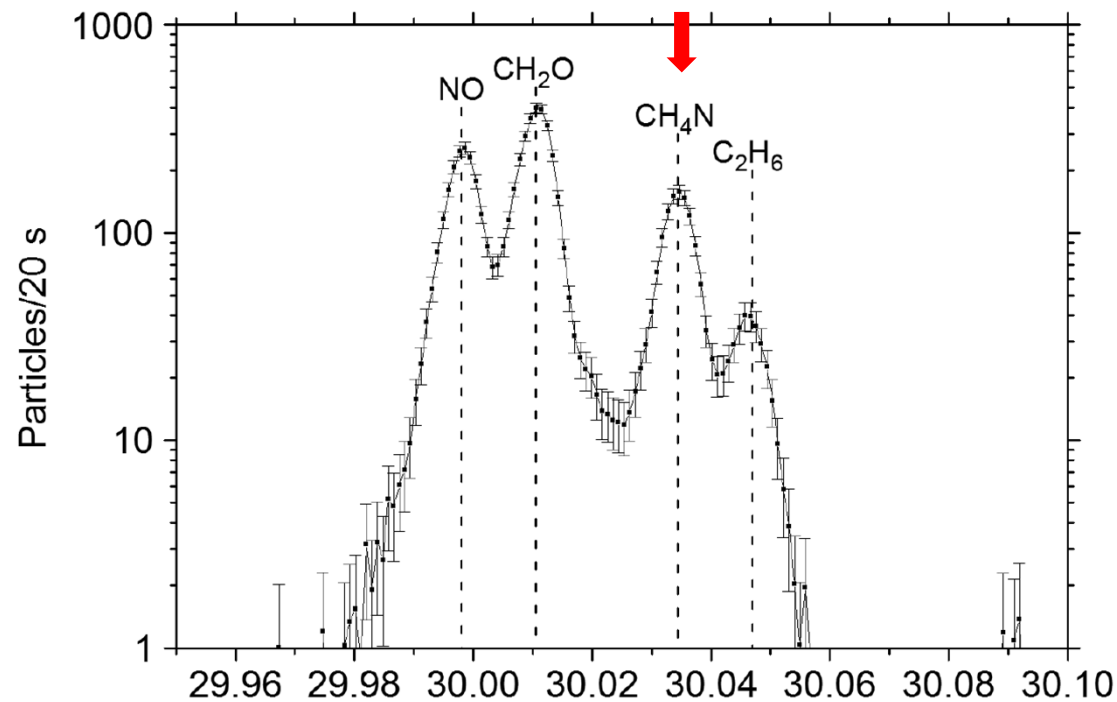


\* C,H,N,O,Si, Elemente; ohne Isotope (z. B. 13-C)

# CHNO-Substanzen in Kometen-Partikel

Gasanalyse durch Instrument **ROSINA** (an Bord von Rosetta), Altwegg K. et al., 2016  
doppelfokussierendes Massenspektrometer (DFMS),  $m/\Delta m$  ca 9000, Elektronenstoß-Ionisierung (EI)

**CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, eventuell Bruchstück von NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH  
(Glycin, Masse 75)**



COSIMA-TOF-SIMS-Spektren,  
gleicher Massenbereich,  
 $m/\Delta m$  ca 900

NIST-Massenspektren-Sammlung mit  
ca 100 000 Spektren (Beilstein-Datenbank: 10 Millionen):  
Substanzen mit Molekularmasse 30 – 300, mit C und N, sonst nur H, O;  
mit Peak im Spektrum bei  $m/z$  30 (2 – 100% B): **4909 Treffer**

# CHNO-Substanzen in Kometen-Partikel

## Kurzer Ausflug in *kombinatorische Explosionen* in der organischen Chemie

<b>Glycin</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N O <sub>2</sub>	Mw 75	84 Isomere*	davon 6 in NIST DB
<b>Benzol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Mw 78	217 Isomere*	davon 5 in NIST DB, >60 in Beilstein DB
<b>Aspirin</b>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Mw 180	402 560 255 Isomere*	davon 30 in NIST

Schmitt-Kopplin P. et al.: *PNAS* **107**, 2763 (2010)

High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in **Murchison** meteorite revealed 40 years after its fall.

Electrospray ionization (ESI) Fourier transform ion cyclotron resonance/mass spectrometry (FTICR/MS),  $m/\Delta m$  ca 1 Million, fast nur (protonierte) Molekülonen

\* **Einige 10 000 molekulare Summenformeln CHNOS,**

\* **daher vermutlich einige Millionen unterschiedliche CHNOS-Substanzen.**

\* Software **Molgen** (Univ. Bayreuth), Markus Meringer et al., [www.molgen.de](http://www.molgen.de)



# CHNO-Substanzen in Kometen-Partikel

## Realisierbarer Ansatz für TOF-SIMS COSIMA-Massenspektren ?!



m/z 11.5 – 72.5; mit insgesamt 8122 Bins;  
**276 CHNO-Formeln** (Moleküle und Bruchstücke)  
12-C<sub>1</sub> ... 12-C<sub>5</sub> H<sub>12</sub>

**540 Variable**

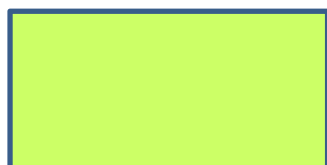
(selektierte Bins)



29 Spektren  
Partikel *Kerttu*



23 Spektren  
Partikel *Sai*



54 Spektren vom  
*Untergrund*



**Signifikanz der Variablen**  
für die Separierung der  
Daten vom Kometenpartikel  
und vom Untergrund.



**Signifikante Variable (Bins)**  
weisen auf CHNO-Ionen  
vom Kometenmaterial

# CHNO-Substanzen in Kometen-Partikel

**Signifikanz der Variablen**  
für die Separierung der  
Daten vom Kometenpartikel  
und vom Untergrund.

**Signifikante Variable (Bins)**  
weisen auf CHNO-Ionen  
vom Kometenmaterial

Vom Untergrund:  
 $C_3H_{5-9}^+$ ,  $C_4H_{7-9}^+$ ,  $C_5H_{7-12}^+$   
(aliphatisch, PDMS, ...)

## Multivariate (statistische) Datenauswertung

- t-Test, u-Test
- Diskriminanzanalyse (D-PLS)
- Random Forest
- Pairwise log-ratios  
(Identifizierung von Biomarkern)

Von **Kometenpartikel**:  
typ.:  $C_{1-4}^+$ ,  $CH_{1-3}^+$ ,  $C_2H_{2-3}^+$   
ev.:  $N^+$ ,  $NH^+$ ,  $CNH^+$ ,  $C_2N^+$   
ev.:  $COH^+$ ,  $COH_2^+$

# Organisch-chemische Substanzen in 67P-Kometenpartikel

Ergebnisse aus dem COSIMA Team

---

Kometenpartikel:     ~ 55% Silikate  
                          ~ 45% Kohlenstoff-Substanzen (% Masse)

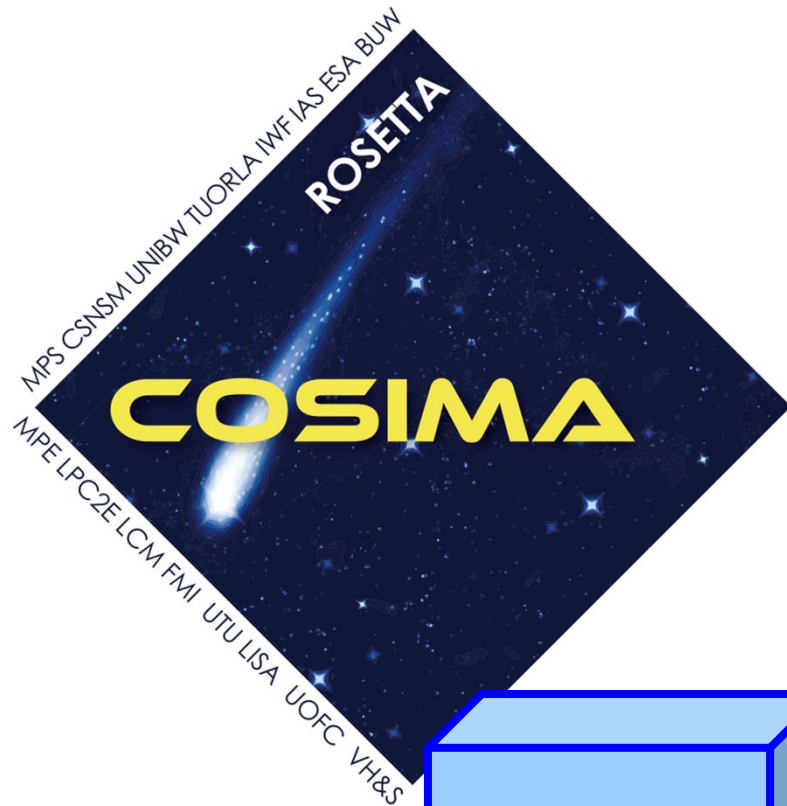
Kohlenstoff-Substanzen: vorwiegend makromolekular (2016)

Ionen  $C_3H_{0-4}^+$ ,  $C_4^+$ :     ungesättigte organische Verbindungen,  
                                  keine konkreten CHNO-Substanzen

Elementare Zusammensetzung:  
    Ähnlichkeit mit chondritischen Meteoriten,  
    angereichert mit Si and C

C / Si ~ 5     C / N ~ 30   (atomares Verhältnis)

# Dank



TU Wien:

Peter Filzmoser, Irene Ortner (Hoffmann)

NHM Wien:

Christian Köberl, Franz Brandstätter,  
Ludovic Ferrière

**FWF**

Der Wissenschaftsfonds.

Project P 26871-N20

Principal Investigator:

Martin Hilchenbach, Max-Planck-Institut  
für Sonnensystemforschung (Göttingen)

