

# Recherche d'indices de vie ou d'habitabilité sur Mars :

Simulation en laboratoire des processus d'évolution de molécules organiques à la surface de Mars

Olivier POCH

Directeurs de thèse : Patrice COLL et Cyril SZOPA



# La question de l'origine de la vie

2



➤ **Comment la vie est apparue sur Terre ?**



➤ **La vie est-elle apparue ailleurs que sur Terre ?**

# Recherche d'indices de vie sur Mars



← émergence de la vie ? →

< 1 % de la surface

4.5

3.5 Archéen

2.5

Protérozoïque

0.5

Phanérozoïque

Ga



# Recherche d'indices de vie sur Mars

Si Mars a connu l'émergence de la vie, peut-on en trouver des traces dans ces terrains anciens ?

Recherche de molécules organiques sur Mars

émergence de la vie ?

< 1 % de la surface

50 % de la surface

3.5 Archéen

2.5

Protérozoïque

0.5

Phanérozoïque

Ga

3.7 Hespérien 3.0

Amazonien

# La recherche de molécules organiques sur Mars

5

Viking 1 et 2 1976



Phoenix 2008



images : NASA/JPL/UA/T.Appéré

pas de preuve catégorique de matière organique dans le sol



**POURQUOI ?**

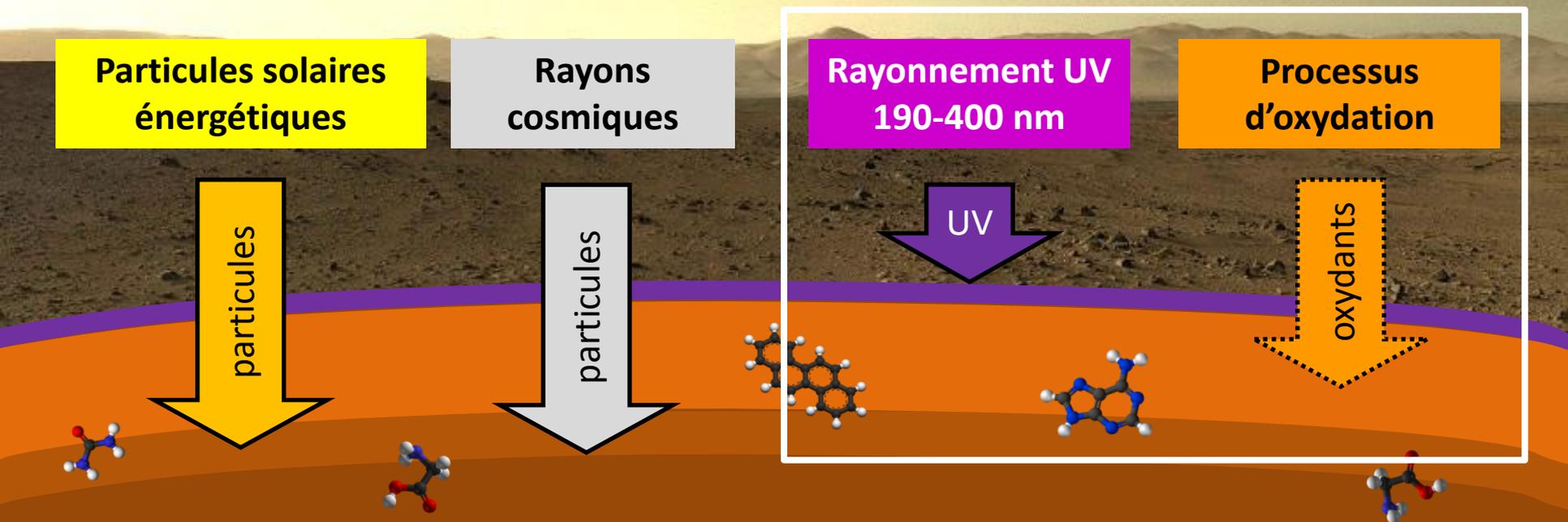
⇒ limitations instrumentales ?

⇒ choix des sites échantillonnés ?

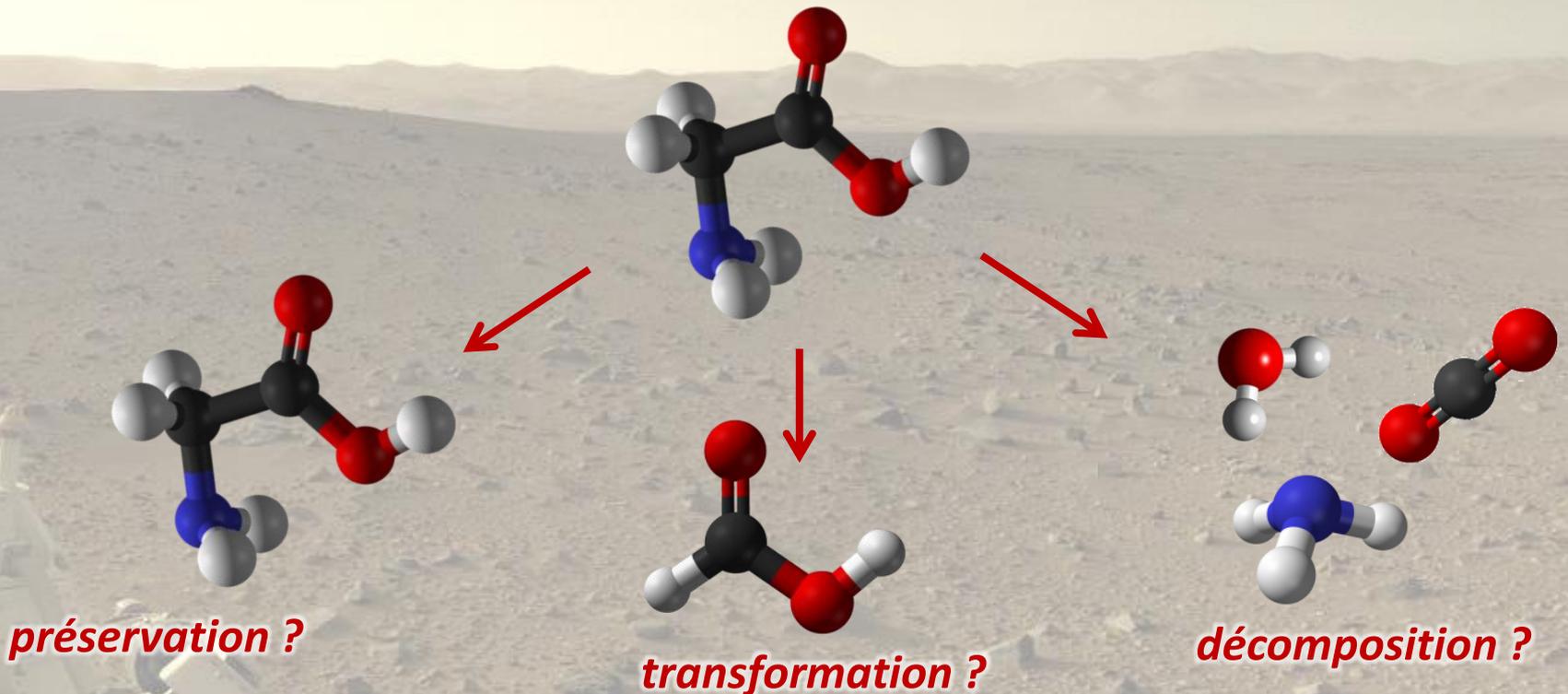
⇒ **évolution des molécules organiques sur Mars ?**

# Conditions actuelles à la surface de Mars

Conditions environnementales pouvant générer des processus physico-chimiques faisant évoluer les molécules organiques :



*Quelle est l'évolution de molécules organiques choisies dans leur environnement minéral, soumises au rayonnement UV et à la chimie oxydante de la surface de Mars ?*



**Quelle est l'évolution des molécules organiques dans les conditions actuelles de Mars ?**

***Enjeux scientifiques :***

Déterminer l'évolution de la matière organique sur Mars pour :

- **Guider les analyses *in situ* :**  
quelles molécules rechercher ?
- **Interpréter les analyses *in situ* :**  
quelle est l'origine des molécules détectées ?

**Quelle est l'évolution des molécules organiques dans les conditions actuelles de Mars ?**

***Enjeux scientifiques :***

➤ **Guider et interpréter les analyses *in situ* :**



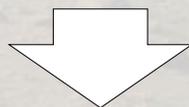
*robot Curiosity*

NASA/JPL

**Quelle est l'évolution des molécules organiques dans les conditions actuelles de Mars ?**

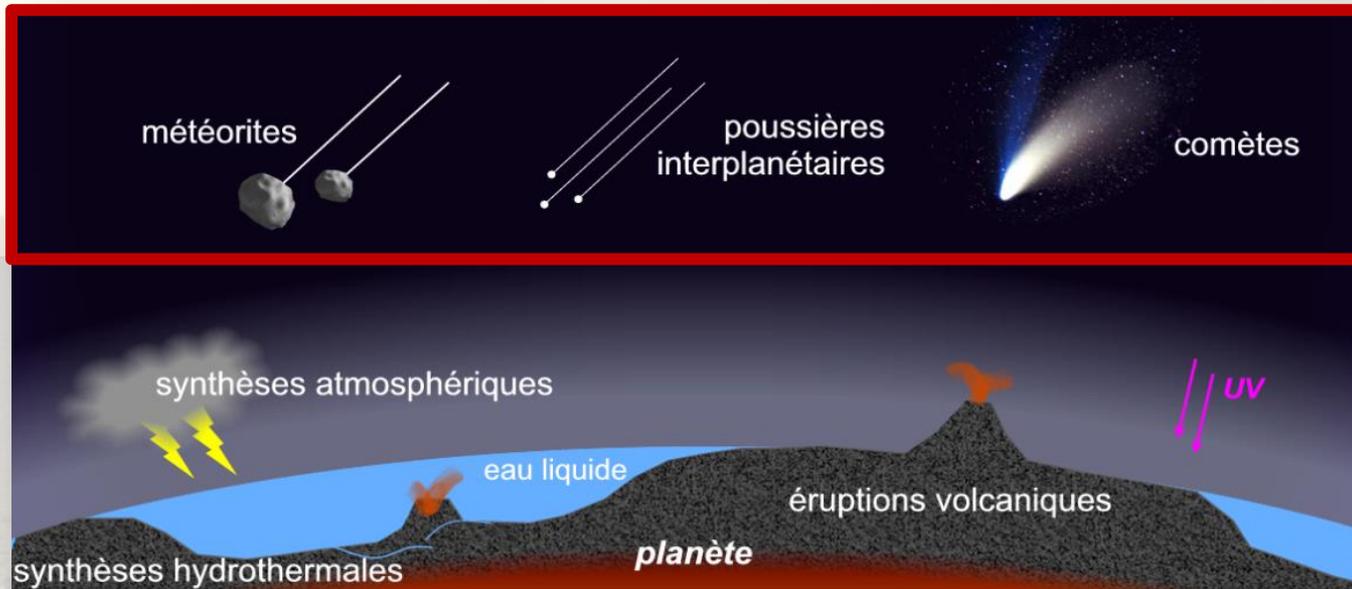
***Méthodologie adoptée :***

Simuler en laboratoire l'évolution de molécules organiques sélectionnées, dans une matrice minérale pertinente, dans les conditions environnementales de la surface de Mars



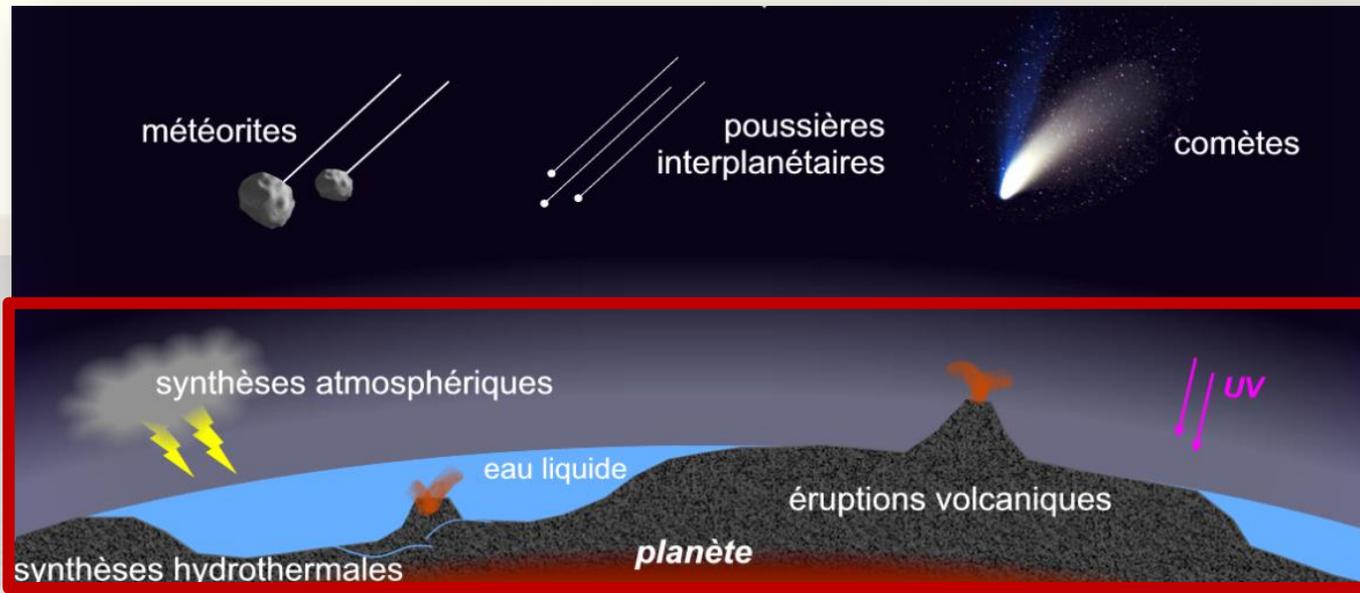
données qualitatives et quantitatives soutenant la recherche de molécules sur Mars.

# Sélection des molécules organiques



**sources  
exogènes**

# Sélection des molécules organiques



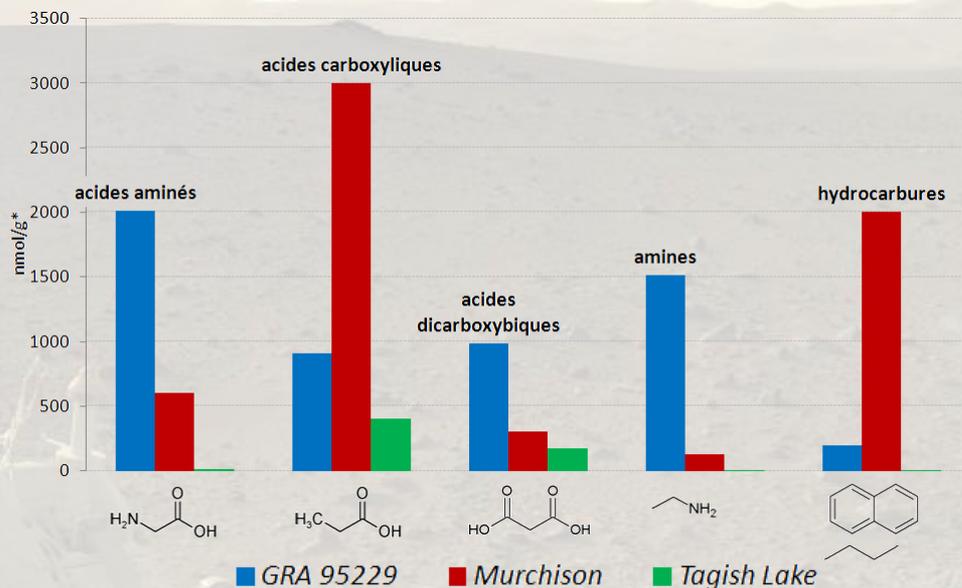
**sources  
endogènes**

## Molécules organiques issues des apports exogènes :

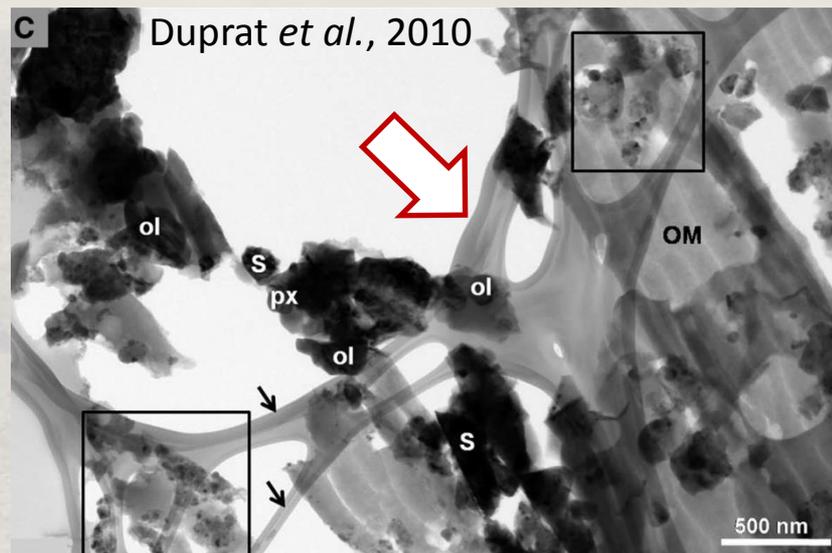


**Flux de carbone** issu des micrométéorites estimé à  $2,4 \times 10^8 \text{ g an}^{-1}$  (Flynn 1996)

➤ *phase soluble (1-25%) :*



➤ *phase insoluble (75-99%) :*



## Etude bibliographique de molécules traceurs des sources :

Sources →	Exogène	Atmosphérique	Hydrothermale	Magmatique	Biologique
glycine	✓	✓	✓		✓
urée	✓	✓	✓		✓
adénine	✓	✓	✓		✓
acide propanoïque	✓	✓	✓		✓
acide dodécanoïque	✓	✓	✓		✓
HAP (pyrène, phénanthrène, chrysène)	✓	✓	✓	✓	
hydrocarbure linéaire (octadécane)	✓	✓	✓	✓	✓
acide mellitique	✓	✓	✓	✓	✓
porphyrine		✓	✓		✓



= traceur de cette source

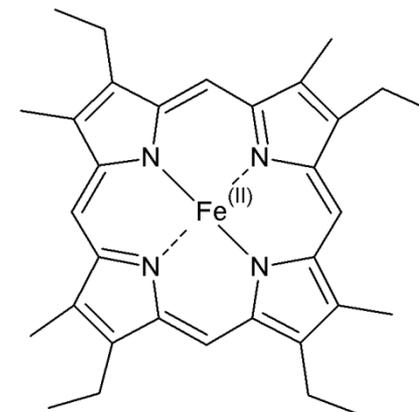


= traceur potentiel

## Etude bibliographique de molécules traceurs des sources :

Sources →	Exogène	Atmosphérique	Hydrothermale	Magmatique	Biologique
glycine	✓	✓	✓		✓
urée	✓	✓	✓		✓
adénine	✓	✓	✓		✓
acide propanoïque	✓	✓	✓		✓
acide dodécanoïque	✓	✓	✓		✓
HAP (pyrène, phénanthrène, chrysène)	✓	✓	✓		✓
hydrocarbure linéaire (octadécane)	✓	✓	✓		✓
acide mellitique	✓	✓	✓		✓
porphyrine		✓	✓		✓

**Porphyrine : une molécule universelle dans la vie terrestre**

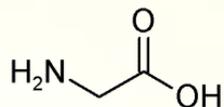


Suo *et al.*, 2007; Lindsey *et al.*, 2011

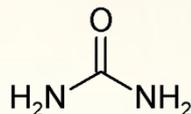
✓ = traceur de cette source

✓ = traceur potentiel

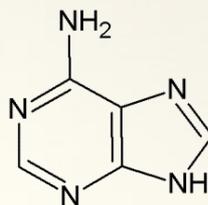
## Molécules organiques sélectionnées :



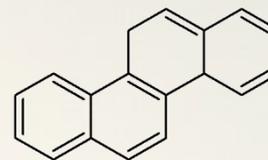
*glycine*



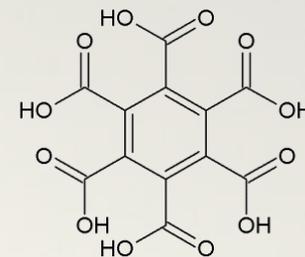
*urée*



*adénine*

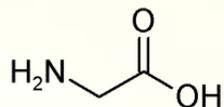


*chrysène*

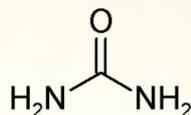


*acide mellitique*

## Molécules organiques sélectionnées :



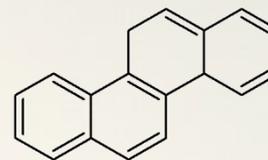
*glycine*



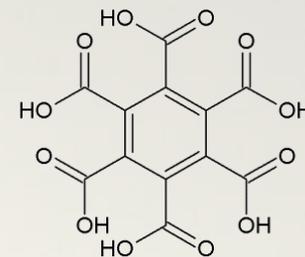
*urée*



*adénine*



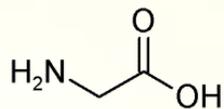
*chrysène*



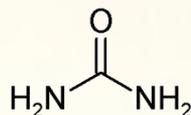
*acide mellitique*

- Le plus simple des acides aminés
- Evolution sous irradiation UV déjà documentée dans la littérature
- **Référence**

## Molécules organiques sélectionnées :



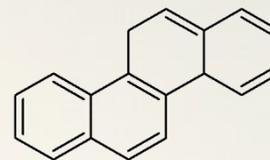
*glycine*



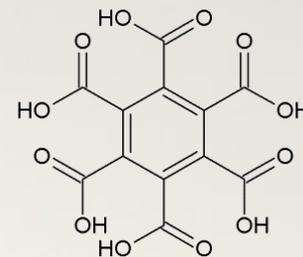
*urée*



*adénine*



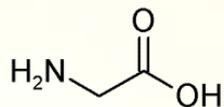
*chrysène*



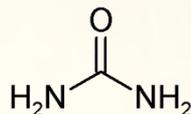
*acide mellitique*

- **Abondante** dans les sources endogènes et exogènes
- Rôle clé dans les réactions de **chimie prébiotique** et dans la **biologie**
- **Résistance à l'oxydation**

## Molécules organiques sélectionnées :



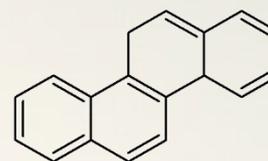
*glycine*



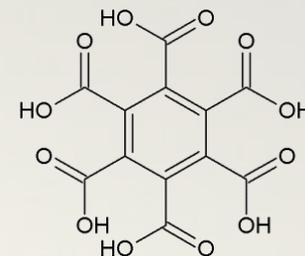
*urée*



*adénine*



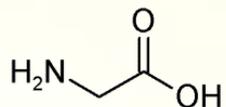
*chrysène*



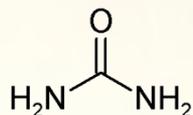
*acide mellitique*

- Traceur des **bases azotées** (ADN/ARN)
- Base purine : **potentiel de résistance** aux UV

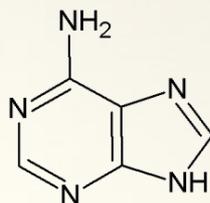
## Molécules organiques sélectionnées :



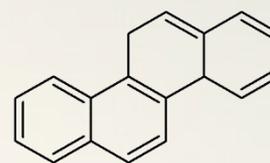
*glycine*



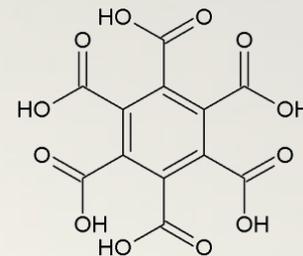
*urée*



*adénine*



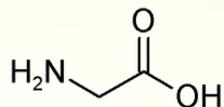
*chrysène*



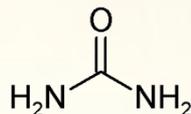
*acide mellitique*

- Traceur des **hydrocarbures polycycliques aromatiques**, abondants dans les sources endogènes et exogènes

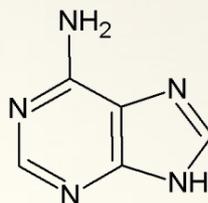
## Molécules organiques sélectionnées :



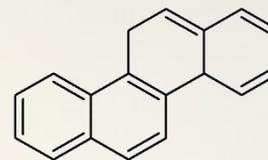
*glycine*



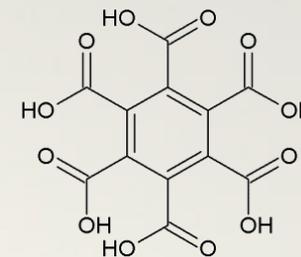
*urée*



*adénine*



*chrysène*

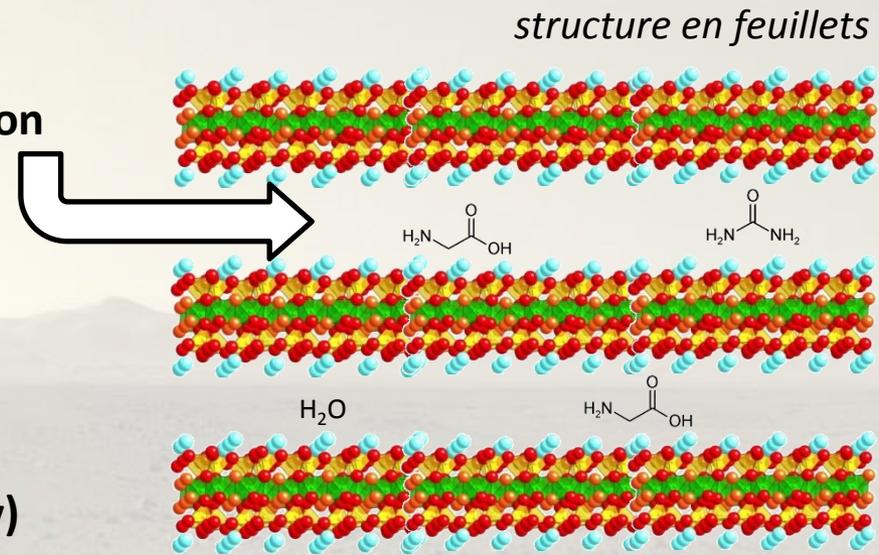


*acide mellitique*

- **Produit d'oxydation** des molécules possédant un noyau benzénique
- **Résistance** à l'oxydation et aux UV

## Nontronite

- Une argile : grande surface spécifique, feuillets → fort potentiel de préservation
- Détectée de nombreuses fois sur Mars (Ehlmann *et al.*, 2012)
- Présente dans le cratère Gale (Curiosity) (Milliken *et al.*, 2010)
- Possibilité de production de nontronite pure par synthèse hydrothermale (Andrieux et Petit, 2010)



## Nontronite

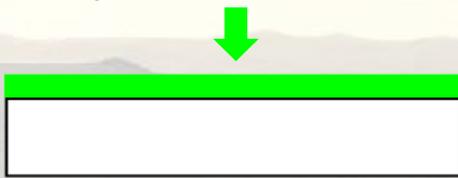
- Une argile : grande surface spécifique, feuillets → fort potentiel de préservation
- Détectée de nombreuses fois sur Mars (Ehlmann *et al.*, 2012)
- Présente dans le cratère Gale (Curiosity) (Milliken *et al.*, 2010)
- Possibilité de production de nontronite pure par synthèse hydrothermale (Andrieux et Petit, 2010)

cratère Gale



## Type 1 : molécule organique pure

dépôt de molécule



fenêtre en  $MgF_2$

➤ **Dépôt par sublimation/recondensation**

épaisseur de **10 à 100 nm**

## Type 2 : molécule organique avec nontronite

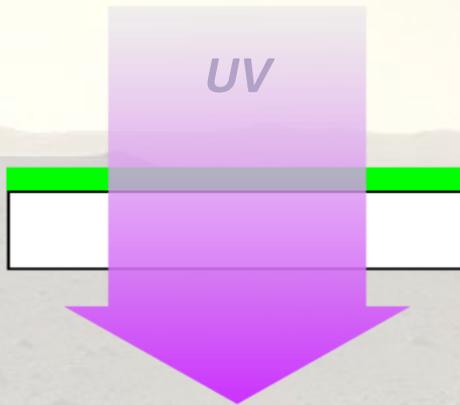


➤ **Dépôt par évaporation** d'une suspension de minéral dans une solution aqueuse de la molécule organique

épaisseur de **2 à 10  $\mu m$**

## Type 1 :

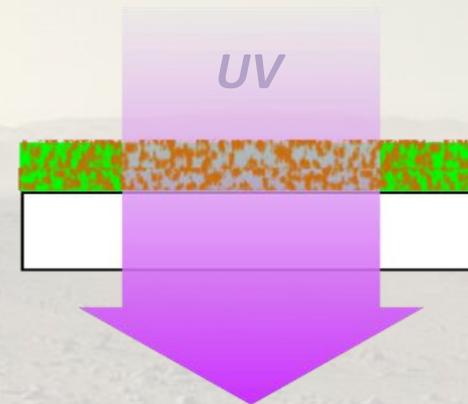
évolution de **molécules organiques pures sous UV**



**Photolyse directe :**  
molécule +  $h\nu$   $\rightarrow$  produits

## Type 2 :

évolution de **molécules organiques avec nontronite sous UV et oxydation**



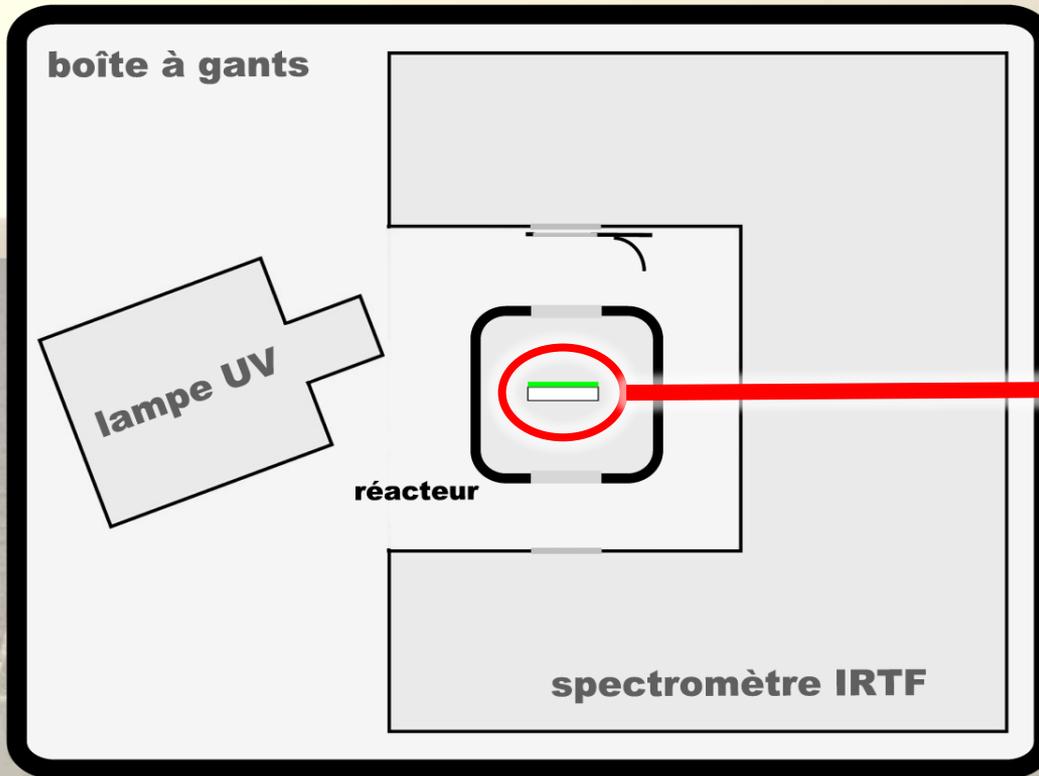
**Effet de la nontronite :**

- photoprotection ?
- catalyse de la dégradation ?
- processus d'oxydation ?

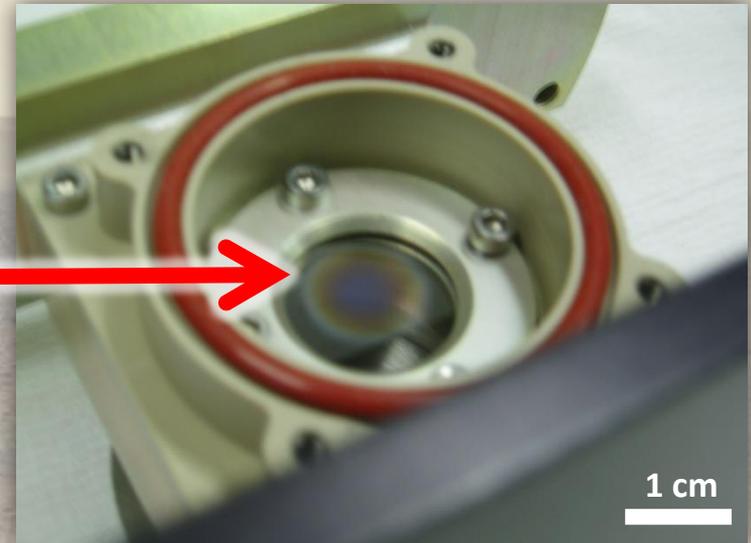
molécule +  $\text{OH}^\bullet$   $\rightarrow$  produits

*schéma du dispositif MOMIE :*

spectromètre de masse

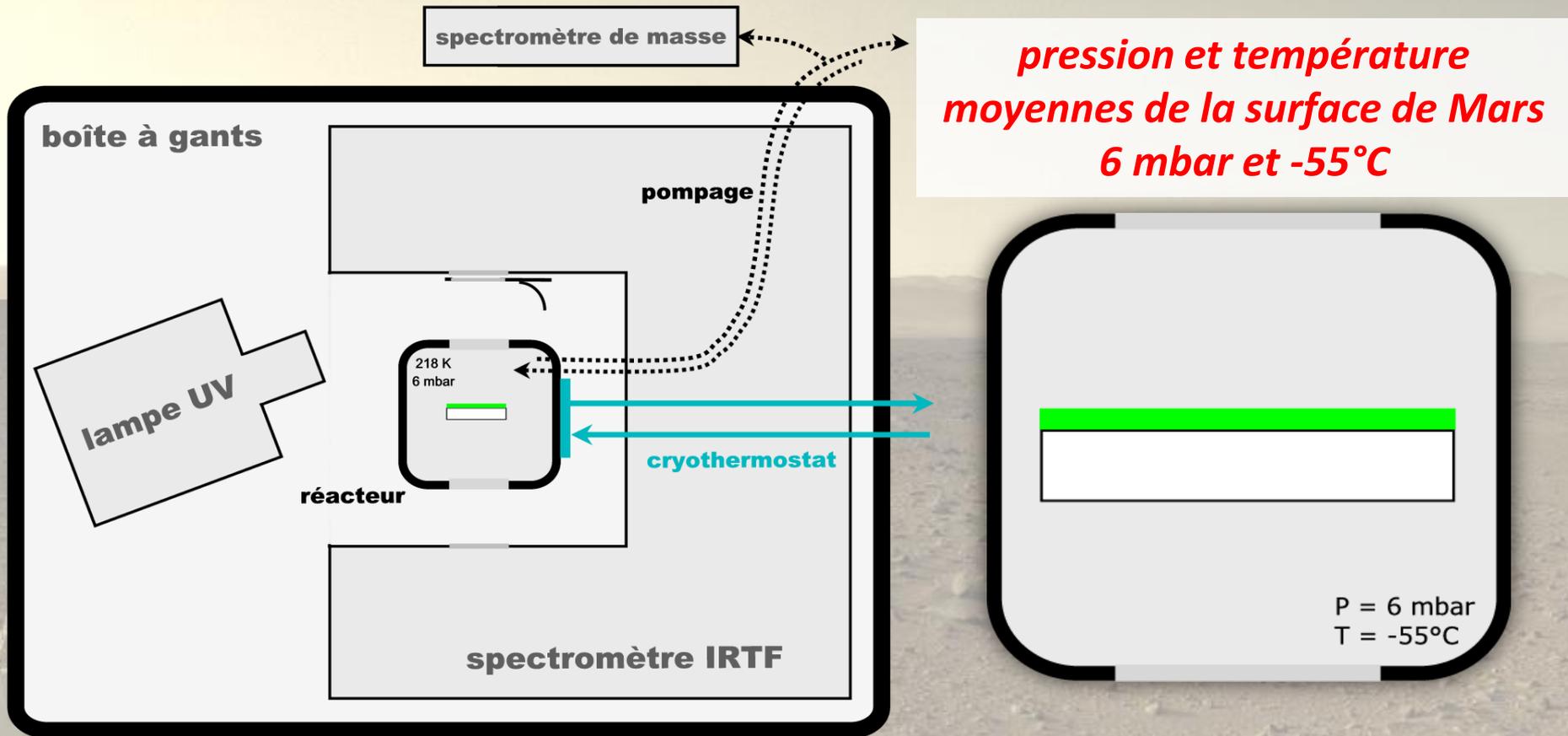


*échantillon dans le réacteur :*

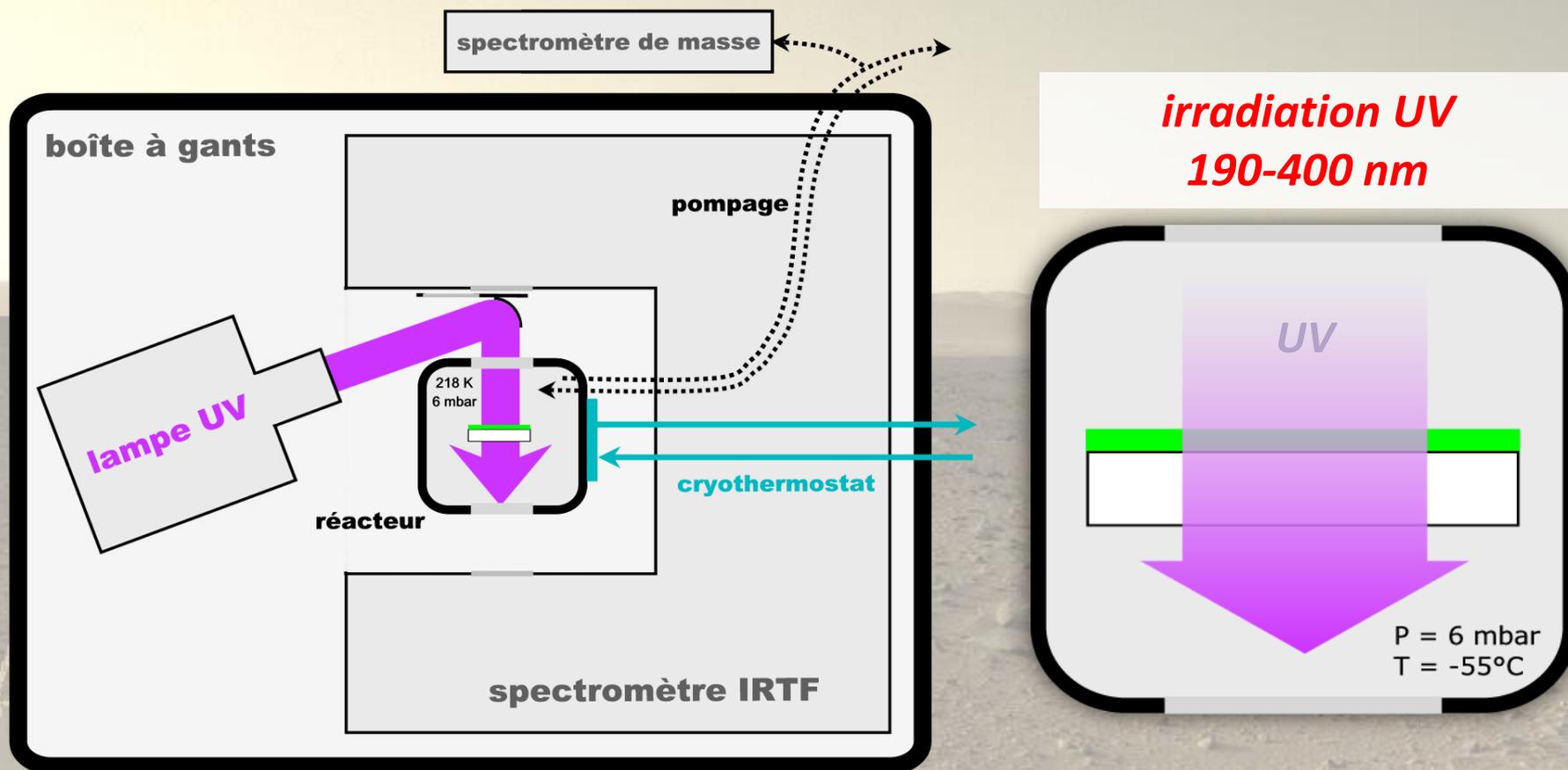


# Le dispositif expérimental MOMIE

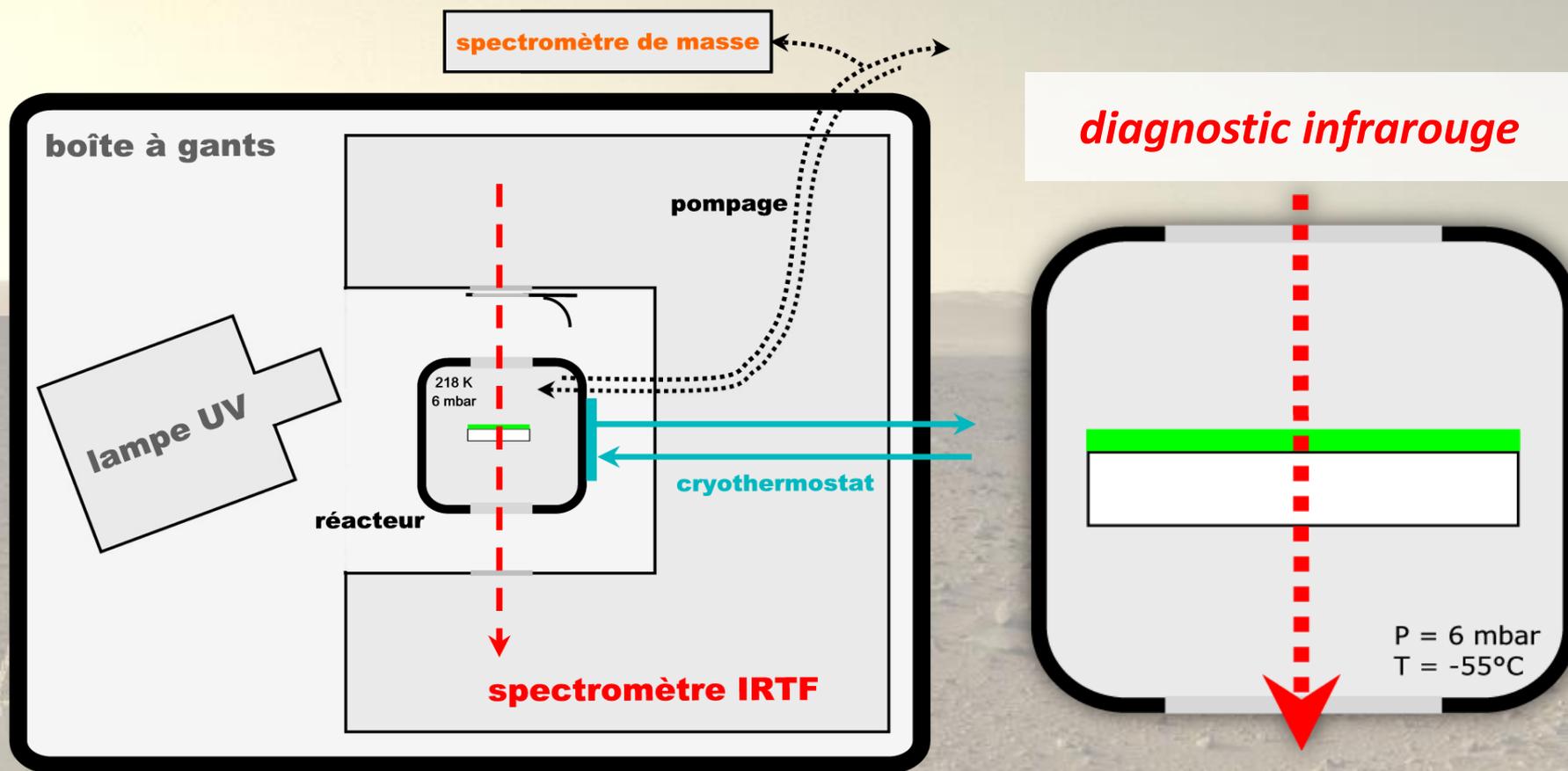
*schéma du dispositif MOMIE :*



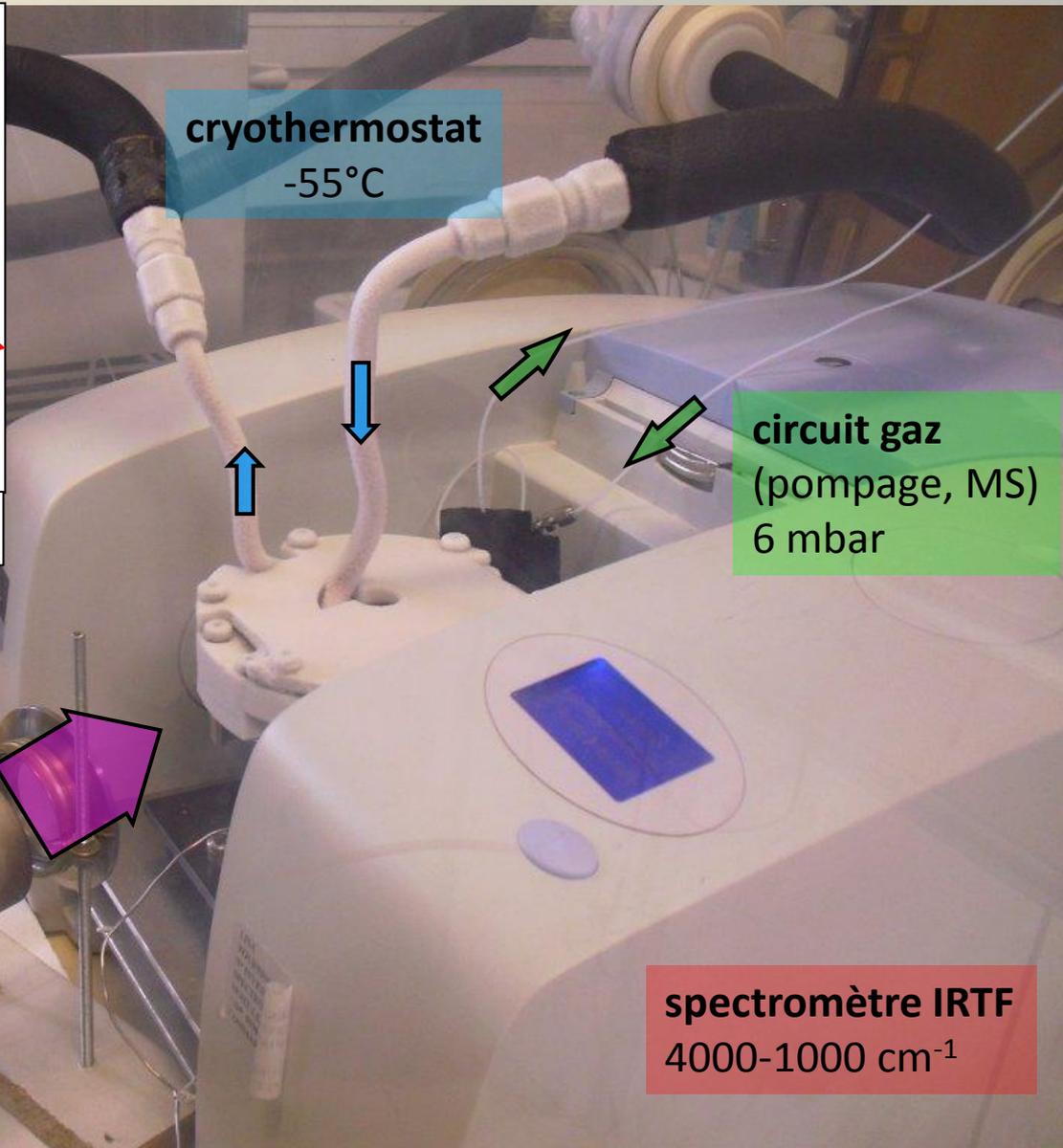
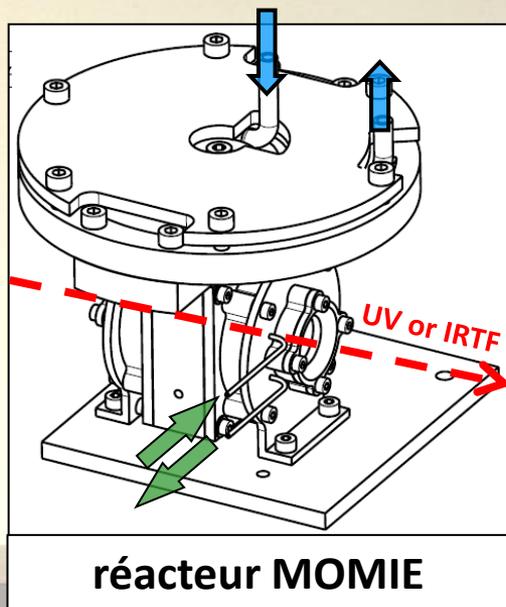
*schéma du dispositif MOMIE :*



*schéma du dispositif MOMIE :*



# Le dispositif expérimental MOMIE



**cryothermostat**  
-55°C

**circuit gaz**  
(pompage, MS)  
6 mbar

**lampe à arc**  
**de Xénon**  
UV 190-400 nm

**spectromètre IRTF**  
4000-1000  $\text{cm}^{-1}$

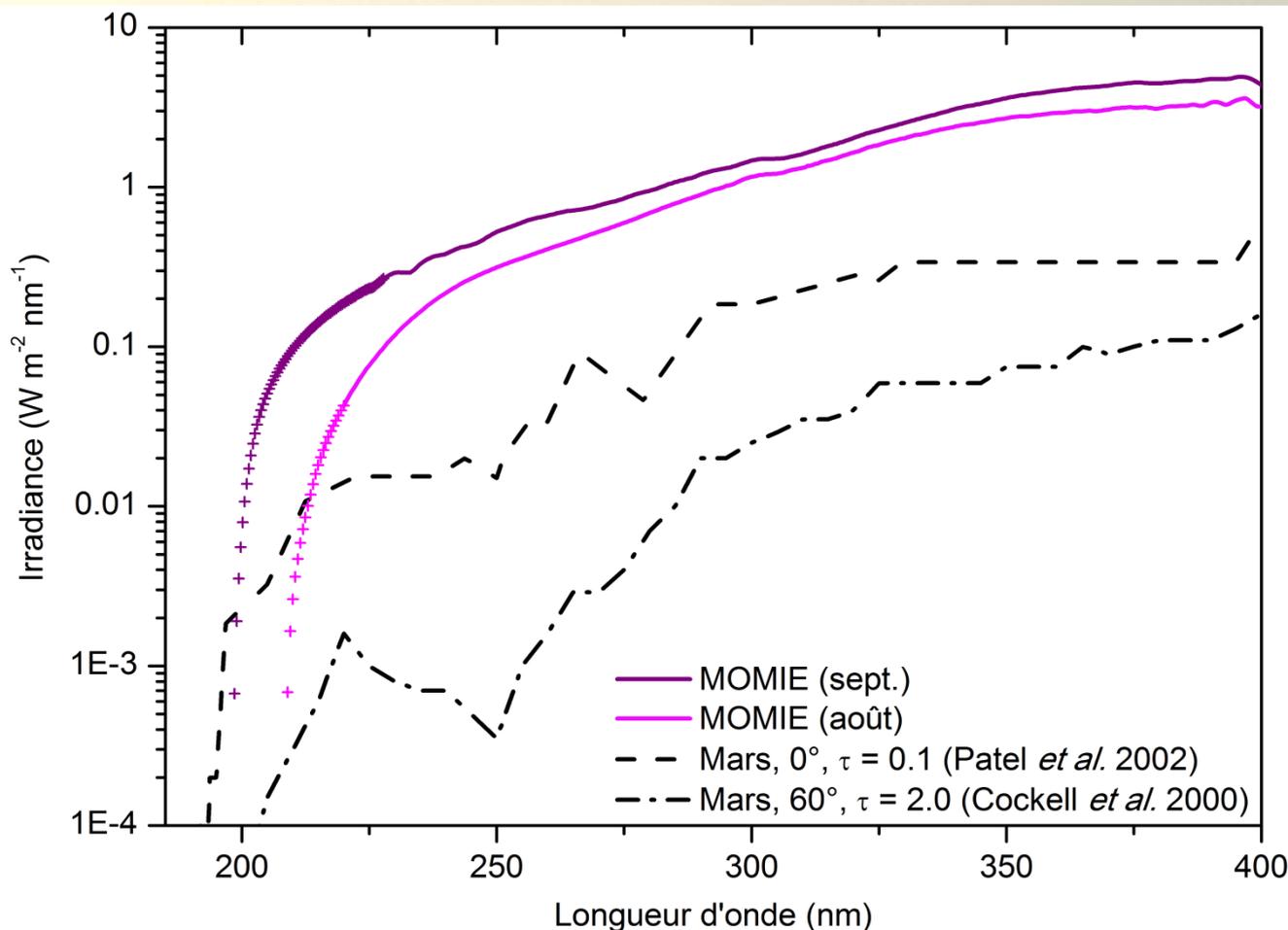


- Durée limitée des **simulations à température et pression martienne.**  
⇒ **allongement** de la durée des simulations de 8h à 72h
- Analyse *in situ* à la fois **qualitative et quantitative** (IRTF).  
⇒ **analyse ex situ du résidu** via **spectrométrie UV et CPG-SM**  
⇒ **analyse de la phase gaz** via un **spectromètre de masse**
- **Variabilité de l'irradiance UV** d'une expérience à une autre.  
⇒ **mesure in situ de l'irradiance UV** à l'aide d'un **spectroradiomètre**, prise en compte de toutes les sources de variabilité de cette irradiance  
⇒ **amélioration de l'extrapolation** des données à Mars



**L'expérience la plus performante à ce jour pour  
simuler l'évolution des molécules organiques sur Mars**

## Caractérisation de l'irradiance UV arrivant sur l'échantillon



Valeur du flux intégré  
sur 200-250 nm :

- MOMIE :  
 $6,4 - 18 \times 10^{18} \text{ photon m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- Mars (modèle) :  
 $7,6 \times 10^{17} \text{ photon m}^{-2} \text{ s}^{-1}$   
(Patel *et al.*, 2000)



extrapolation des  
résultats à Mars

**Quelle est l'évolution des molécules organiques dans ces conditions simulées de la surface de Mars ?**

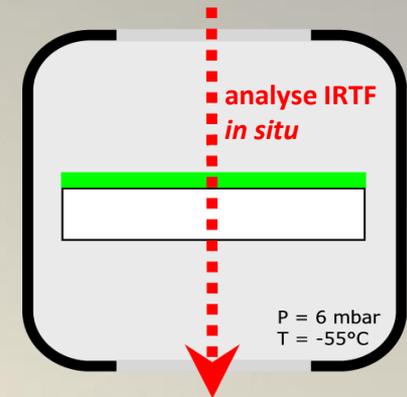
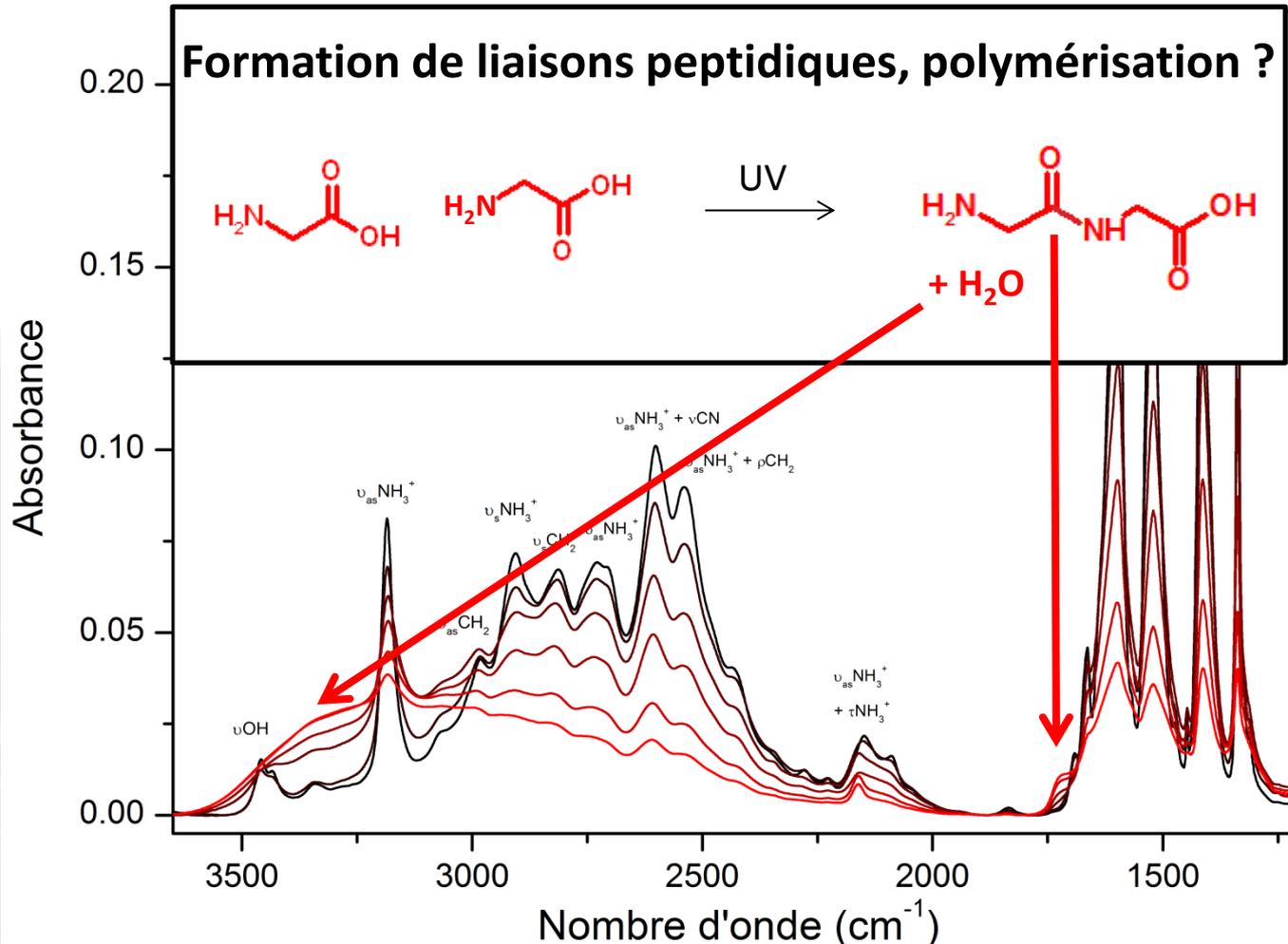
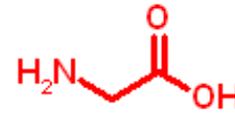
⇒ **Analyse des photo-produits, solides et gazeux**

⇒ *Proposition de cibles à rechercher dans le sol, dans l'atmosphère ?*

⇒ **Cinétique de dégradation ou d'évolution**

⇒ *Stabilité dans l'environnement martien ? temps de vie extrapolés ?*

## Evolution de la glycine suivie par IRTF



Production de données :

**Qualitatives :**  
chimie de la phase solide lors de la simulation

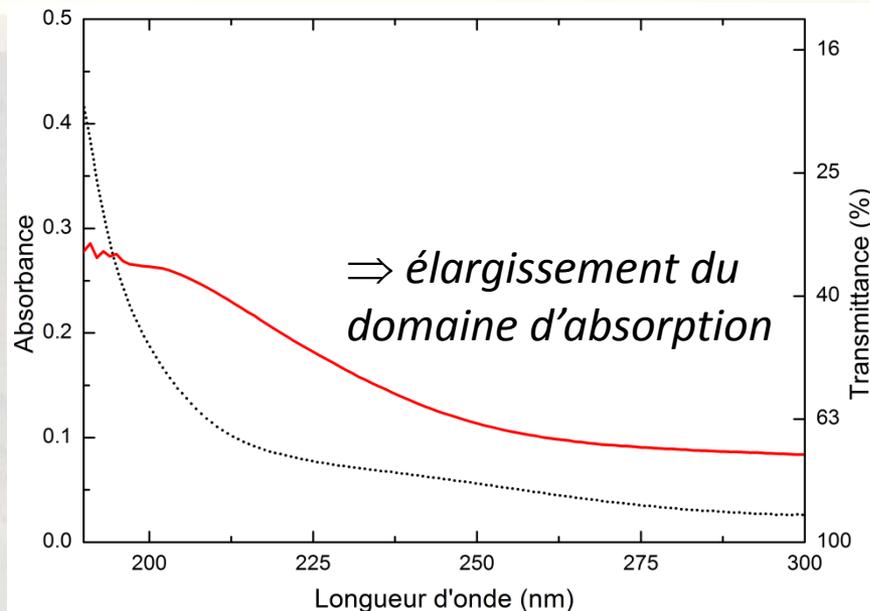
**Quantitatives:**  
cinétique de dégradation

## Analyses *ex-situ* du résidu avant/après irradiation UV :

→ Extraction/Fonctionnalisation (MTBSTFA)  
puis CPG-SM

Pas de glycyglycine détecté → Extraction ?  
Polypeptide cyclique ? autre molécule ?

→ Spectre UV

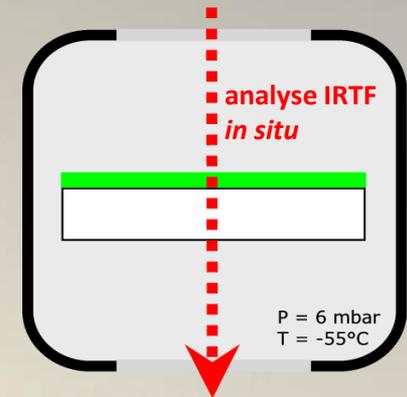
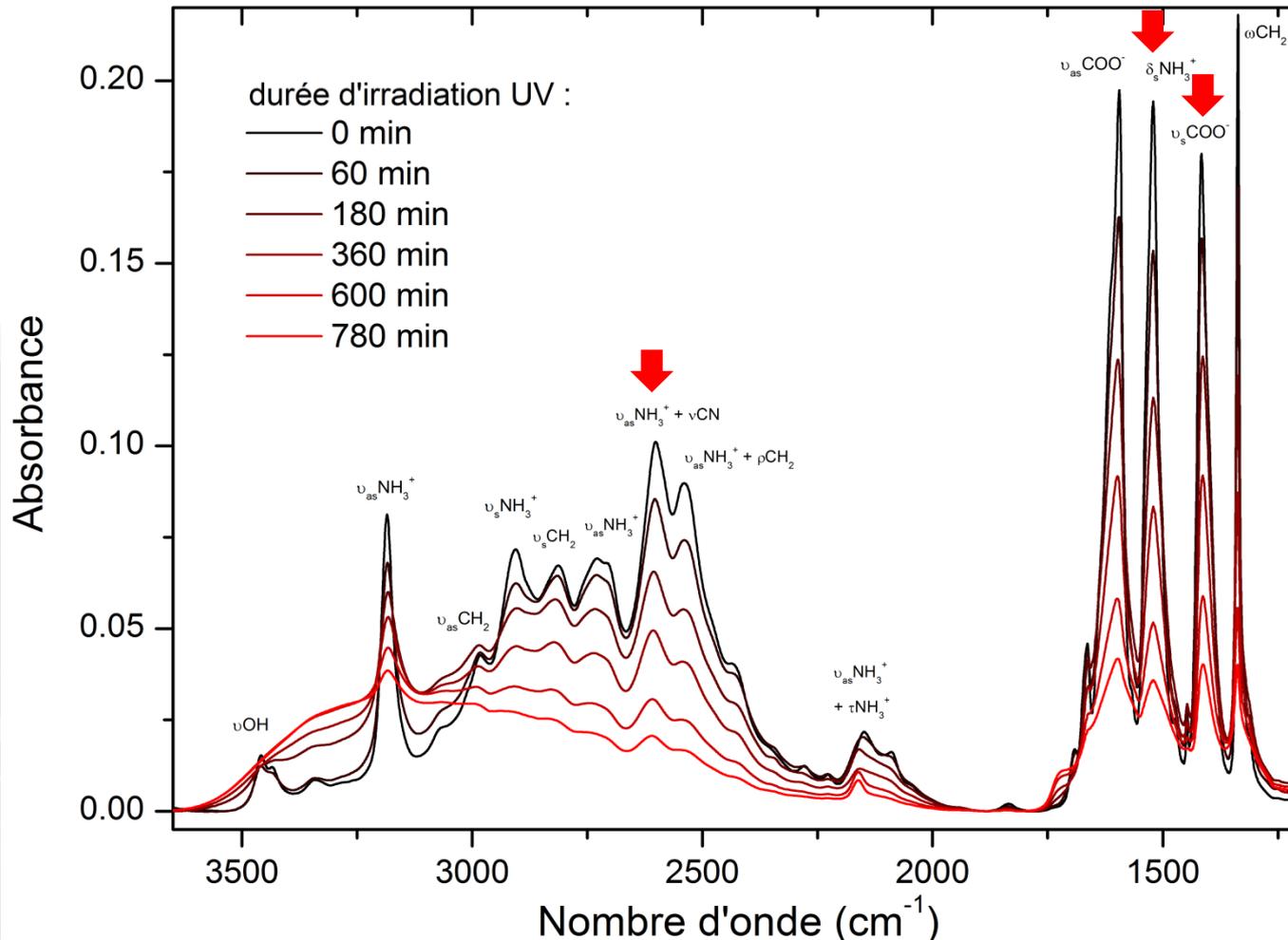
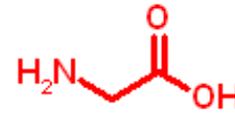


→ Photographie



⇒ **changement d'état cristallin** de la glycine durant l'irradiation

## Evolution de la glycine suivie par IRTF



### Production de données :

**Qualitatives :**  
chimie de la phase solide lors de la simulation

**Quantitatives:**  
cinétique de dégradation

## Photodissociation : considérations théoriques

Hypothèse : dépôt optiquement fin

$$\Rightarrow dN = -N.J.dt$$

$$\Rightarrow N_{(t)} / N_{(t=0)} = e^{-J.t}$$

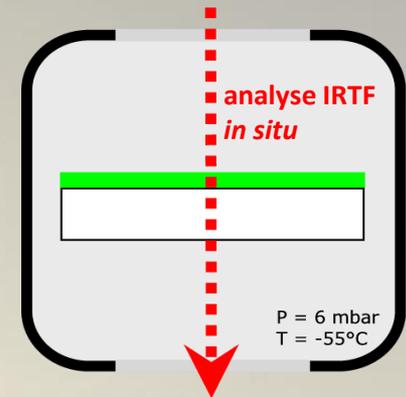
**constante de photolyse :**

$$J = \int_{\lambda} \Phi_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda} \cdot F_{\lambda} \cdot d\lambda$$

$\Phi_{\lambda}$  : rendement quantique de photodissociation

$\sigma_{\lambda}$  : section efficace d'absorption de la molécule

$F_{\lambda}$  : flux de photons



Production de données :

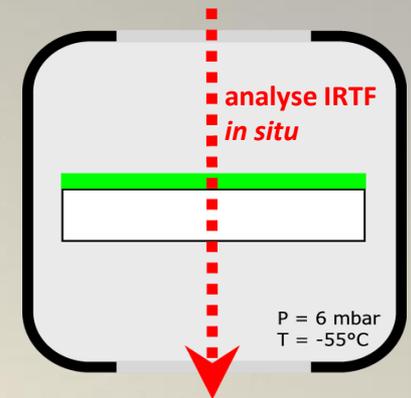
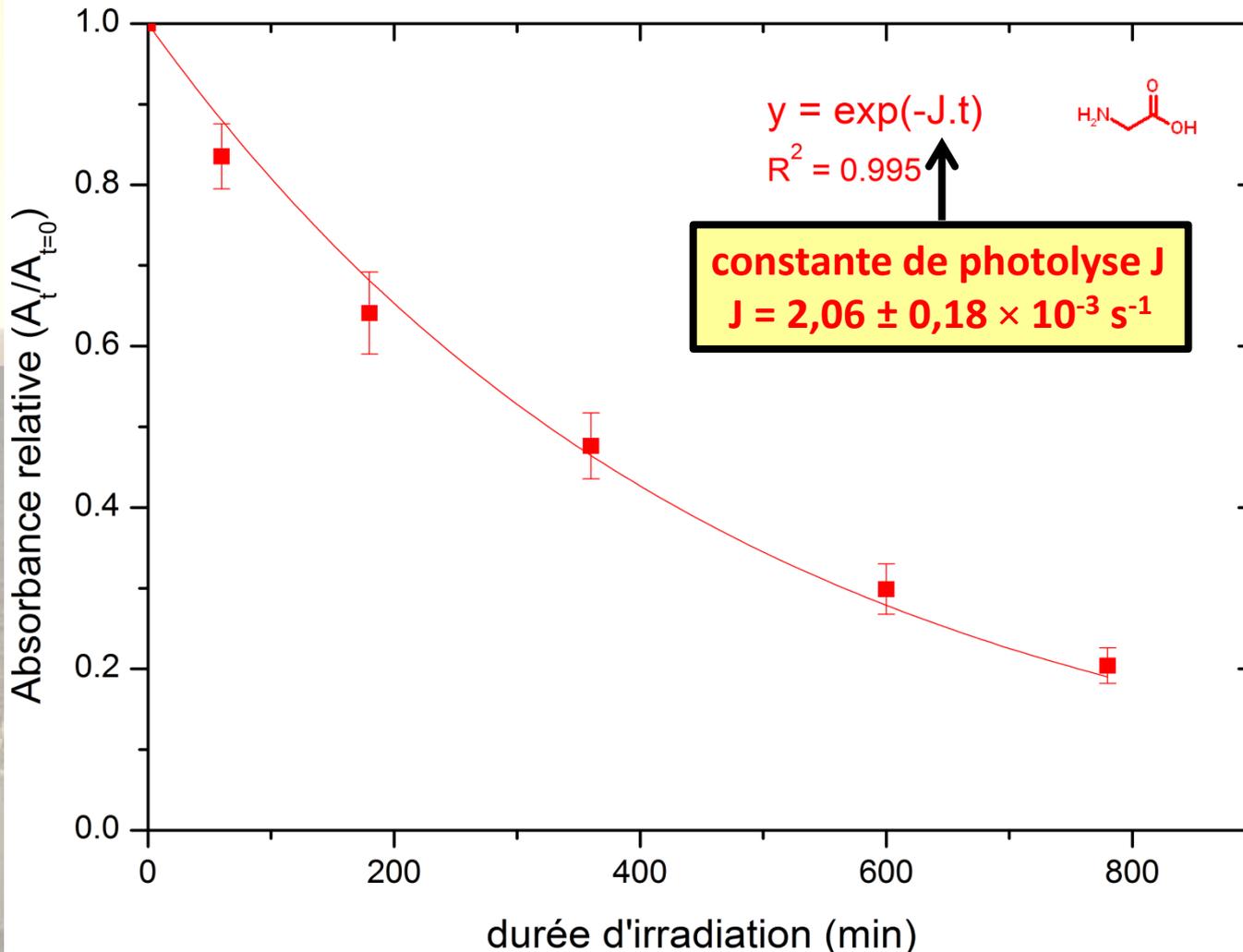
**Qualitatives :**

chimie de la phase solide lors de la simulation

**Quantitatives:**

cinétique de dégradation

## Cinétique de dégradation de la glycine suivie par IRTF

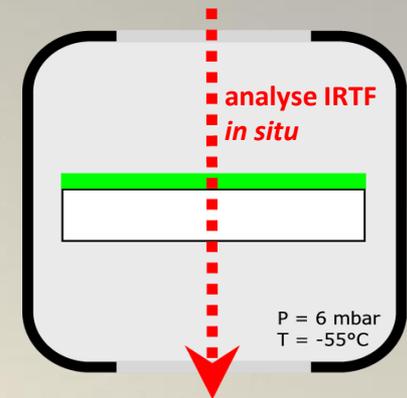
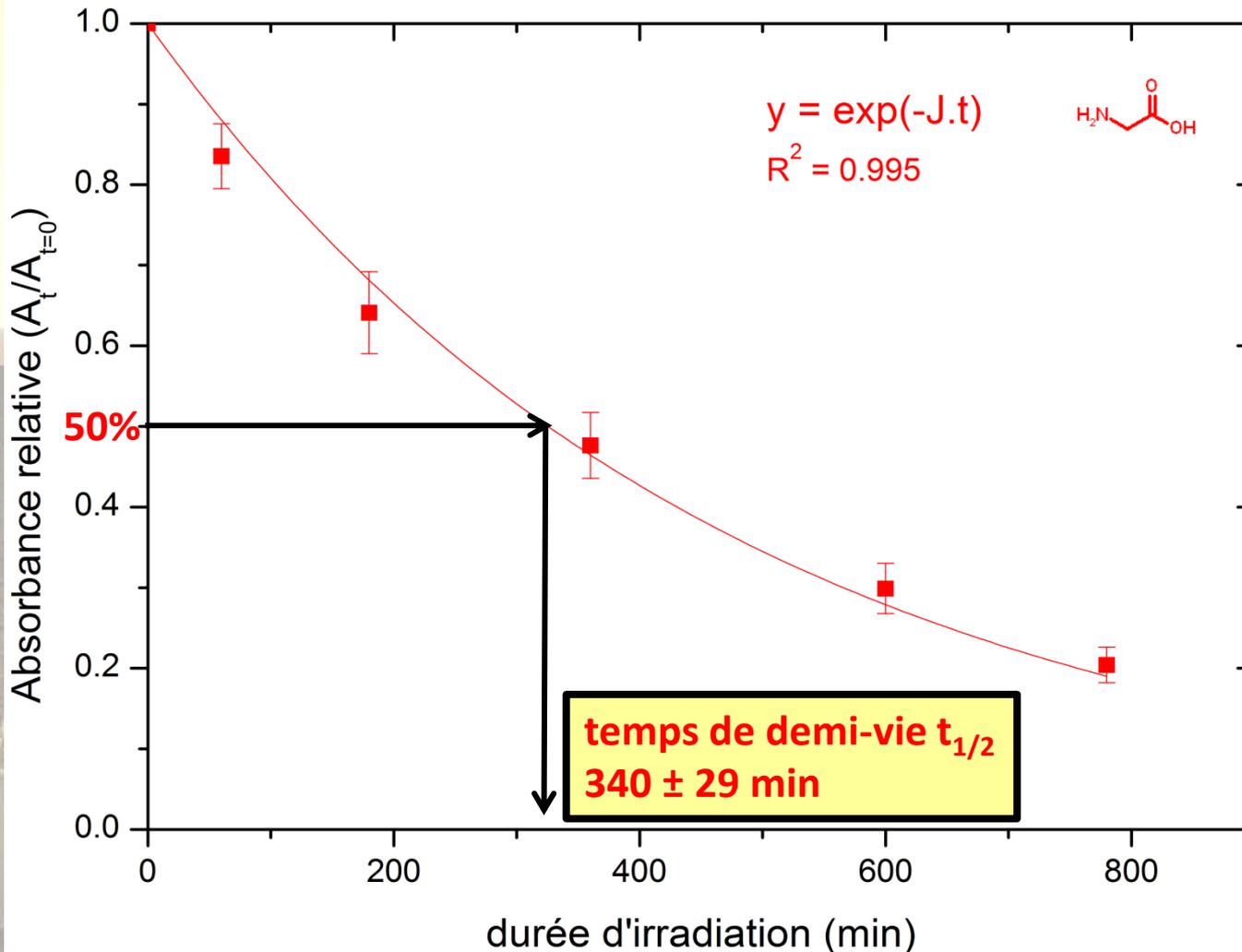


Production de données :

**Qualitatives :**  
chimie de la phase solide lors de la simulation

**Quantitatives:**  
cinétique de dégradation

## Cinétique de dégradation de la glycine suivie par IRTF



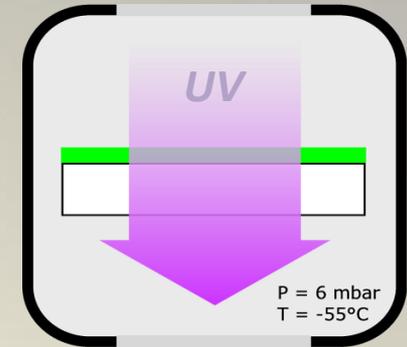
### Production de données :

**Qualitatives :**  
chimie de la phase solide lors de la simulation

**Quantitatives:**  
cinétique de dégradation

## Extrapolation des durées au flux de photons de la surface de Mars

	<i>dans MOMIE :</i>	<i>sur Mars :</i>
<b>Flux de photons (200-250 nm) photons m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup></b>	$3,9 \pm 3,0 \times 10^{19}$	$7,6 \times 10^{17}$ (Patel <i>et al.</i> , 2002)
<b>t<sub>1/2</sub></b>	340 ± 29 min	<b>310 ± 240 h</b>
<b>J</b>	$2,06 \pm 0,18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	<b><math>1,7 \pm 1,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}</math></b>

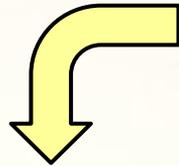


### Production de données :

**Qualitatives :**  
chimie de la phase solide lors de la simulation

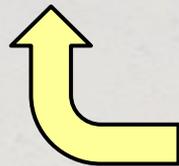
**Quantitatives:**  
cinétique de dégradation

## Détermination du rendement de photodissociation



- cinétique de dégradation du dépôt
- mesure de l'épaisseur absolue du dépôt

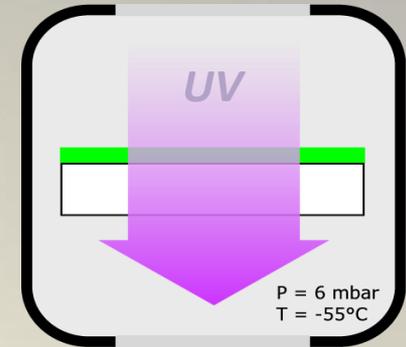
$$\Phi = \frac{\text{Nombre de molécules transformées}}{\text{Nombre de photons incidents}} \quad (\text{molécule photon}^{-1})$$



- mesure de l'irradiance UV (200-250 nm)

**Pour la glycine :**

$$\Phi = 6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3} \text{ molécule photon}^{-1} \text{ entre 200 et 250 nm}$$



Production de données :

**Qualitatives :**  
chimie de la phase solide lors de la simulation

**Quantitatives:**  
rendement de photodissociation

Molécule	Épaisseur de l'échantillon (nm)	Constante de photolyse $J (s^{-1})$	Temps de demi vie $t_{1/2}$ (heures)	Rendement de photodissociation 200-250 nm (molécule photon <sup>-1</sup> )
Glycine	295 ± 19	$1,4 \pm 1,1 \times 10^{-6}$	310 ± 230	$4,6 \pm 3,4 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$1,7 \pm 1,3 \times 10^{-6}$	310 ± 240	$4,1 \pm 3,2 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$2,0 \pm 1,7 \times 10^{-6}$	330 ± 280	$9,0 \pm 7,6 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$1,8 \pm 1,5 \times 10^{-6}$	300 ± 240	$7,0 \pm 5,7 \times 10^{-3}$
	322 ± 80	$1,6 \pm 1,3 \times 10^{-6}$	330 ± 260	$7,1 \pm 6,2 \times 10^{-3}$
	499 ± 80	$9,1 \pm 7,1 \times 10^{-7}$	550 ± 430	$6,0 \pm 4,9 \times 10^{-3}$
Urée	119 ± 257	$1,5 \pm 1,1 \times 10^{-6}$	320 ± 250	$1,5 \pm 7,5 \times 10^{-3}$
	164 ± 257	$8,4 \pm 6,5 \times 10^{-7}$	590 ± 470	$1,1 \pm 4,5 \times 10^{-3}$
Adénine	27 ± 32	N.D.	380 ± 290 *	$8,2 \pm 27 \times 10^{-5}$
	70 ± 32	N.D.	1910 ± 1500 *	$1,1 \pm 1,0 \times 10^{-4}$
	100 ± 3	N.D.	4420 ± 3440 *	$1,10 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
	1300	N.D.	N.D.	$1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
Chrysène	35 ± 7	$3,7 \pm 2,9 \times 10^{-7}$	1280 ± 990	$4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$
Trianhydride mellitique	33 ± 70	$6,0 \pm 4,6 \times 10^{-7}$	780 ± 600	$4,7 \pm 24 \times 10^{-5}$

# Temps de demi-vie extrapolés sur Mars

43

Poch *et al.*, en préparation

Molécule	Épaisseur de l'échantillon (nm)	Constante de photolyse $J (s^{-1})$	Temps de demi vie $t_{1/2}$ (heures)	Rendement de photodissociation 200-250 nm (molécule photon <sup>-1</sup> )
Glycine	295 ± 19	$1,4 \pm 1,1 \times 10^{-6}$	310 ± 230	$4,6 \pm 3,4 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$1,7 \pm 1,3 \times 10^{-6}$	310 ± 240	$4,1 \pm 3,2 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$2,0 \pm 1,7 \times 10^{-6}$	330 ± 280	$9,0 \pm 7,6 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$1,8 \pm 1,5 \times 10^{-6}$	300 ± 240	$7,0 \pm 5,7 \times 10^{-3}$
	322 ± 80	$1,6 \pm 1,3 \times 10^{-6}$	330 ± 260	$7,1 \pm 6,2 \times 10^{-3}$
	499 ± 80	$9,1 \pm 7,1 \times 10^{-7}$	550 ± 430	$6,0 \pm 4,9 \times 10^{-3}$
Urée	119 ± 257	$1,5 \pm 1,1 \times 10^{-6}$	320 ± 250	$1,5 \pm 7,5 \times 10^{-3}$
	164 ± 257	$8,4 \pm 6,5 \times 10^{-7}$	590 ± 470	$1,1 \pm 4,5 \times 10^{-3}$
Adénine	27 ± 32	N.D.	380 ± 290 *	$8,2 \pm 27 \times 10^{-5}$
	70 ± 32	N.D.	1910 ± 1500 *	$1,1 \pm 1,0 \times 10^{-4}$
	100 ± 3	N.D.	4420 ± 3440 *	$1,10 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
	1300	N.D.	N.D.	$1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
Chrysène	35 ± 7	$3,7 \pm 2,9 \times 10^{-7}$	1280 ± 990	$4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$
Trianhydride mellitique	33 ± 70	$6,0 \pm 4,6 \times 10^{-7}$	780 ± 600	$4,7 \pm 24 \times 10^{-5}$

⇒ Temps de demi-vie de l'ordre de 10 à 1000 heures sur Mars

# Temps de demi-vie extrapolés sur Mars

Poch *et al.*, en préparation

Molécule	Épaisseur de l'échantillon (nm)	Constante de photolyse $J (s^{-1})$	Temps de demi vie $t_{1/2}$ (heures)	Rendement de photodissociation 200-250 nm (molécule photon <sup>-1</sup> )
Glycine	295 ± 19	$1,4 \pm 1,1 \times 10^{-6}$	310 ± 230	$4,6 \pm 3,4 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$1,7 \pm 1,3 \times 10^{-6}$	310 ± 240	$4,1 \pm 3,2 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$2,0 \pm 1,7 \times 10^{-6}$	330 ± 280	$9,0 \pm 7,6 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$1,8 \pm 1,5 \times 10^{-6}$	300 ± 240	$7,0 \pm 5,7 \times 10^{-3}$
	322 ± 80	$1,6 \pm 1,3 \times 10^{-6}$	330 ± 260	$7,1 \pm 6,2 \times 10^{-3}$
	499 ± 80	$9,1 \pm 7,1 \times 10^{-7}$	550 ± 430	$6,0 \pm 4,9 \times 10^{-3}$
Urée	119 ± 257	$1,5 \pm 1,1 \times 10^{-6}$	320 ± 250	$1,5 \pm 7,5 \times 10^{-3}$
	164 ± 257	$8,4 \pm 6,5 \times 10^{-7}$	590 ± 470	$1,1 \pm 4,5 \times 10^{-3}$
Adénine	27 ± 32	N.D.	380 ± 290 *	$8,2 \pm 27 \times 10^{-5}$
	70 ± 32	N.D.	1910 ± 1500 *	$1,1 \pm 1,0 \times 10^{-4}$
	100 ± 3	N.D.	4420 ± 3440 *	$1,10 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
	1300	N.D.	N.D.	$1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
Chrysène	35 ± 7	$3,7 \pm 2,9 \times 10^{-7}$	1280 ± 990	$4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$
Trianhydride mellitique	33 ± 70	$6,0 \pm 4,6 \times 10^{-7}$	780 ± 600	$4,7 \pm 24 \times 10^{-5}$

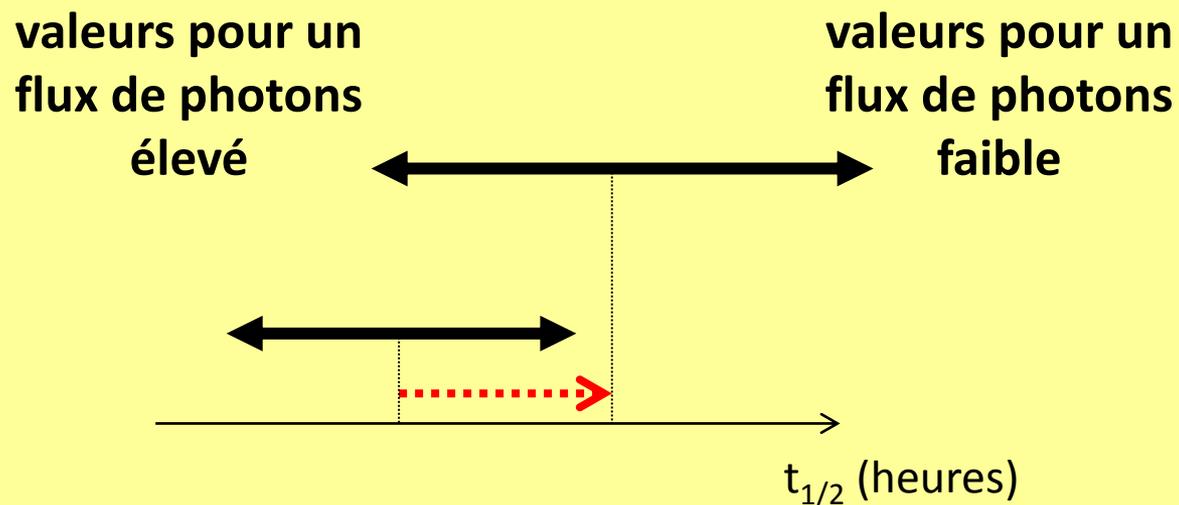
⇒ Barres d'erreur de l'ordre de ± 70 à 80 % en raison des incertitudes sur l'irradiance UV

# Temps de demi-vie extrapolés sur Mars

Poch *et al.*, en préparation

Molécule	Épaisseur de l'échantillon	Constante de photolyse	Temps de demi vie $t_{1/2}$ (heures)	Rendement de photodissociation 200-250 nm (molécule photon <sup>-1</sup> )
			310 ± 230	4,6 ± 3,4 × 10 <sup>-3</sup>
			310 ± 240	4,1 ± 3,2 × 10 <sup>-3</sup>
			330 ± 280	9,0 ± 7,6 × 10 <sup>-3</sup>
			300 ± 240	7,0 ± 5,7 × 10 <sup>-3</sup>
			330 ± 260	7,1 ± 6,2 × 10 <sup>-3</sup>
			550 ± 430	6,0 ± 4,9 × 10 <sup>-3</sup>
			320 ± 250	1,5 ± 7,5 × 10 <sup>-3</sup>
			590 ± 470	1,1 ± 4,5 × 10 <sup>-3</sup>
			380 ± 290 *	8,2 ± 27 × 10 <sup>-5</sup>
			1910 ± 1500 *	1,1 ± 1,0 × 10 <sup>-4</sup>
			4420 ± 3440 *	1,10 ± 0,9 × 10 <sup>-4</sup>
			N.D.	1,0 ± 0,9 × 10 <sup>-4</sup>
			1280 ± 990	4,9 ± 4,1 × 10 <sup>-5</sup>
Trianhydride mellitique	33 ± 70	6,0 ± 4,6 × 10 <sup>-7</sup>	780 ± 600	4,7 ± 24 × 10 <sup>-5</sup>

*Pour comparer deux valeurs de  $t_{1/2}$ , la lecture de la barre d'incertitude doit se faire pour un même flux de photons*



⇒ Barres d'erreur de l'ordre de ± 70 à 80 % en raison des incertitudes sur l'irradiance UV

# Temps de demi-vie extrapolés sur Mars

Poch *et al.*, en préparation

Molécule	Épaisseur de l'échantillon (nm)	Constante de photolyse $J (s^{-1})$	Temps de demi vie $t_{1/2}$ (heures)	Rendement de photodissociation 200-250 nm (molécule photon <sup>-1</sup> )
Glycine	295 ± 19	$1,4 \pm 1,1 \times 10^{-6}$	310 ± 230	$4,6 \pm 3,4 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$1,7 \pm 1,3 \times 10^{-6}$	310 ± 240	$4,1 \pm 3,2 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$2,0 \pm 1,7 \times 10^{-6}$	330 ± 280	$9,0 \pm 7,6 \times 10^{-3}$
	295 ± 19	$1,8 \pm 1,5 \times 10^{-6}$	300 ± 240	$7,0 \pm 5,7 \times 10^{-3}$
	322 ± 80	$1,6 \pm 1,3 \times 10^{-6}$	330 ± 260	$7,1 \pm 6,2 \times 10^{-3}$
	499 ± 80	$9,1 \pm 7,1 \times 10^{-7}$	550 ± 430	$6,0 \pm 4,9 \times 10^{-3}$
Urée	119 ± 257	$1,5 \pm 1,1 \times 10^{-6}$	320 ± 250	$1,5 \pm 7,5 \times 10^{-3}$
	164 ± 257	$8,4 \pm 6,5 \times 10^{-7}$	590 ± 470	$1,1 \pm 4,5 \times 10^{-3}$
Adénine	27 ± 32	N.D.	380 ± 290 *	$8,2 \pm 27 \times 10^{-5}$
	70 ± 32	N.D.	1910 ± 1500 *	$1,1 \pm 1,0 \times 10^{-4}$
	100 ± 3	N.D.	4420 ± 3440 *	$1,10 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
	1300	N.D.	N.D.	$1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$
Chrysène	35 ± 7	$3,7 \pm 2,9 \times 10^{-7}$	1280 ± 990	$4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$
Trianhydride mellitique	33 ± 70	$6,0 \pm 4,6 \times 10^{-7}$	780 ± 600	$4,7 \pm 24 \times 10^{-5}$

⇒ Les valeurs des temps de demi-vie dépendent de l'épaisseur du dépôt irradié

## Dépendance des temps de demi-vie en fonction de l'épaisseur des dépôts

- Peut expliquer les disparités des temps de demi-vie déterminés dans la littérature pour des molécules identiques
- D'intérêt dans le cadre de l'évolution de couches de molécules sur Mars



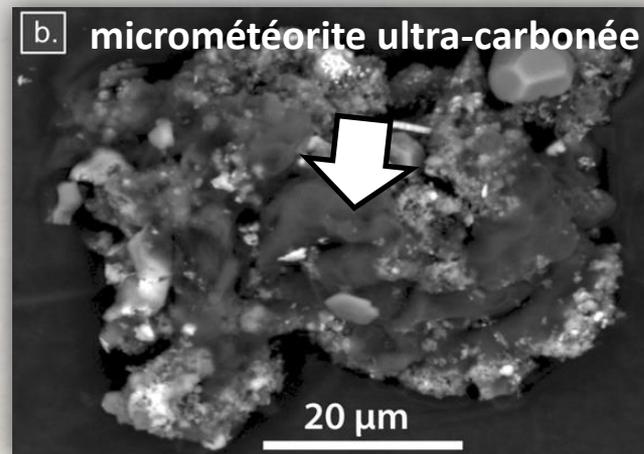
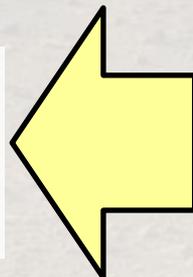
## Dépendance des temps de demi-vie en fonction de l'épaisseur des dépôts

- Peut expliquer les disparités des temps de demi-vie déterminés dans la littérature pour des molécules identiques
- D'intérêt dans le cadre de l'évolution de couches de molécules sur Mars

*éventuelles couches formées  
dans des environnements  
sédimentaires ?  
évaporitiques?*

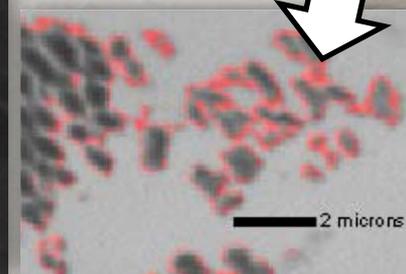
*couches présentes dans les micrométéorites :*

**Quelle évolution de  
ces couches à la  
surface de Mars ?**



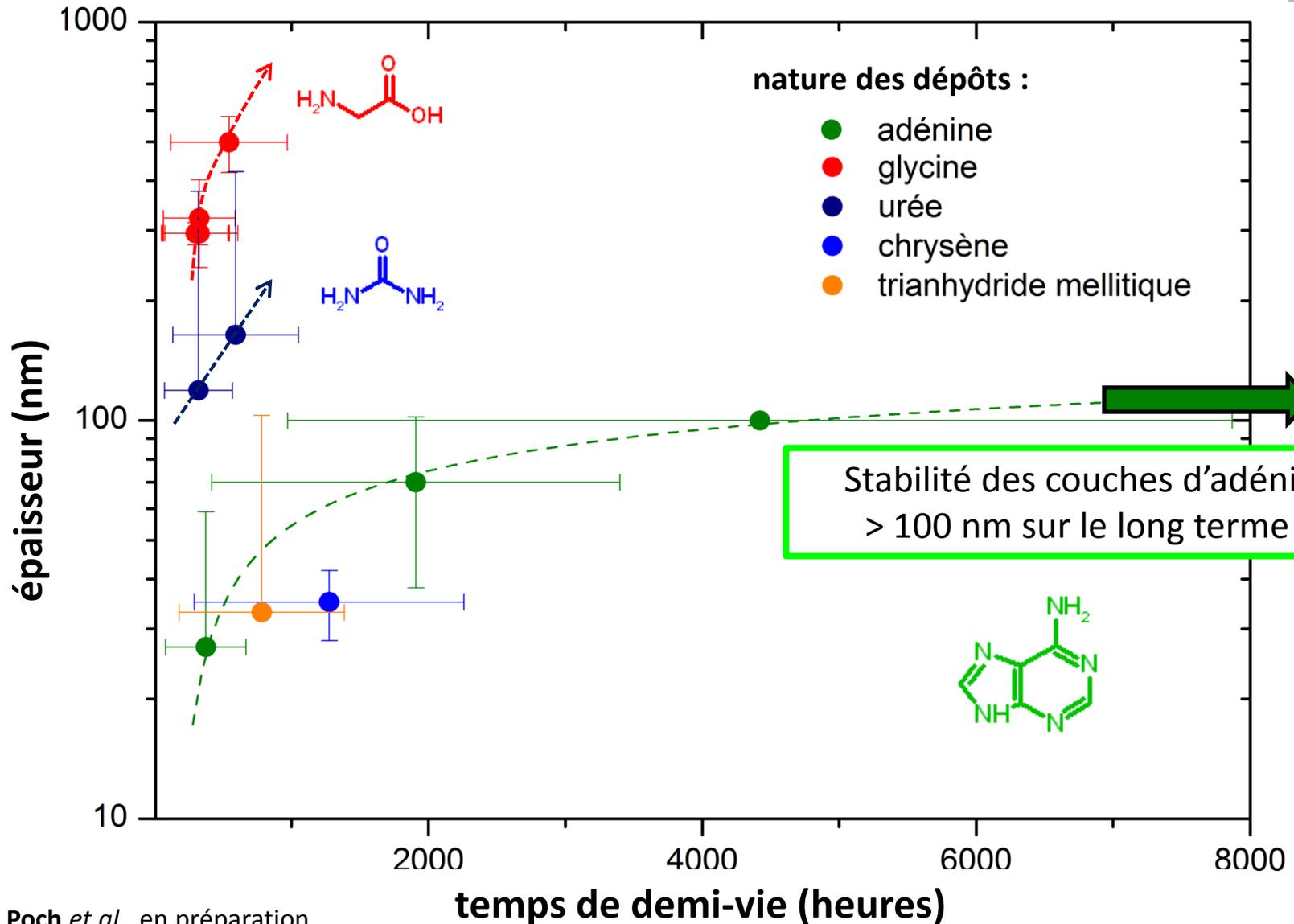
Dobrica *et al.*, 2012

IDP : ~100 nm autour  
des grains



Flynn *et al.*, 2010

# Photostabilité de dépôts organiques sur Mars



# Rendements de photodissociation

50

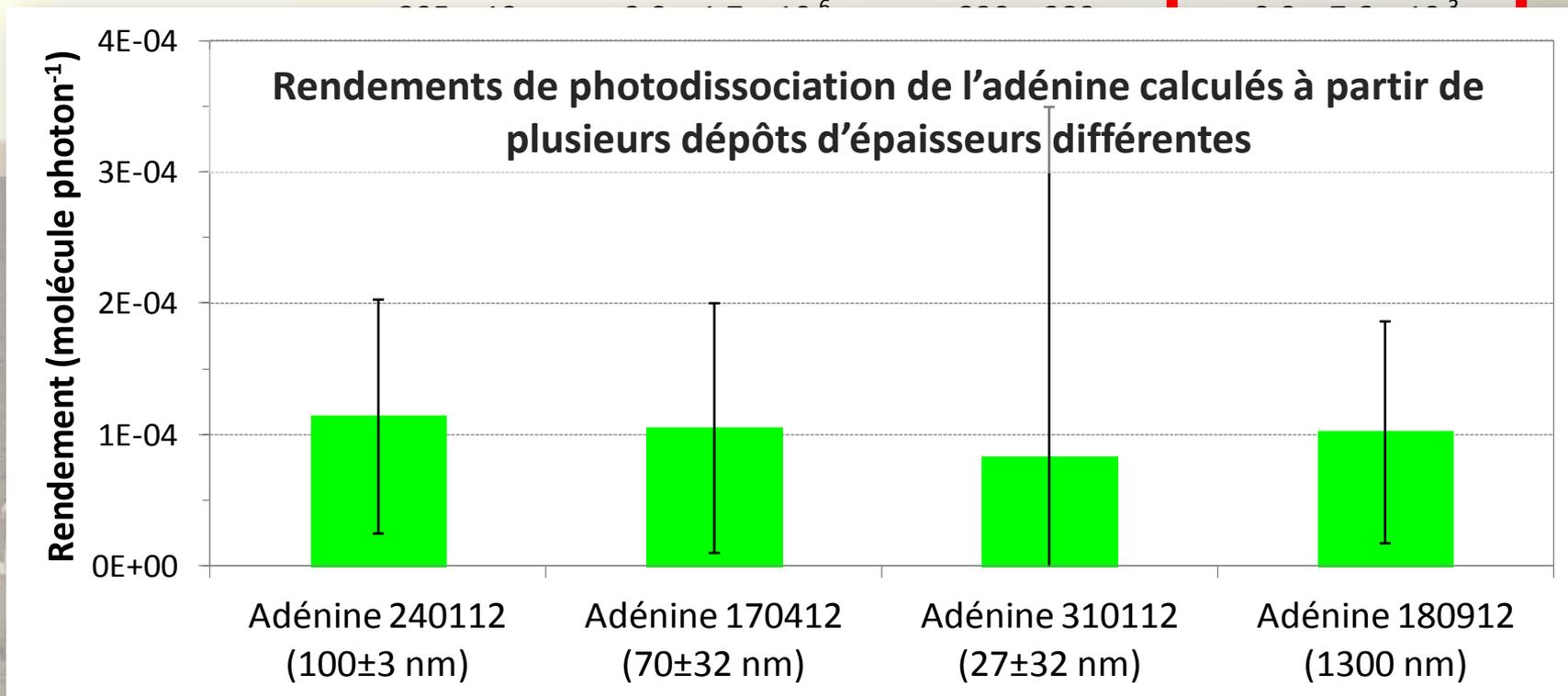
Poch *et al.*, en préparation

Molécule	Épaisseur de l'échantillon	Constante de photolyse	Temps de demi vie	Rendement de photodissociation 200-250 nm (molécule photon <sup>-1</sup> )
	(nm)	J (s <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (heures)	
Glycine	295 ± 19	1,4 ± 1,1 × 10 <sup>-6</sup>	310 ± 230	4,6 ± 3,4 × 10 <sup>-3</sup>
	295 ± 19	1,7 ± 1,3 × 10 <sup>-6</sup>	310 ± 240	4,1 ± 3,2 × 10 <sup>-3</sup>
	295 ± 19	2,0 ± 1,7 × 10 <sup>-6</sup>	330 ± 280	9,0 ± 7,6 × 10 <sup>-3</sup>
	295 ± 19	1,8 ± 1,5 × 10 <sup>-6</sup>	300 ± 240	7,0 ± 5,7 × 10 <sup>-3</sup>
	322 ± 80	1,6 ± 1,3 × 10 <sup>-6</sup>	330 ± 260	7,1 ± 6,2 × 10 <sup>-3</sup>
	499 ± 80	9,1 ± 7,1 × 10 <sup>-7</sup>	550 ± 430	6,0 ± 4,9 × 10 <sup>-3</sup>
Urée	119 ± 257	1,5 ± 1,1 × 10 <sup>-6</sup>	320 ± 250	1,5 ± 7,5 × 10 <sup>-3</sup>
	164 ± 257	8,4 ± 6,5 × 10 <sup>-7</sup>	590 ± 470	1,1 ± 4,5 × 10 <sup>-3</sup>
Adénine	27 ± 32	N.D.	380 ± 290 *	8,2 ± 27 × 10 <sup>-5</sup>
	70 ± 32	N.D.	1910 ± 1500 *	1,1 ± 1,0 × 10 <sup>-4</sup>
	100 ± 3	N.D.	4420 ± 3440 *	1,10 ± 0,9 × 10 <sup>-4</sup>
	1300	N.D.	N.D.	1,0 ± 0,9 × 10 <sup>-4</sup>
Chrysène	35 ± 7	3,7 ± 2,9 × 10 <sup>-7</sup>	1280 ± 990	4,9 ± 4,1 × 10 <sup>-5</sup>
Trianhydride mellitique	33 ± 70	6,0 ± 4,6 × 10 <sup>-7</sup>	780 ± 600	4,7 ± 24 × 10 <sup>-5</sup>

# Rendements de photodissociation

Poch *et al.*, en préparation

Molécule	Épaisseur de l'échantillon (nm)	Constante de photolyse $J (s^{-1})$	Temps de demi vie $t_{1/2}$ (heures)	Rendement de photodissociation 200-250 nm (molécule photon <sup>-1</sup> )
	295 ± 19	1,4 ± 1,1 × 10 <sup>-6</sup>	310 ± 230	4,6 ± 3,4 × 10 <sup>-3</sup>
	295 ± 19	1,7 ± 1,3 × 10 <sup>-6</sup>	310 ± 240	4,1 ± 3,2 × 10 <sup>-3</sup>



⇒ Les rendements déterminés sont des grandeurs moléculaires

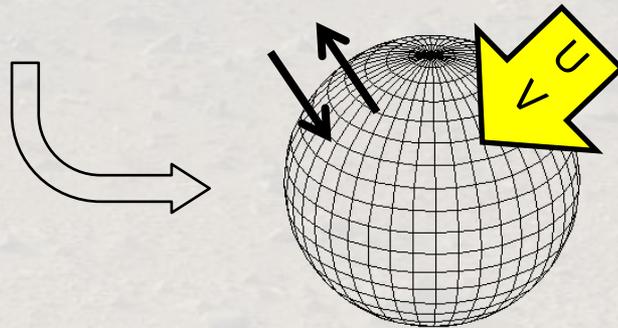
## Intérêt de ces rendements dans le cadre de la recherche de molécules organiques sur Mars :

### ➤ Grandeurs moléculaires :

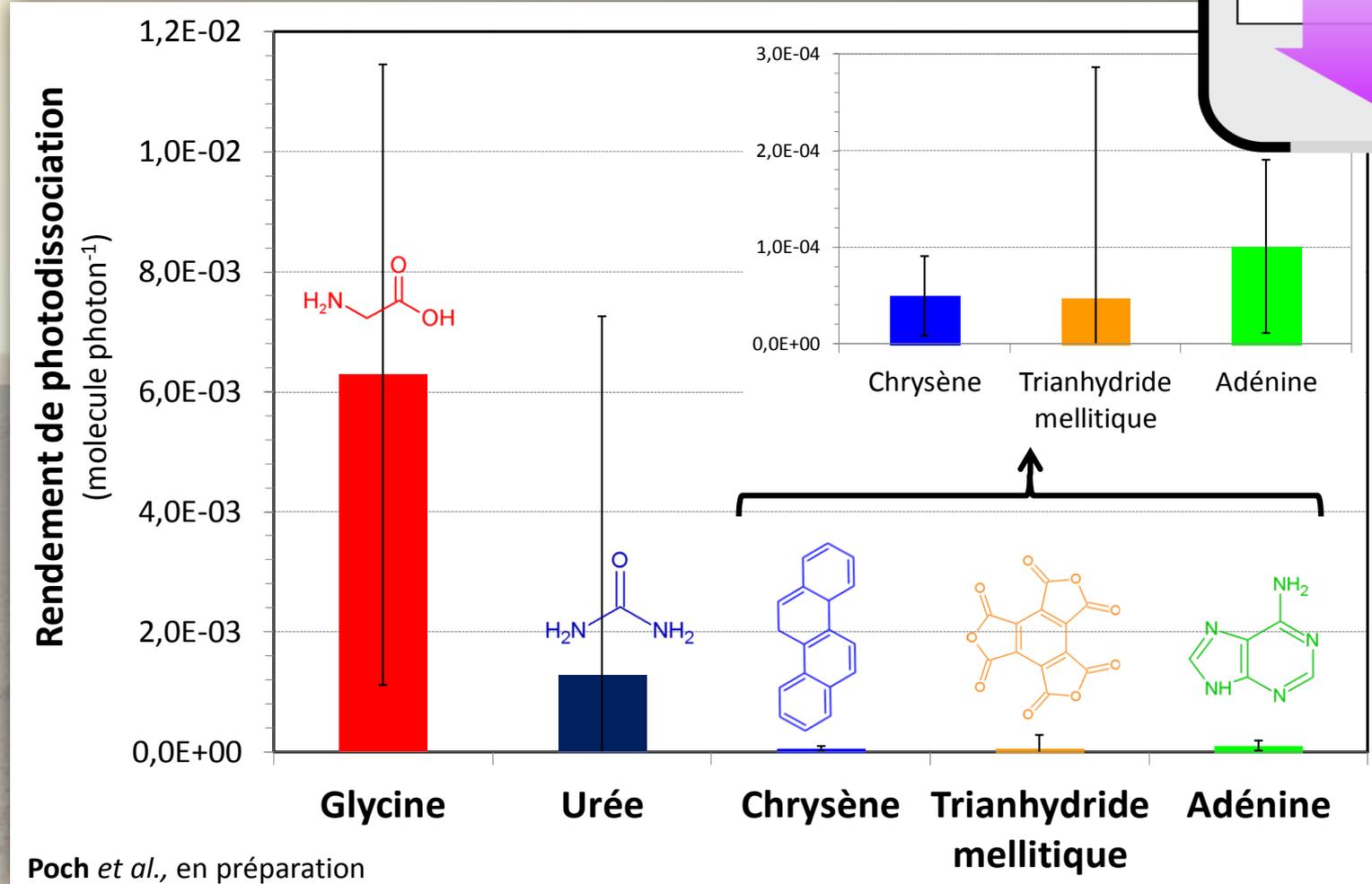
indiquent le **potentiel chimique de résistance** de chaque molécule au rayonnement UV, molécules isolées

### ➤ Grandeurs indépendantes du flux de photons :

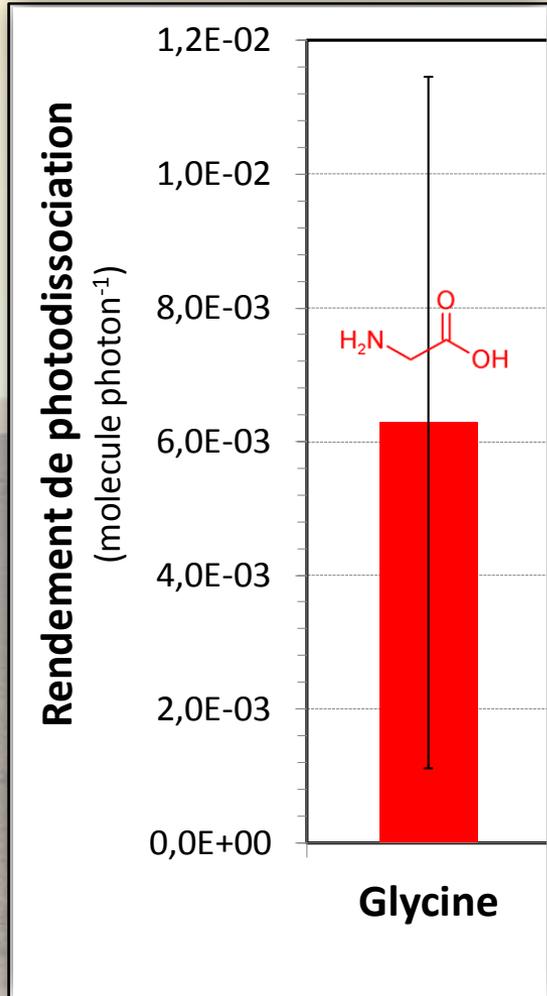
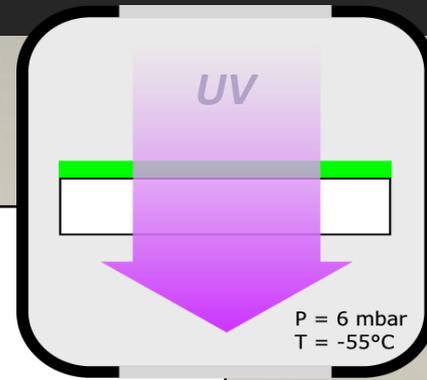
extrapolation du temps de vie des molécules **à l'échelle du globe martien**



# Rendements de photodissociation



⇒ Les structures aromatiques sont 10 à 100 fois plus résistantes à la surface de Mars



Ce travail :

**$6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$  molécule/photons**

via mesure de *l'abondance relative en glycine*

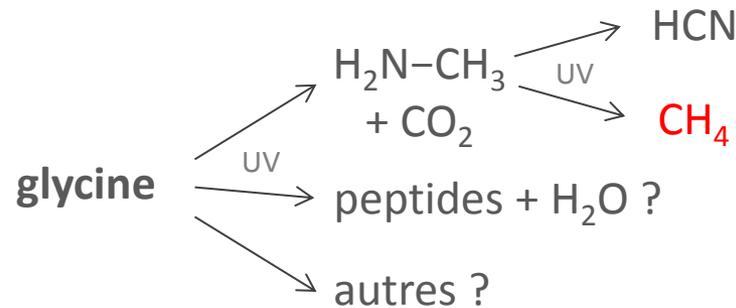
Stoker and Bullock (1997) :

**$1,46 \pm 1,00 \times 10^{-6}$  molécule/photons**

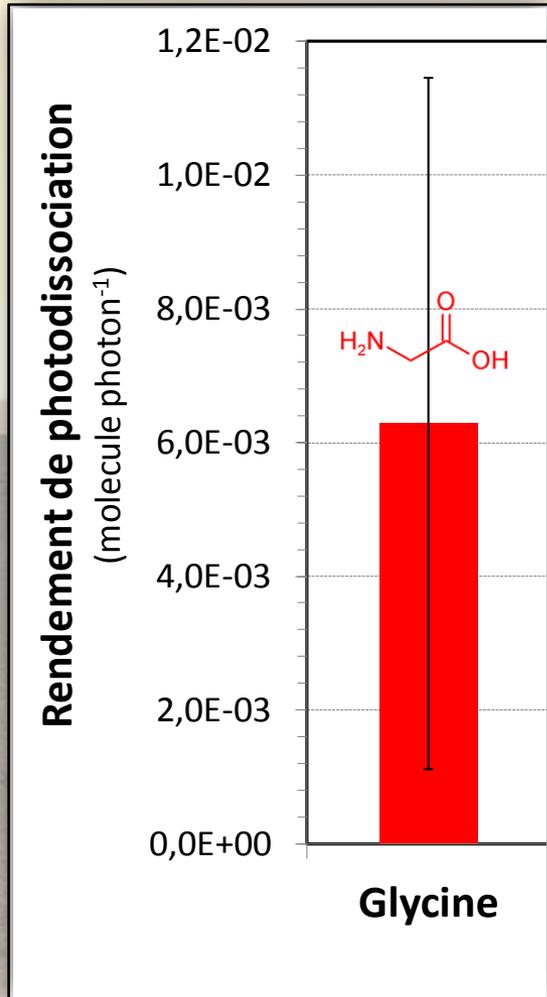
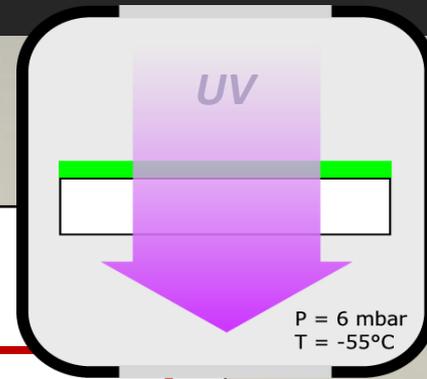
via mesure de *l'émission de méthane*



**Sous-estimation  
du rendement de  
photodissociation**



Ehrenfreund *et al.*, 2001; Johnson *et al.*, 2012



Ce travail :

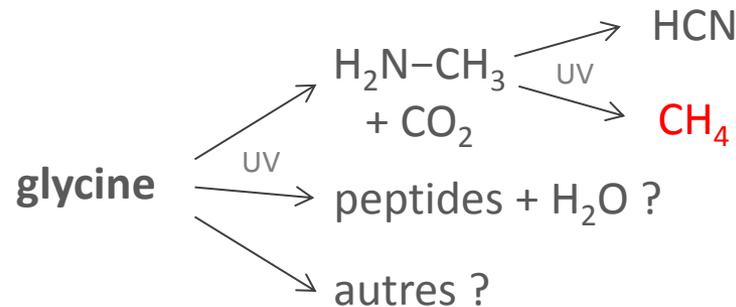
**$6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$  molécule/photons**  
via mesure de *l'abondance relative en glycine*

Stoker and Bullock (1997) :

**$1,46 \pm 1,00 \times 10^{-6}$  molécule/photons**  
via mesure de *l'émission de méthane*



**Sous-estimation  
du rendement de  
photodissociation**

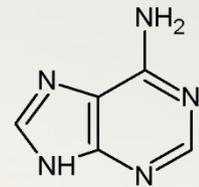
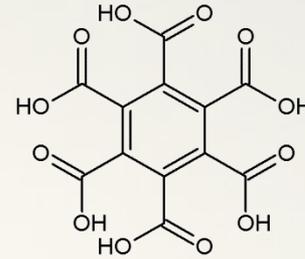
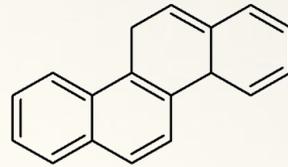
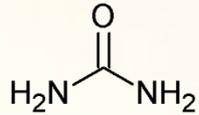
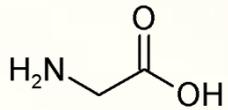


Ehrenfreund *et al.*, 2001; Johnson *et al.*, 2012

⇒ Détermination d'une nouvelle valeur du rendement de photodissociation pour la glycine

# Quels sont les produits d'évolution ?

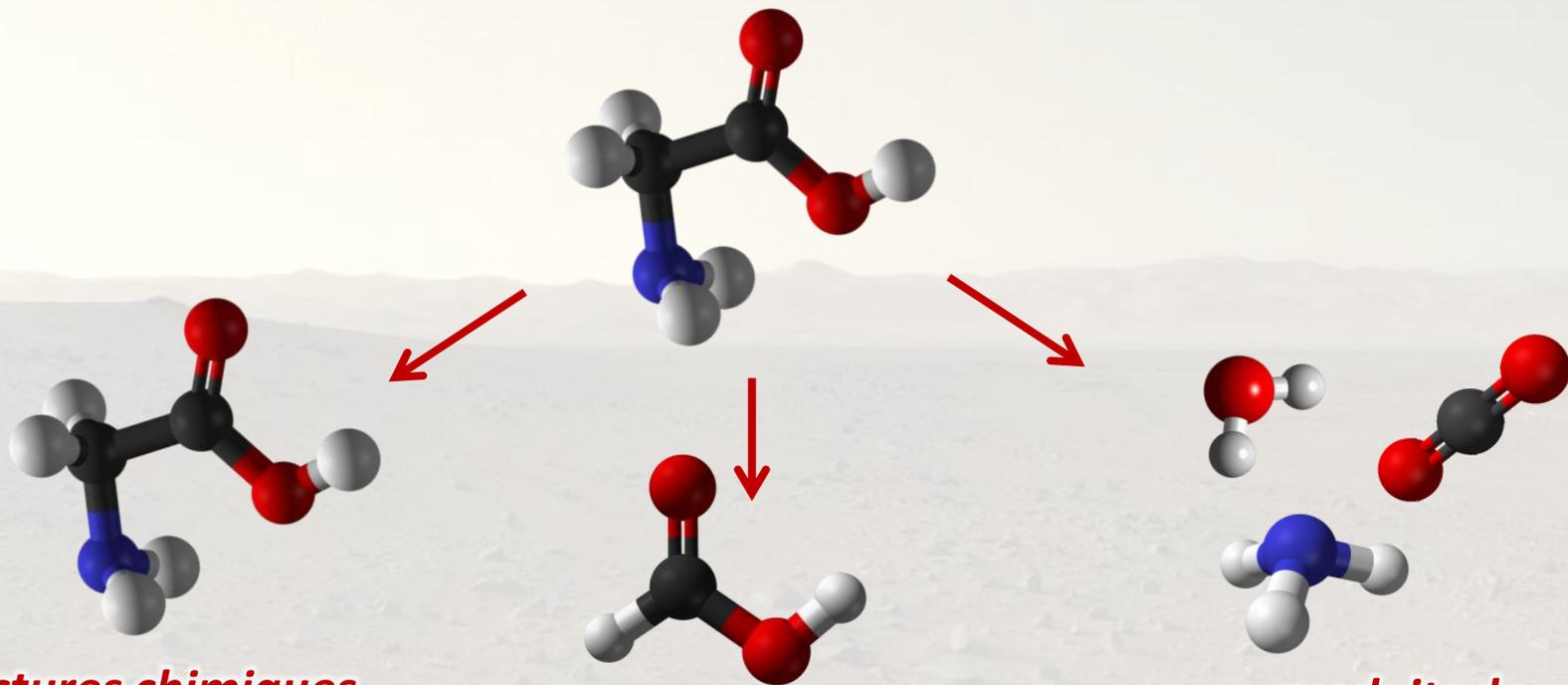
*En quels produits sont transformées ces molécules exposées aux UV de la surface de Mars ?*



# Quels sont les produits d'évolution ?

57

*En quels produits sont transformées ces molécules exposées aux UV de la surface de Mars ?*



*structures chimiques  
résistantes ?*

*produits de  
transformation ?*

*produits de  
décomposition ?*

# Quels sont les produits d'évolution ?

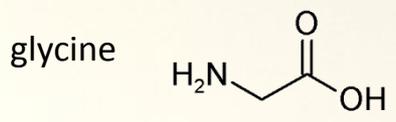
**molécule organique**



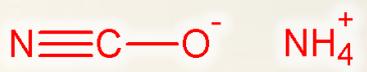
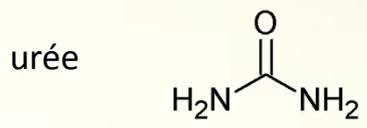
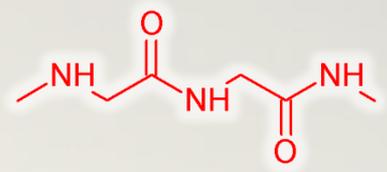
**fragmentation**

et / ou

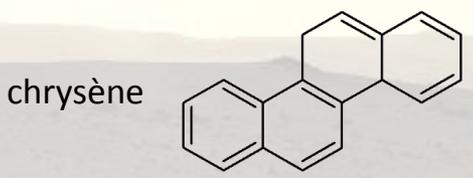
**polymérisation**



CO<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> HCN ? NH<sub>3</sub> ?

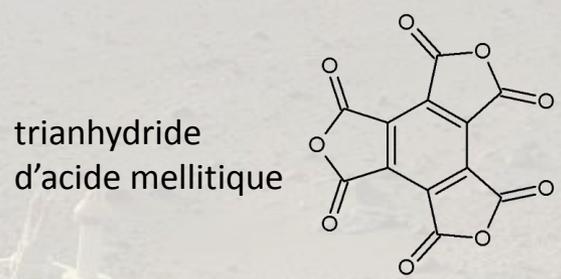


*à préciser*



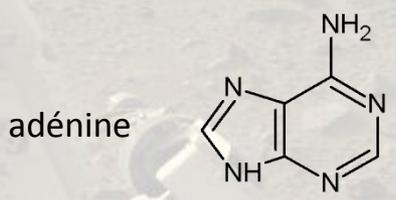
CH<sub>4</sub> C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ?

**non détectée**



CO ? CO<sub>2</sub> ?

**non détectée**



# Quels sont les produits d'évolution ?

molécule organique

UV

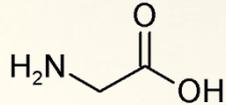
200-400 nm

fragmentation

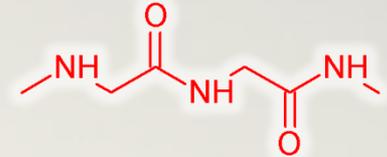
et / ou

polymérisation

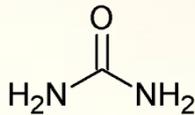
glycine



CO<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> HCN ? NH<sub>3</sub> ?



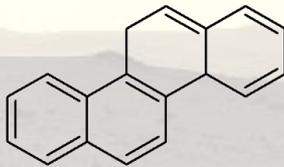
urée



$\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}^-$   $\text{NH}_4^+$

à préciser

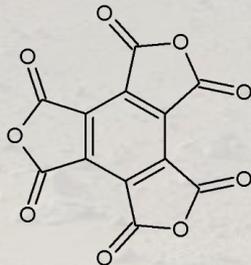
chrysène



CH<sub>4</sub> C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ?

non détectée

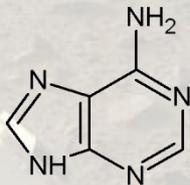
trianhydride  
d'acide mellitique



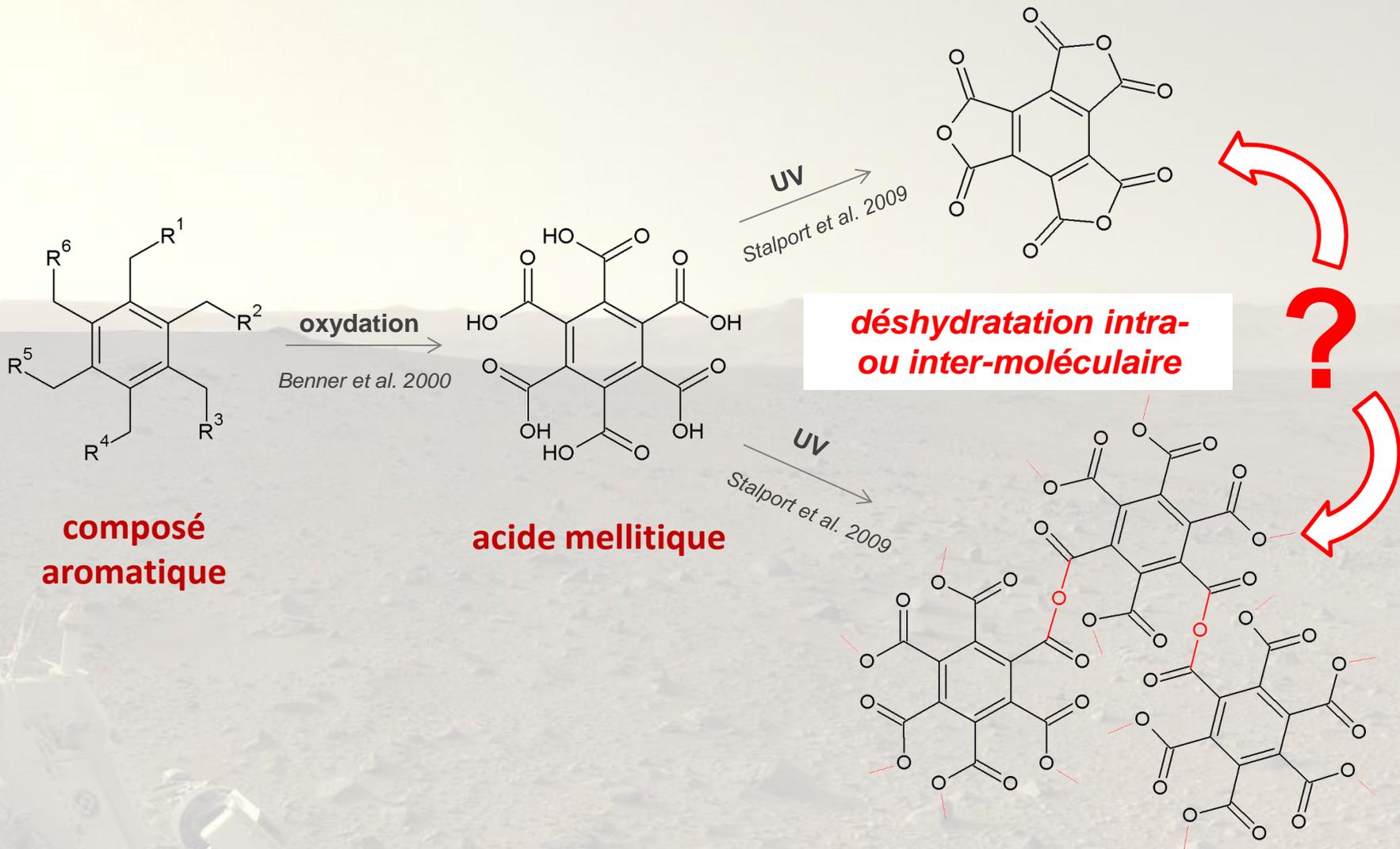
CO ? CO<sub>2</sub> ?

non détectée

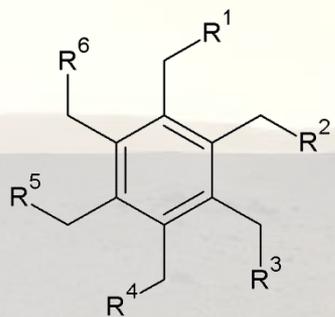
adénine



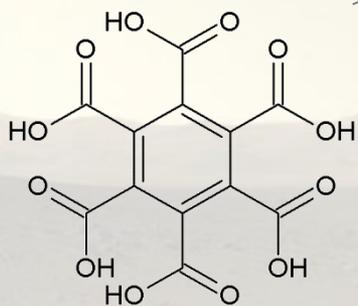
## Formation d'un **photoproduit résistant aux UV** par déshydratation de l'acide mellitique



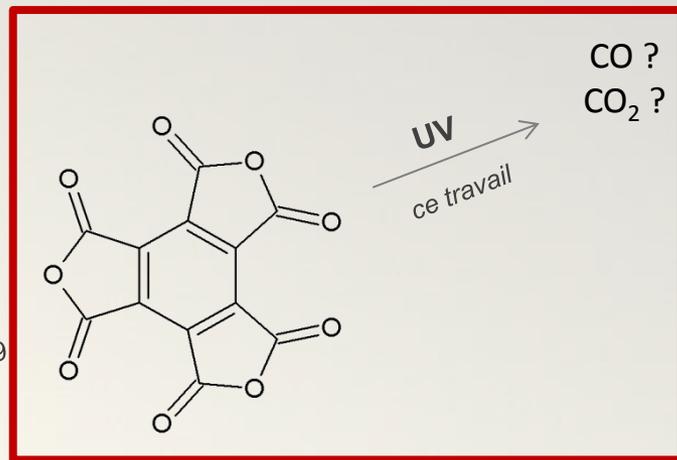
# Composés résistants aux UV de la surface de Mars



oxydation  
*Benner et al. 2000*

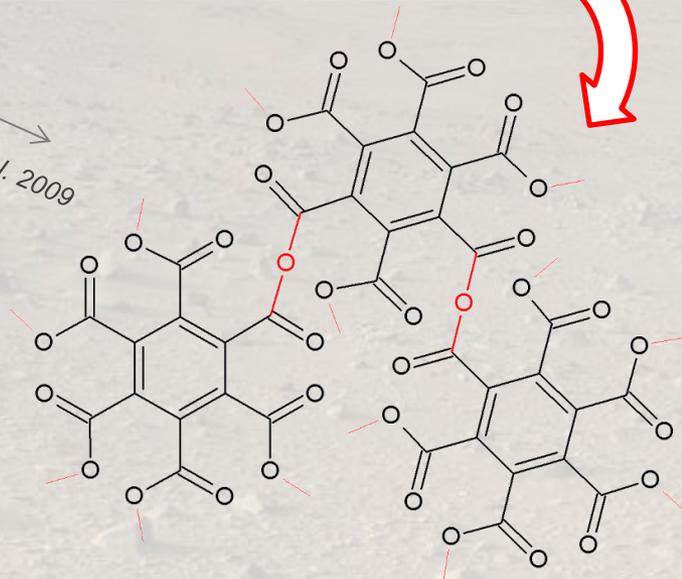


UV  
*Stalport et al. 2009*



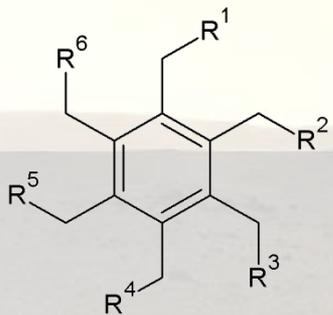
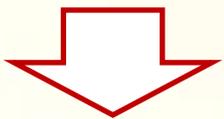
**déshydratation  
inter-moléculaire**

UV  
*Stalport et al. 2009*

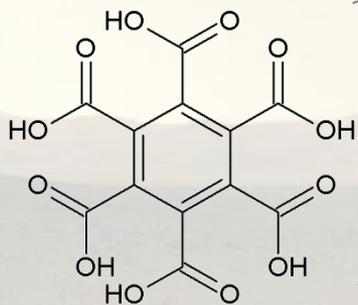


# Composés résistants aux UV de la surface de Mars

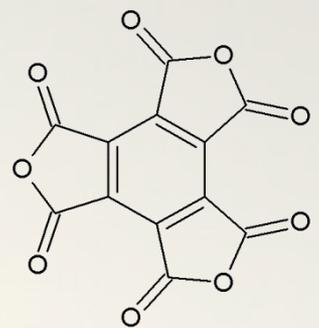
apports  
endogène/exogènes



oxydation  
*Benner et al. 2000*



UV  
*Stalport et al. 2009*

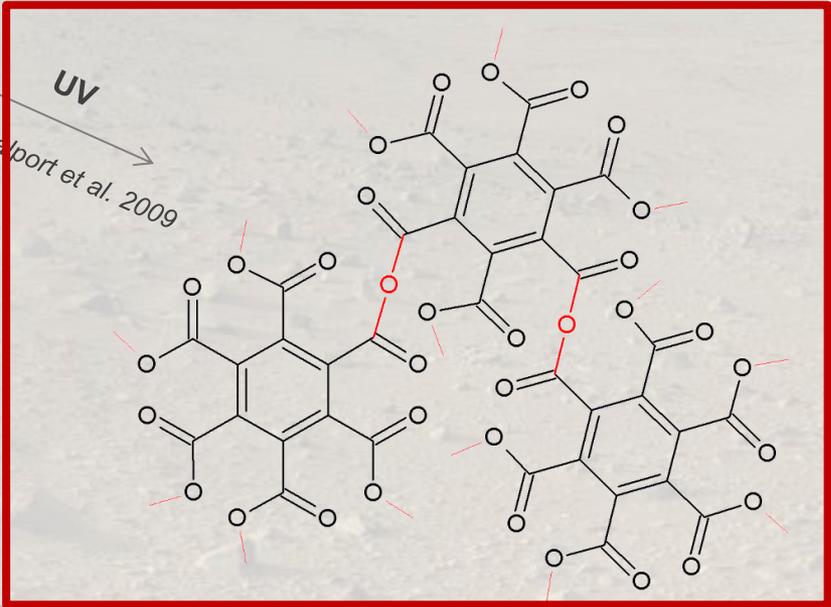


UV  
ce travail

CO ?  
CO<sub>2</sub> ?

**Produit photorésistant**

UV  
*Stalport et al. 2009*

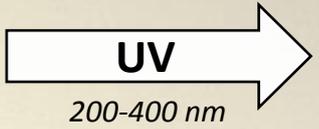


accumulation dans le sol martien ?



# Quels sont les produits d'évolution ?

**molécule organique**

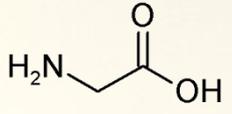


**fragmentation**

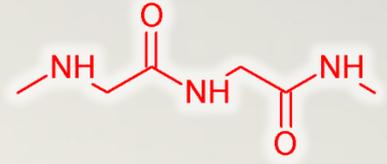
et / ou

**polymérisation**

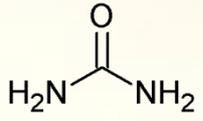
glycine



CO<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> HCN ? NH<sub>3</sub> ?



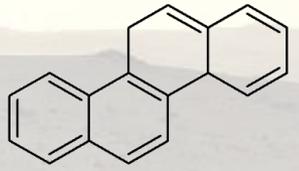
urée



$N\equiv C-O^-$   $NH_4^+$

*à préciser*

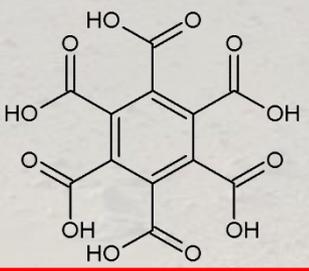
chrysène



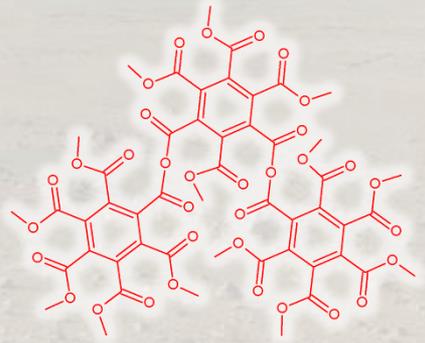
CH<sub>4</sub> C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ?

**non détectée**

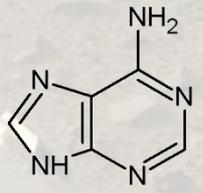
acide mellitique



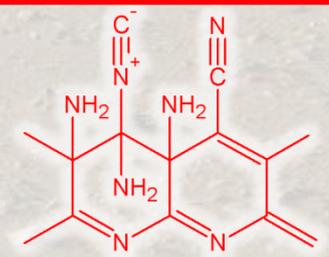
H<sub>2</sub>O CO ? CO<sub>2</sub> ?



adénine

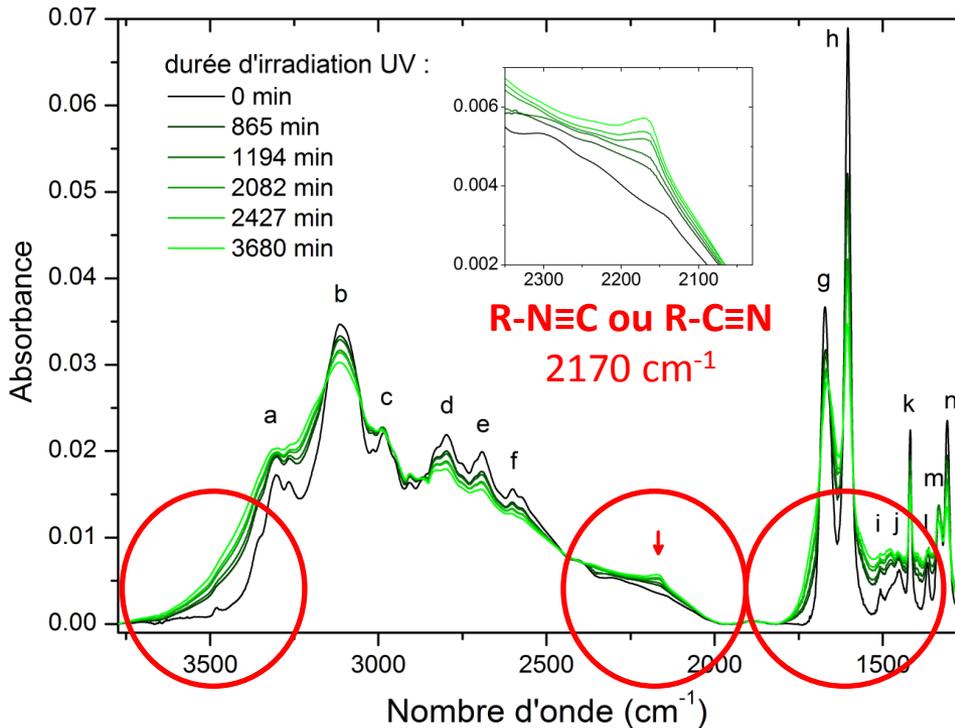


CH<sub>4</sub> HCN ? NH<sub>3</sub> ?



La production d'un **composé photorésistant** est également observée lors de l'**irradiation UV de l'adénine**

## Évolution de l'adénine via IRTF

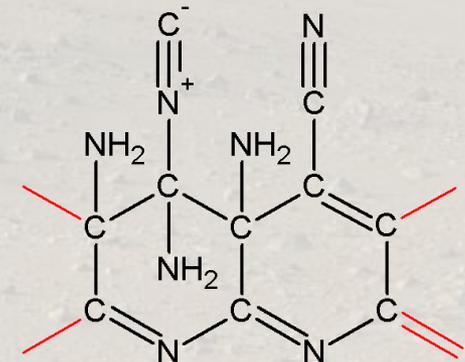
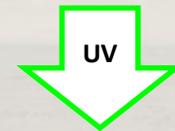


+ cinétique

+ données UV-Visible

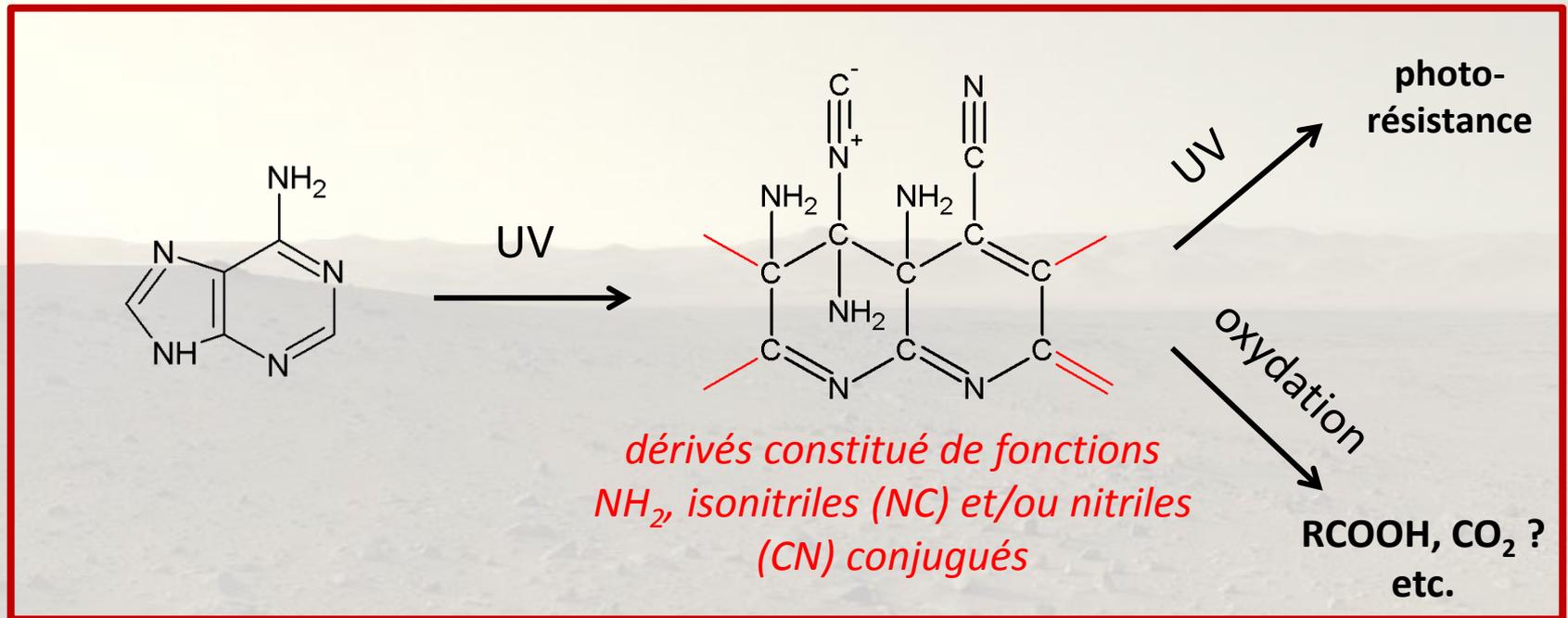


*adénine*



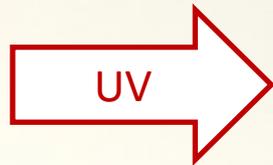
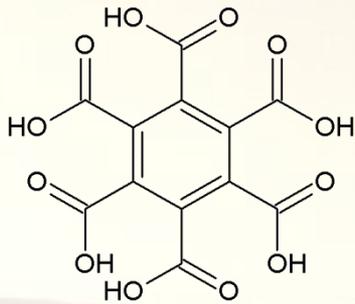
*macromolécule H,C,N*

La production d'un **composé photorésistant** est également observée lors de l'**irradiation UV de l'adénine**

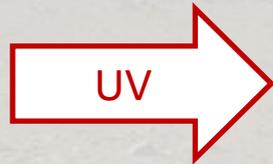
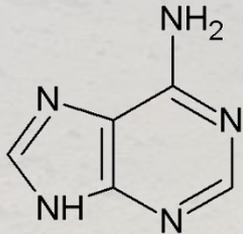


**macromolécule de C, N, H photorésistante**  
semblable aux polymères de HCN ou aux tholins de Titan ?

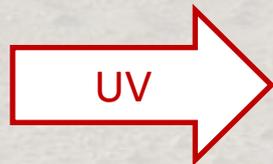
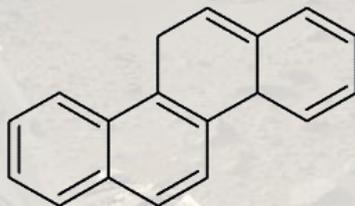
## Voies d'évolution chimique de **composés aromatiques** soumis au rayonnement **UV** sur Mars



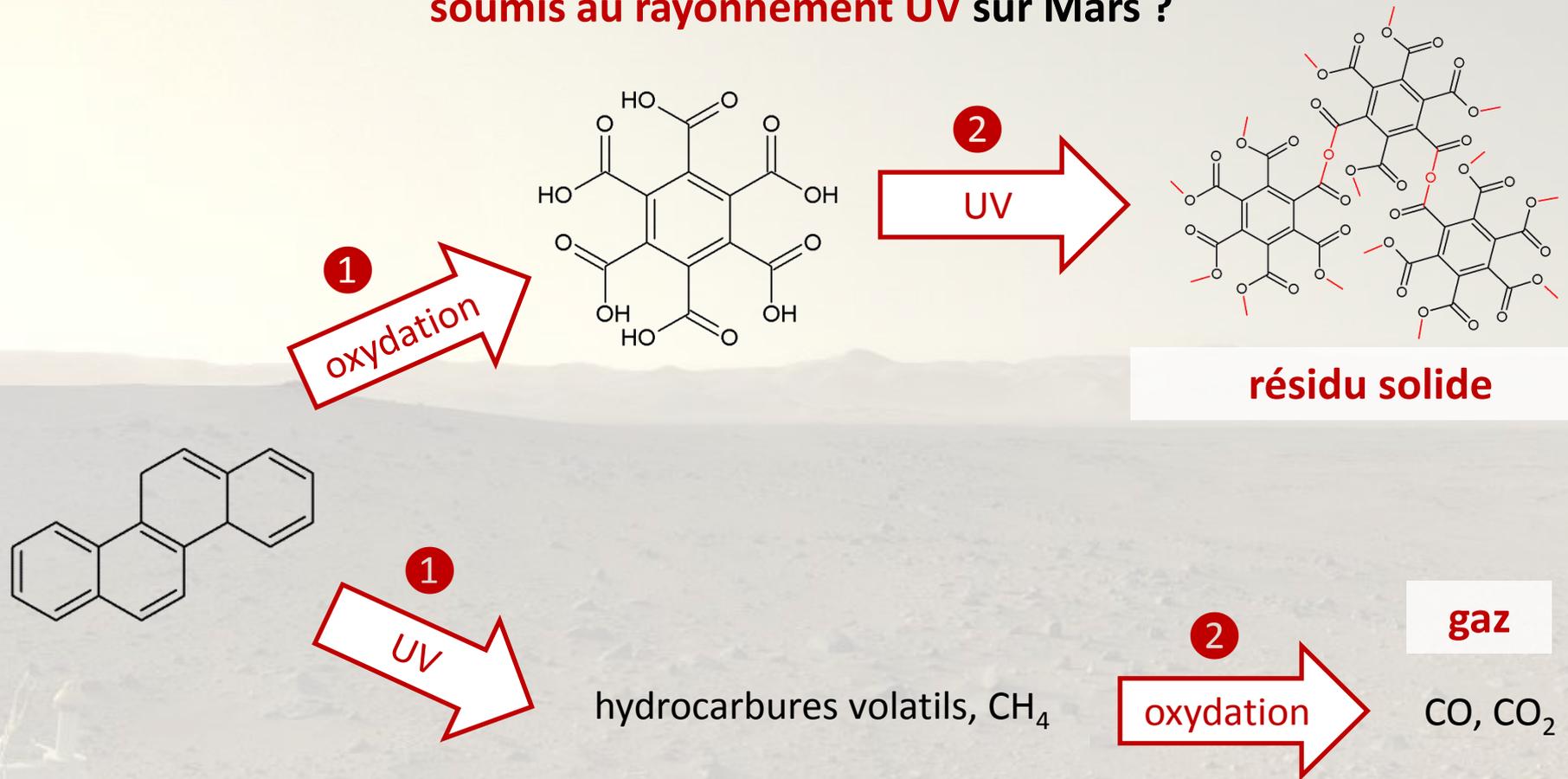
**Formation de composés  
macromoléculaires résistants aux UV**



**Photodécomposition en fragments  
volatiles (hydrocarbures, CH<sub>4</sub> ?)**



Voies d'évolution chimique des **hydrocarbures aromatiques** soumis au rayonnement **UV** sur Mars ?



**importance de l'ordre d'enchaînement des processus d'altération ?**

# Bilan des évolutions qualitatives

68

molécule organique

UV

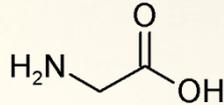
200-400 nm

fragmentation

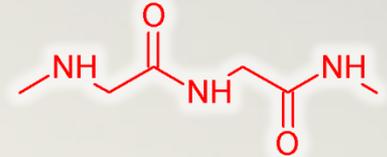
et / ou

polymérisation

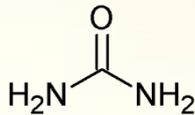
glycine



CO<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> HCN ? NH<sub>3</sub> ?



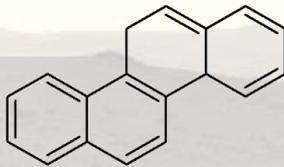
urée



$\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}^-$   $\text{NH}_4^+$

*à préciser*

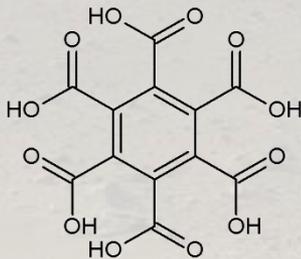
chrysène



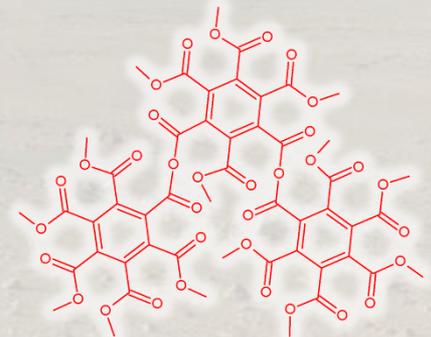
CH<sub>4</sub> C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ?

**non détectée**

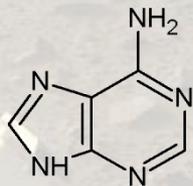
acide mellitique



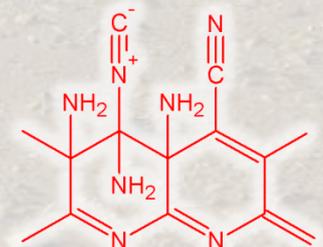
H<sub>2</sub>O CO ? CO<sub>2</sub> ?



adénine



CH<sub>4</sub> HCN ? NH<sub>3</sub> ?



# Bilan des évolutions qualitatives

molécule organique

UV

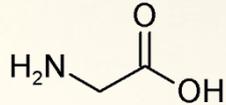
200-400 nm

fragmentation

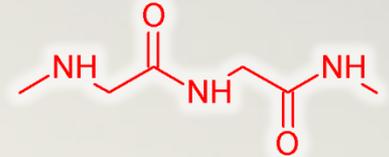
et / ou

polymérisation

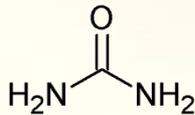
glycine



$\text{CO}_2$   $\text{CH}_4$   $\text{HCN ?}$   $\text{NH}_3 ?$



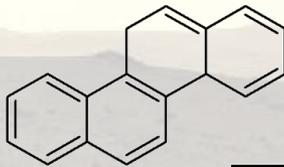
urée



$\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}^-$   $\text{NH}_4^+$

*à préciser*

chrysène

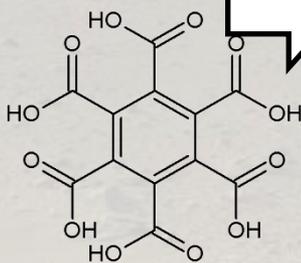


$\text{CH}_4$   $\text{C}_x\text{H}_y ?$

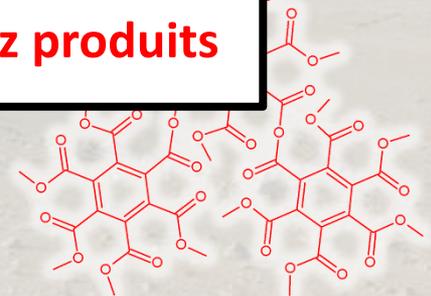
**non détectée**

**Besoin de préciser la nature des gaz produits**

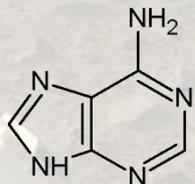
acide mellitique



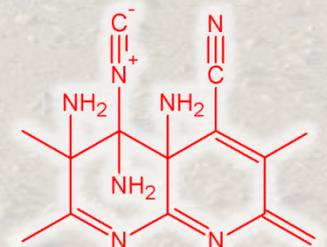
$\text{H}_2\text{O}$   $\text{CO ?}$   $\text{CO}_2 ?$



adénine

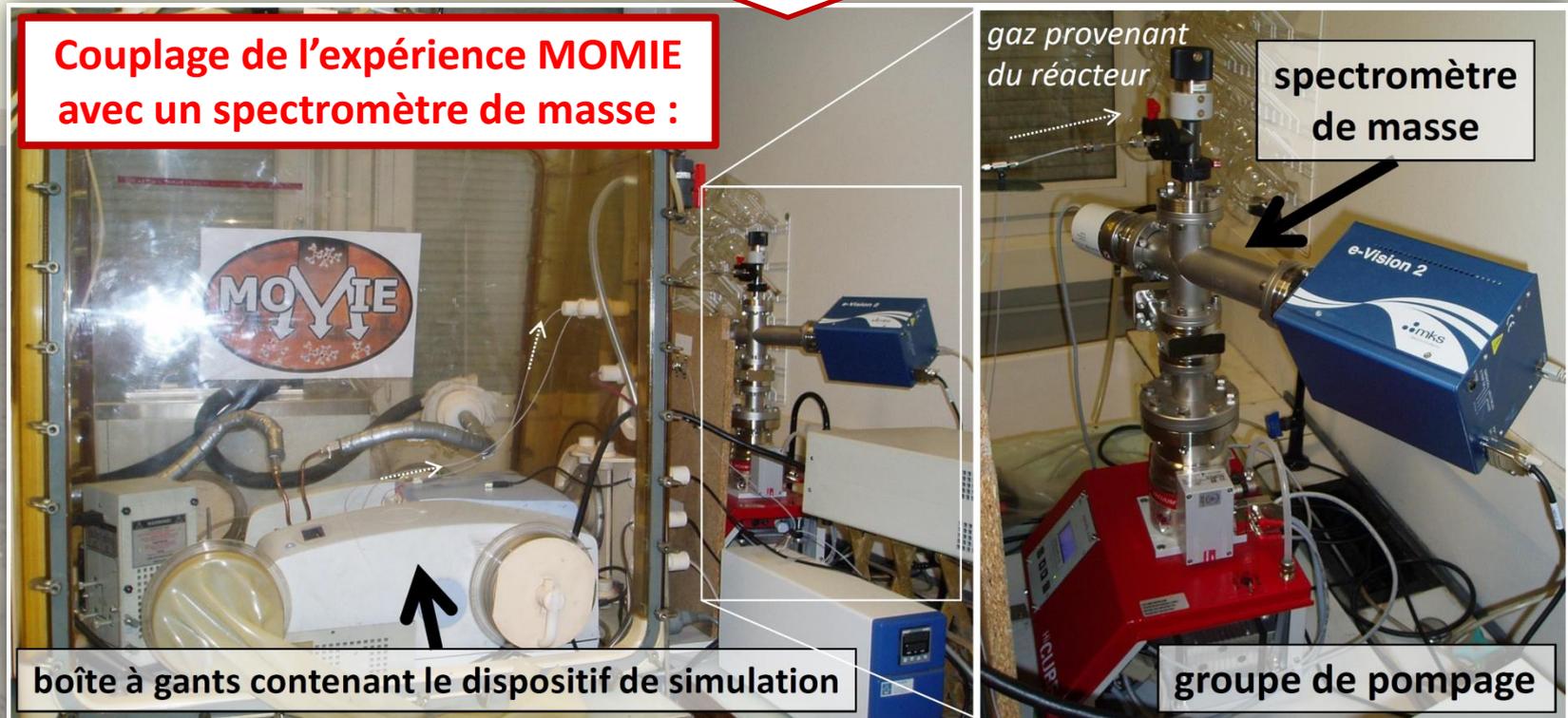


$\text{CH}_4$   $\text{HCN ?}$   $\text{NH}_3 ?$

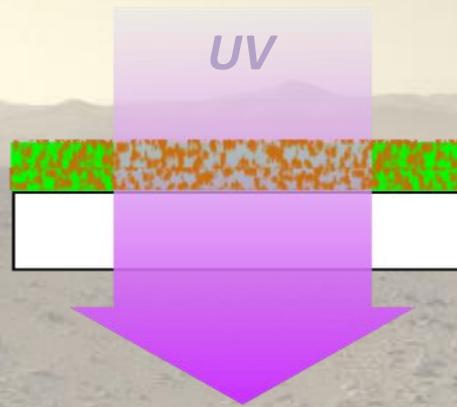


## Enjeux :

- Préciser les **schémas chimiques**, les **bilans de matière**
- Source de gaz dans l'**atmosphère de proche surface** de Mars ?

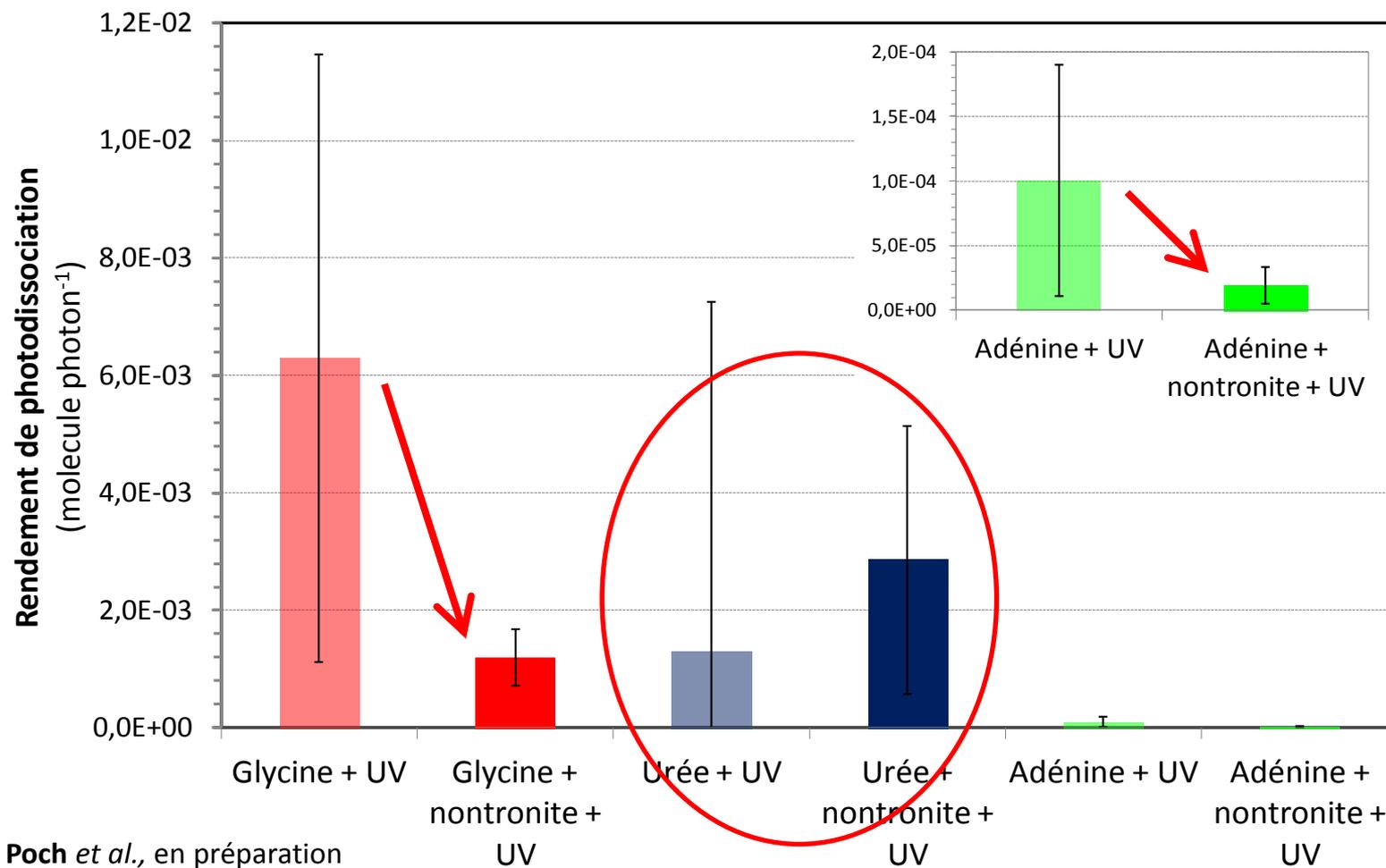


Quel est l'effet de la nontronite sur l'évolution des molécules organiques ?



- ⇒ **protection** des molécules ?
- ⇒ ou **catalyse** des processus de dégradation ?
- ⇒ **nouveaux produits** ?

## Comparaison des rendements sans / avec nontronite



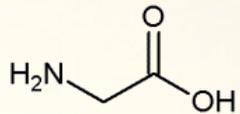
⇒ Effets de la nontronite : photoprotection pour la glycine et l'adénine, catalyse la décomposition de l'urée ?

## Nouveau(x) produit(s) détectés en présence de nontronite ?

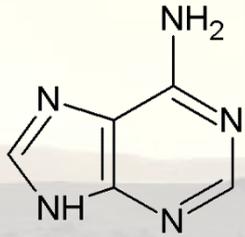
	NON	PEUT-ÊTRE	OUI
Glycine	IRTF, CPG-SM		
Adénine	IRTF	CPG-SM	
Urée		CPG-SM	IRTF



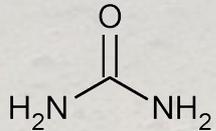
- interaction  $\text{OCN}^-$  ou  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$  avec  $\text{Fe}^{3+}$  ou nontronite
- pas de  $\text{NH}_4^+$  détecté



nontronite + UV



nontronite + UV

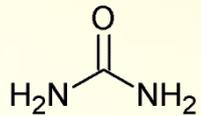
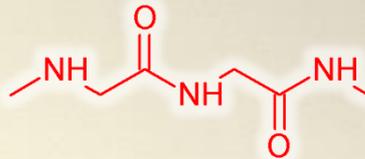
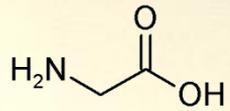


nontronite + UV

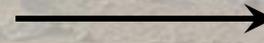
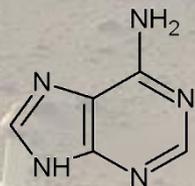
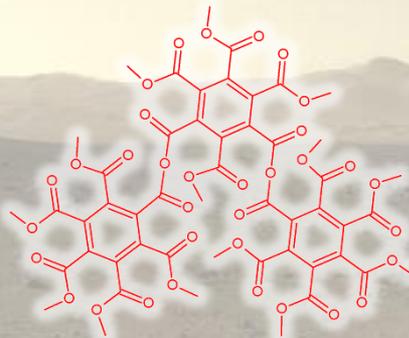
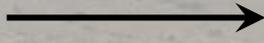
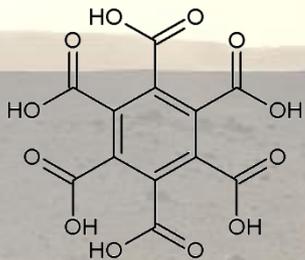
**Effet photoprotecteur de la nontronite**

**Possible effet accélérateur de la dégradation causé par la nontronite**

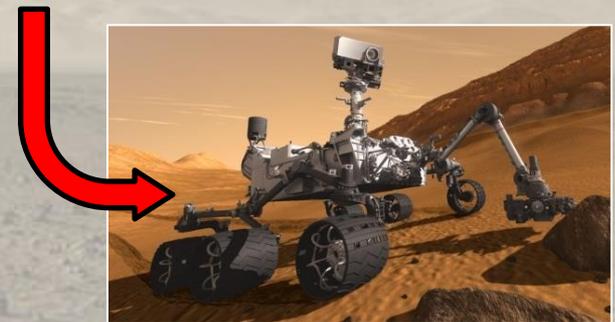
**Protection sélective des molécules organiques par la nontronite sur Mars ?**



UV (190-400 nm)



**Evolution chimique sur Mars,  
molécules cibles à rechercher**



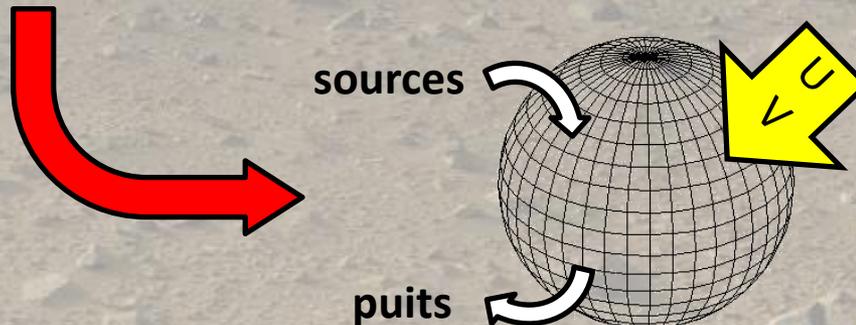
## Temps de demi-vie extrapolés sur Mars et rendements de photodissociation :

➤ molécule pure + UV :

➤ molécule + nontronite + UV :

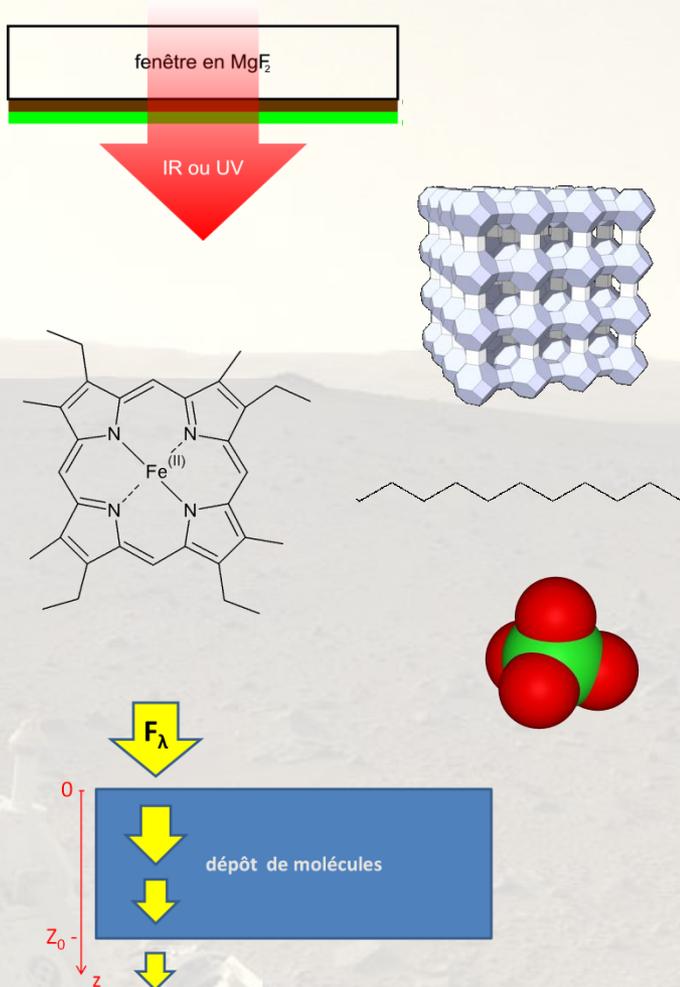
molécule	$t_{1/2}$ sur Mars (h)	rendements (molécule/photon)	rendements (molécule/photon)
glycine	$310 \pm 230$	$6,3 \pm 5,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \pm 0,5 \times 10^{-3}$
urée	$320 \pm 250$	$< 7,3 \times 10^{-3}$	$3,0 \pm 2,3 \times 10^{-3}$
adénine	$380 \pm 290$	$1,0 \pm 0,9 \times 10^{-4}$	$2,0 \pm 1,4 \times 10^{-5}$
chrysène	$1280 \pm 990$	$4,9 \pm 4,1 \times 10^{-5}$	N.D.

**pas d'effet catalytique observé sur la dégradation de la glycine et de l'adénine en présence de l'argile nontronite**



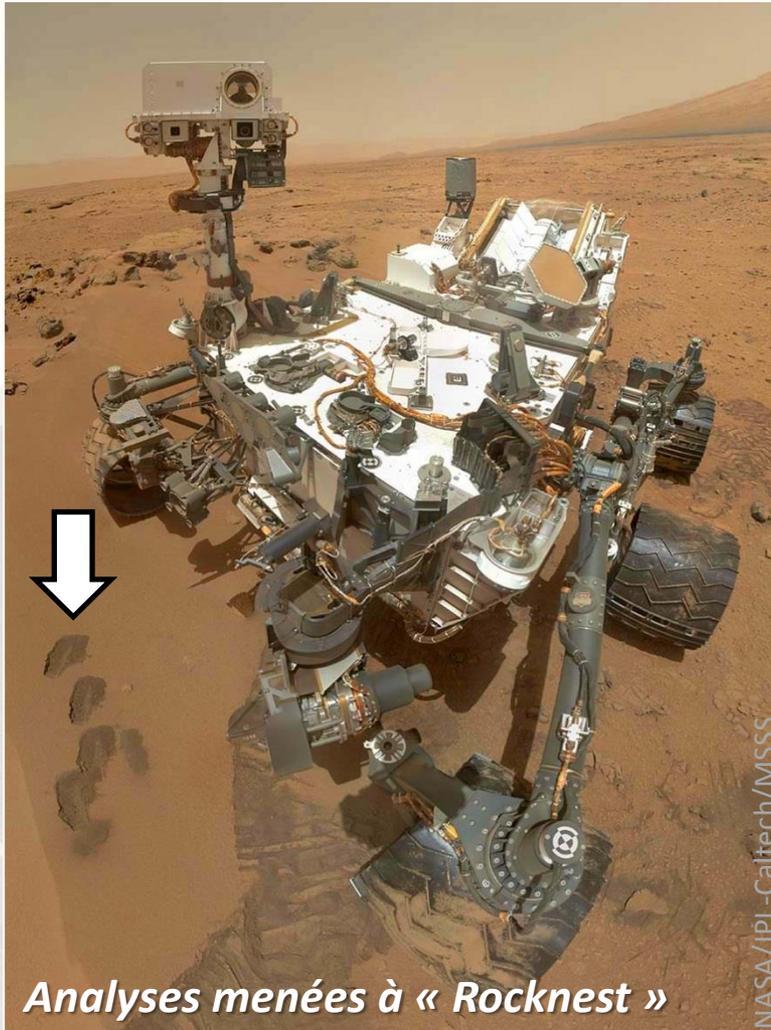
⇒ données d'entrée pour la modélisation globale de l'évolution de la matière organique sur Mars

## Perspectives expérimentales : quelles expériences mener ?



- Préciser **l'effet de la nontronite** : pourquoi un effet protecteur ? protection sélective ?
- Nouveaux **couples molécule+minéral** : urée+montmorillonite, urée+zéolithe, sulfates etc.
- Etudier d'**autres cibles organiques** : hydrocarbures, acides gras, porphyrines.
- Influence des **perchlorates** ( $\text{ClO}_4^-$ ) sur l'évolution des molécules organiques sous irradiation UV ?
- Préciser la dépendance des **temps de vie en fonction de l'épaisseur** : simulations, modèle numérique.

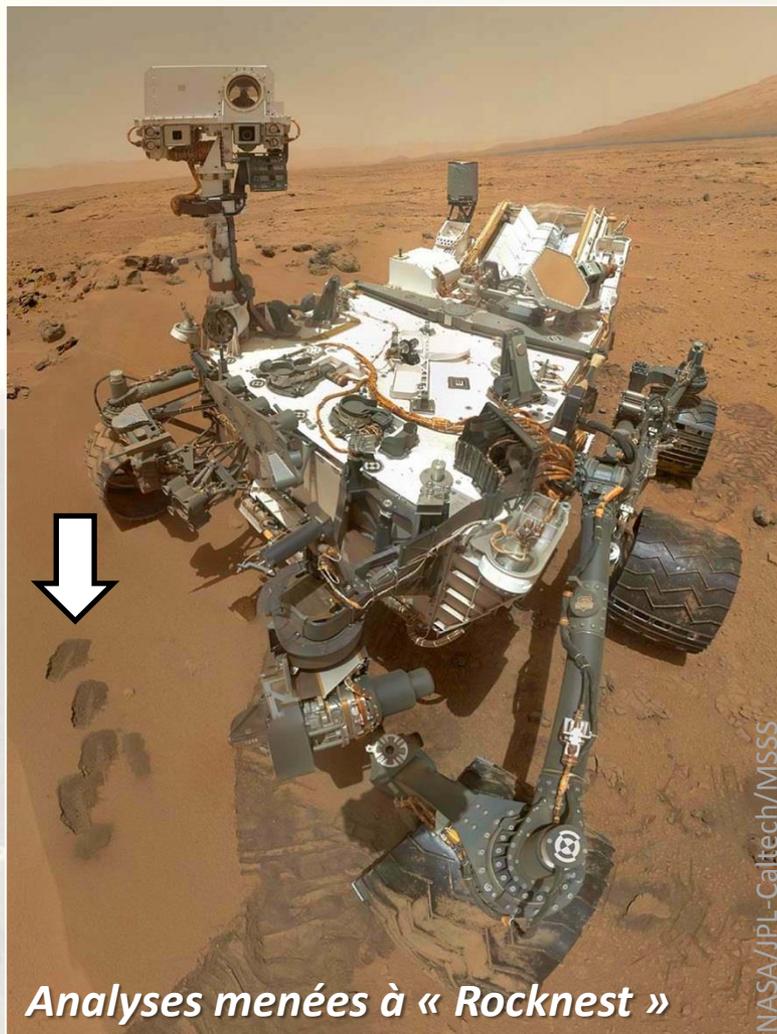
## Recherche de molécules organiques *in situ*



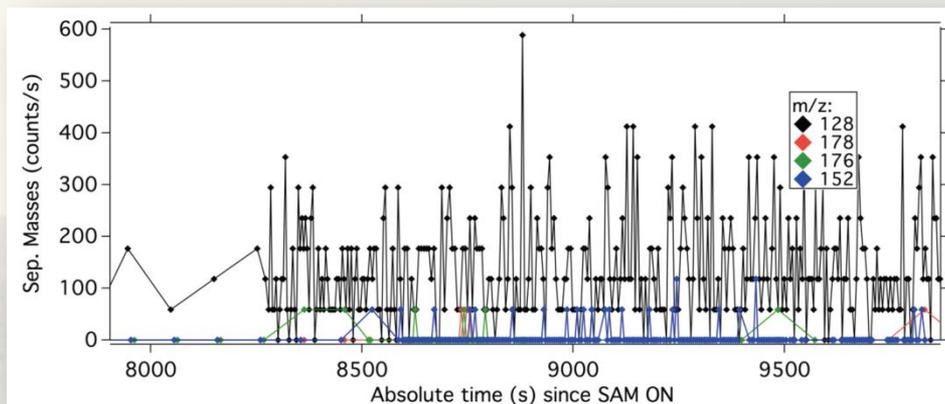
Résultats préliminaires de la recherche de molécules organiques sur Mars par Curiosity :

- La matière organique n'est pas abondante à Rocknest,
- **Non-détection d'hydrocarbures aromatiques polycycliques,**
- **Détection de HCN et C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N.**

## Recherche de molécules organiques *in situ*

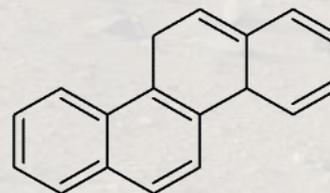


➤ Non-détection d'hydrocarbures aromatiques polycycliques

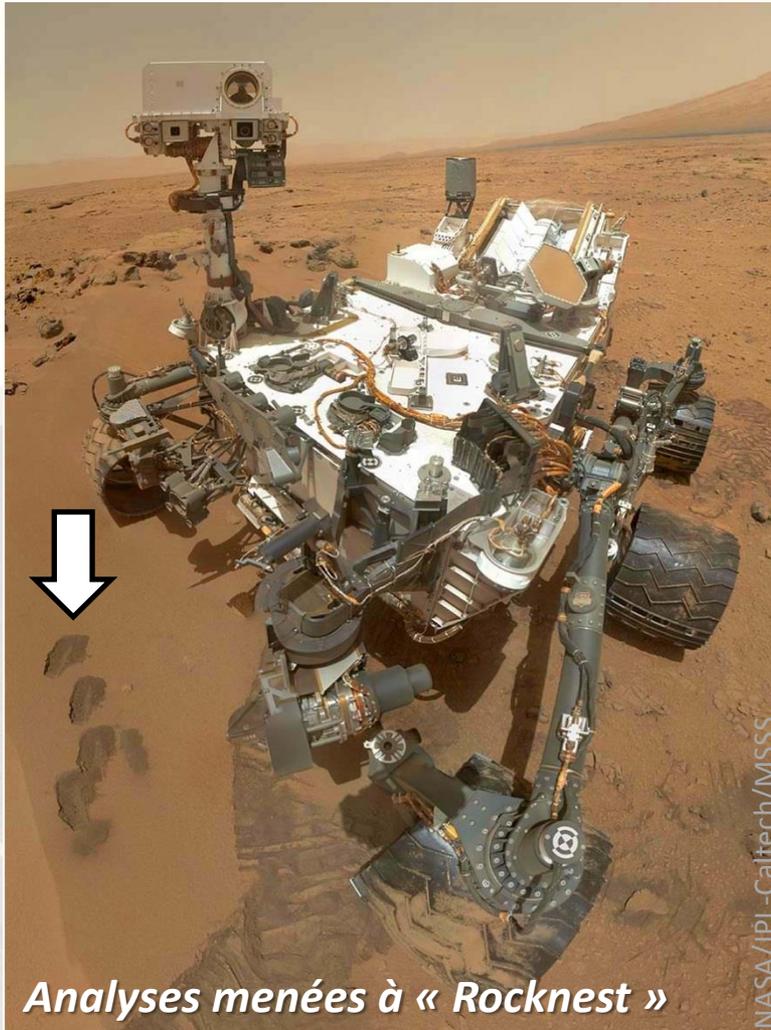


Cabane *et al.*, 2013

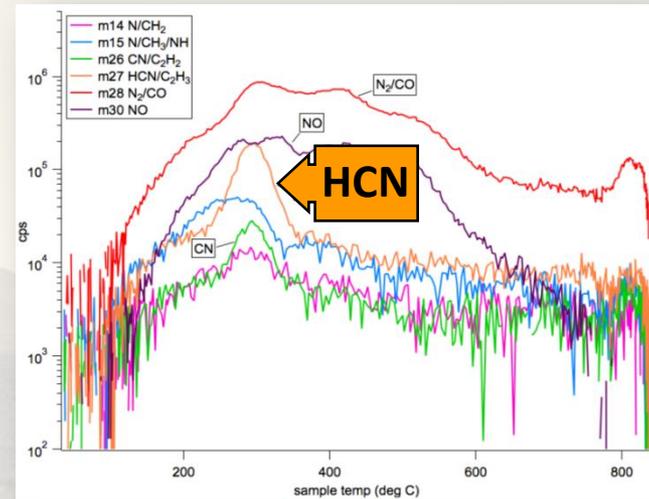
➤ Ce travail :



## Recherche de molécules organiques *in situ*



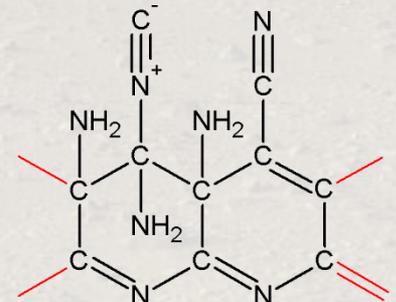
### ➤ Détection de HCN et $C_2H_3N$



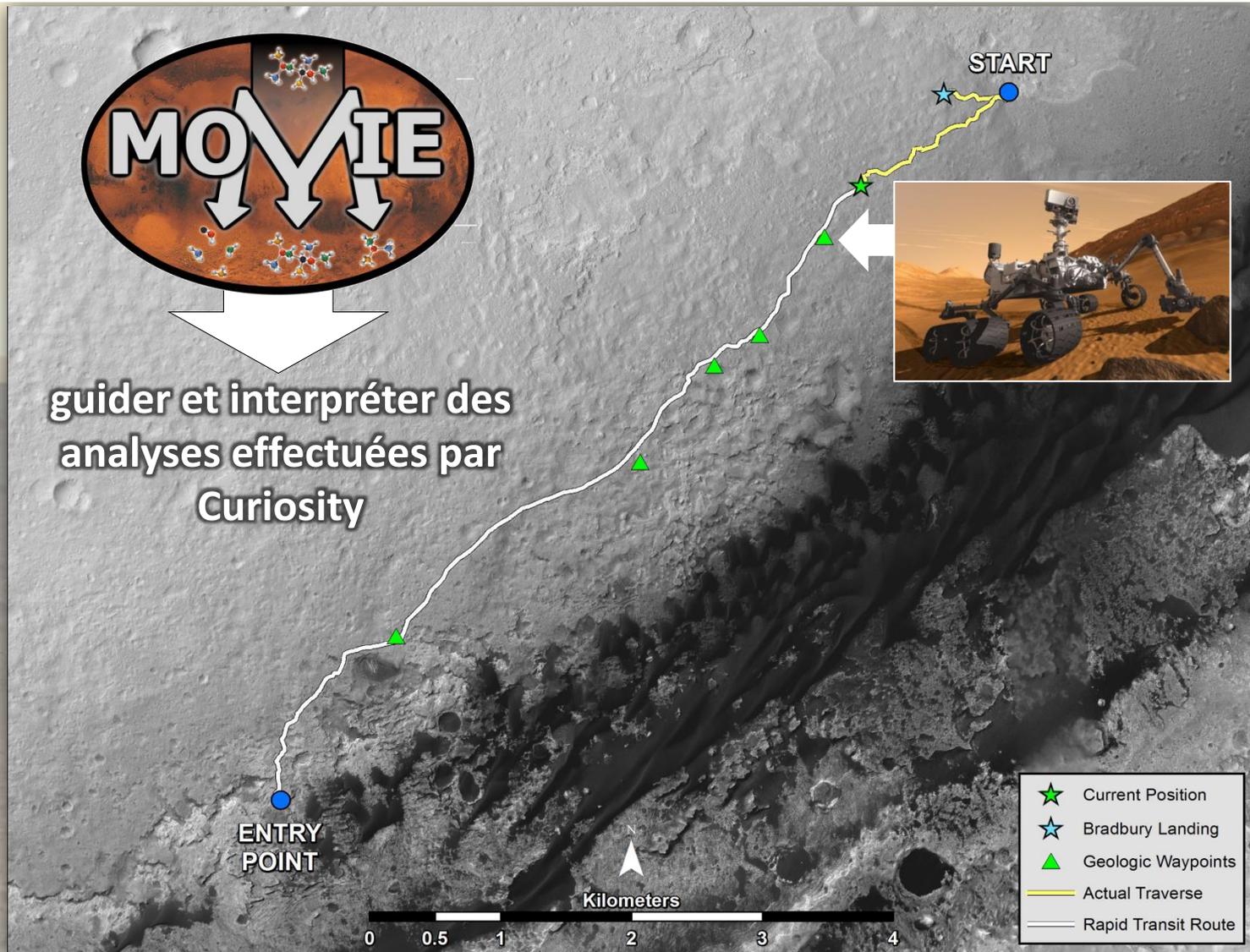
Stern *et al.*, 2013

### ➤ Ce travail :

Capacité de résistance à l'irradiance UV de macromolécules de C,H,N



## La recherche de molécules organiques sur Mars continue !



**La recherche de molécules organiques sur Mars continue !**



⇒ Curiosity explorera dans les prochains mois des **affleurements de nontronite**

Terrains à la base du Mont Sharp (*Aeolis Mons*)

NASA/JPL/MSSS/Ronald pour UMSF