



HAL
open science

Recherche d'indices de vie sur Mars :détermination de signatures spécifiques de biominéraux et étude expérimentale de l'évolution de molécules organiques dans des conditions environnementales martiennes

Fabien Stalport

► **To cite this version:**

Fabien Stalport. Recherche d'indices de vie sur Mars :détermination de signatures spécifiques de biominéraux et étude expérimentale de l'évolution de molécules organiques dans des conditions environnementales martiennes. Autre. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2007. Français. NNT : . tel-00274870

HAL Id: tel-00274870

<https://theses.hal.science/tel-00274870>

Submitted on 21 Apr 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.

THÈSE

de doctorat de
L'UNIVERSITÉ PARIS DENIS DIDEROT (Paris 7)

École doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile de France

Présentée par

Fabien STALPORT

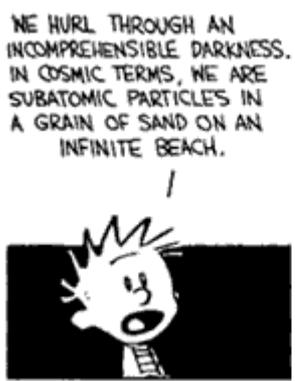
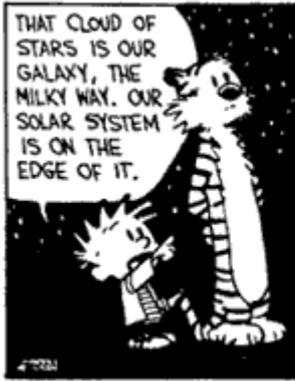
le vendredi 30 novembre 2007

SPÉCIALITÉ : Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement

**Recherche d'indices de vie sur Mars :
détermination de signatures spécifiques de biominéraux et
étude expérimentale de l'évolution de molécules organiques dans
des conditions environnementales martiennes**

Commission d'examen composée de :

| | | |
|-------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Michel DELAMAR | Professeur, Univ. Paris 7 | Président |
| Max BERNSTEIN | Directeur de recherche, NASA | Rapporteur |
| François POULET | Astronome-Adjoint, IAS | Rapporteur |
| Sylvestre MAURICE | Astronome, CESR | Examineur |
| Cyril SZOPA | Maître de conférences, Univ. Paris 6 | Codirecteur de thèse |
| Patrice COLL | Maître de conférences, Univ. Paris 7 | Directeur de thèse |
| Alain PERSON | Maître de conférences, Univ. Paris 6 | Invité |
| Francis ROCARD | Astrophysicien, CNES | Invité |



REMERCIEMENTS :



Figure 0 : Signe du destin ? Source : Image de la collection « les Crados », sorti dans les cours de récréation de primaire en 1989, que j'ai âprement gagné lors d'un duel d'images épique, pleins de rebondissements et de suspenses.

Un jour de classe préparatoire, ma maîtresse d'école me mis entre mes petites mains un livre sur les espèces fossiles, telles que les dinosaures et les reptiles mammaliens. Certes je ne comprenais pas tous les mots, mais j'eus à l'instant une profonde fascination lorsque je découvris les représentations artistiques de ces « reptiles terribles » surdimensionnés. C'est alors que durant toutes mes années de collégien et de lycéen, je me mis à m'intéresser de plus en plus à ces espèces disparues, aux fossiles qu'elles avaient laissés, aux premiers organismes vivants et à l'origine de la vie sur Terre. Tout naturellement, j'ai donc entrepris de suivre à l'université des études de géologie traitant de l'histoire passée de la Terre. Durant mon année de maîtrise, je fis alors une rencontre impromptue et providentielle. Par une nuit étoilée, un grand homme grand (par la taille et par l'esprit) me mis une main sur l'épaule et me dit « tu vois ce point rouge, c'est Mars ». Il me raconta son histoire, certes brièvement, mais suffisamment pour titiller ma curiosité : cette planète aurait pu, dans un lointain passé, abriter des formes de vie. L'idée était alors d'en rechercher d'éventuelles traces, autrement dit rechercher des « fossiles martiens ». J'ai donc accompagné cet homme en DEA, puis en thèse, autant d'années durant lesquelles j'ai pris un immense plaisir à apprendre et à travailler à ces côtés.

A cet homme, Patrice Coll, j'adresse un très grand merci. Tout d'abord, merci de m'avoir proposé ce sujet, hautement stimulant, que je me suis entièrement approprié. Merci pour sa confiance et la marge de liberté énorme qu'il m'a laissé. Merci également pour sa patience que j'ai (parfois ?) mise à rude épreuve. Et enfin merci pour ces nombreuses qualités humaines (et sportives), merci à une personne que je considère comme mon père spirituel.

J'adresse également un autre très grand merci à une autre personne que j'estime énormément, qui m'a épaulé durant ces années et que je considère comme un ami : Cyril Szopa. J'ai également pris beaucoup de plaisir à travailler et à apprendre à ses côtés et je le remercie pour son infime patience, son apport et son soutien tant professionnel que personnel.

Merci aux membres du jury, Max Bernstein, François Poulet, Sylvestre Maurice, Michel Delamar, Francis Rocard et Alain Person pour avoir accepté de lire ce manuscrit afin d'en juger les qualités et les défauts malgré les délais un peu courts qui leur furent accordés.

A ce même Alain Person, j'adresse tous mes remerciements pour sa disponibilité. Il m'a beaucoup appris, toujours de la manière la plus intéressante et la plus compréhensible possible. Mille mercis à Marie Joséphe Vaulay et Patrick Ausset qui m'ont énormément aidé pour les différentes analyses de mes échantillons. Merci également à Michel Cabane qui fut l'un de mes premiers « chefs » en DEA et qui a toujours gardé un œil attentif sur l'avancement de mes travaux.

Toutes ces années de thèse n'auraient pas été aussi agréables sans la bonne ambiance et la bonne humeur quotidiennes du GPCOS instaurées, que dis-je, imposées par tous ses membres, qui rendent le travail plus facile et convivial. Ils m'ont, chacun leur tour et quand j'en avais besoin, apporté le petit coup de pouce qui fait avancer : merci à François Raulin, Yves Benilan, Nicolas Fray (même s'il me fait un peu peur), Marie-Claire Gazeau, Robert Sternberg (à qui je dois un resto), Murielle Jérôme, Hervé Cottin, Antoine Jolly, Eric Hébrard (que j'ai un tout petit peu enquié pour des questions administratives), Yuan Yong Guan, Frédérique Macari, Marc David, Caroline Freissinet (qui m'a beaucoup trop enquié), Franck Mettetal, Loïc Soldani, Claire Romanzin, Thomas Ferradaz et un ancien GPCOSien David Coscia. D'une manière générale, je remercie les membres du LISA pour leur aide à petite comme à grande échelle, et tout particulièrement Aline Gratien (qui m'a très souvent rendu service). Merci également au CEREVE pour avoir fourni durant toutes ses années des chercheurs-joueurs de football de qualité à affronter durant nos matchs d'anthologie LISA-CEREVE.

Tous mes remerciements vont aussi à mes parents et à ma sœur qui ont toujours soutenus mes choix universitaires, qui se sont montrés patients pour me voir quand j'étais complètement immergé dans mon travail et qui ont su me tirer vers le haut dans mes moments de doutes. Merci aussi à tous les membres de ma famille qui ont (quasi)tous assisté à ma soutenance et surtout qui ont organisé mon pot de thèse comme de vrais professionnels.

Je remercie l'ensemble de mes amis : Louis, Guillaume C., Guillaume « le toulousain », Thomas S., Thomas O., Thomas L., Kamel, Adrien et Paul qui ont régulièrement pris des nouvelles sur l'avancement de ma thèse et ont su parfaitement me faire penser à autre chose que le boulot quand le besoin s'en faisait ressentir. Merci également à ceux que j'aurais pu oublié (qu'ils se manifestent s'ils s'estiment lésés).

Pour terminer, je consacre ces dernières lignes pour remercier, comme il se doit, Carole qui a été à mes côtés durant toute la rédaction de ce manuscrit et la préparation de ma soutenance (sa présence a été importante) et qui, aujourd'hui encore, arrive à me supporter et à rester à mes côtés.

| | |
|--|----------|
| Préambule | 1 |
| Preamble | 3 |
| Chapitre 1 : Mars, un objet d'intérêt exobiologique ? | 5 |
| 1. Notion de zone habitable..... | 6 |
| 2. Comparaison Terre - Mars | 8 |
| 3. Conditions environnementales actuelles à la surface de Mars..... | 10 |
| 4. Un environnement passé favorable à la vie ?..... | 11 |
| 4.1. De l'eau liquide sur Mars | 12 |
| 4.1.1. Ecoulements fluviaux..... | 12 |
| 4.1.2. Dépôts sédimentaires | 14 |
| 4.1.3. Les restes d'un ancien océan | 16 |
| 4.1.4. Enregistrements minéralogiques..... | 17 |
| 4.1.5. Histoire de l'eau sur Mars | 19 |
| 4.2. Sources de matière organique..... | 21 |
| 4.3. Sources d'énergie..... | 22 |
| 5. L'hypothèse de la vie sur Mars..... | 24 |
| 5.1. La vie sur Mars aujourd'hui..... | 24 |
| 5.2. Indices d'une vie passée..... | 26 |
| 5.3. Du méthane sur Mars | 30 |
| 6. Conclusion relative à la présence de vie passée et/ou présente sur Mars | 33 |
| 7. Quels indices de vie rechercher sur Mars ? | 35 |
| 8. Sélection des indices de vie liés à ces travaux..... | 37 |
| 9. Bibliographie..... | 38 |

Chapitre 2 : Les biominéraux et la recherche d'activité biologique sur Mars... 47

| | | |
|--------|---|-----|
| 1. | Biominéralisation : principes et concepts des matériaux bioinorganiques | 51 |
| 1.1. | Définitions d'un biominéral et de la biominéralisation | 51 |
| 1.2. | Apparition et évolution de la biominéralisation..... | 52 |
| 1.3. | Les principaux groupes de biominéraux terrestres connus..... | 54 |
| 1.4. | Processus de biominéralisation | 57 |
| 1.4.1. | Minéralisation biologiquement contrôlée | 57 |
| 1.4.2. | Minéralisation biologiquement induite | 61 |
| 1.5. | Particularités des minéraux formés par des systèmes biologiques..... | 63 |
| 1.6. | Conclusions relatives à la recherche d'activité biologique sur Mars | 65 |
| 2. | Les minéraux présents ou susceptibles d'être présents sur Mars | 66 |
| 2.1. | Données in situ de la minéralogie à la surface de Mars | 67 |
| 2.2. | Cartographie minéralogique de la surface de Mars | 77 |
| 2.3. | Détermination de la minéralogie des météorites « martiennes » SNC.... | 86 |
| 2.4. | Minéralogie martienne | 93 |
| 2.5. | Inventaire des minéraux martiens d'intérêt exobiologique | 95 |
| 3. | Les carbonates : des références pertinentes pour cette étude ?..... | 96 |
| 3.1. | Le système des carbonates terrestres..... | 97 |
| 3.2. | La calcite | 100 |
| 3.2.1. | La calcite biogénique | 100 |
| 3.2.2. | La calcite abiotique | 101 |
| 3.2.3. | La calcite diagénétique | 102 |
| 3.3. | L'aragonite..... | 104 |
| 3.3.1. | L'aragonite biogénique..... | 104 |
| 3.3.2. | L'aragonite abiotique..... | 105 |
| 3.3.3. | L'aragonite diagénétique..... | 105 |
| 3.4. | Les carbonates sur Mars | 107 |
| 3.4.1. | Non formation des carbonates | 107 |
| 3.4.2. | Destruction des carbonates | 108 |
| 3.4.3. | Des carbonates sous la surface..... | 109 |
| 3.4.4. | Capacités analytiques des instruments de détection | 110 |
| 4. | Conclusions relatives aux carbonates sur Mars | 111 |
| 5. | Bibliographie..... | 112 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre 3 : Détermination d'une signature spécifique de biominéraux | 121 |
| 1. TG-ATD : Méthode discriminatoire de minéraux biogéniques et abiotiques | 122 |
| 2. Techniques analytiques et protocoles expérimentaux..... | 124 |
| 2.1. Analyses de résistance thermique par thermogravimétrie-analyse thermique différentielle..... | 124 |
| 2.1.1. Principe | 124 |
| 2.1.2. Thermogramme de type TG..... | 127 |
| 2.1.3. Thermogramme de type DTG | 129 |
| 2.1.4. Thermogramme de type ATD..... | 130 |
| 2.1.5. Calculs des valeurs moyennes | 131 |
| 2.1.6. Protocole analytique | 132 |
| 2.2. Analyse minéralogique par diffractométrie de rayons X..... | 133 |
| 2.2.1. Principe | 133 |
| 2.2.2. Protocole analytique | 134 |
| 2.3. Analyses de la composition chimique en MEAB..... | 135 |
| 2.3.1. Principe | 135 |
| 2.3.2. Protocole analytique | 136 |
| 2.4. Préparation des échantillons | 136 |
| 3. Propriétés physico-chimiques des calcites biogéniques contrôlées | 138 |
| 3.1. Présentation des échantillons..... | 138 |
| 3.2. Comparaison de la résistance thermique par TG-ATD..... | 140 |
| 3.2.1. Perte de masse par analyses TG..... | 140 |
| 3.2.2. Comparaison des pertes de masse par analyses TG | 143 |
| 3.2.3. Comparaison des points d'inflexion par analyses DTG..... | 147 |
| 3.2.4. Comparaison de l'absorption maximale d'énergie par ATD | 149 |
| 3.3. Détermination de la minéralogie par diffraction de rayons X | 152 |
| 3.3.1. Composition minéralogique des échantillons | 153 |
| 3.3.2. Cristallinité des échantillons..... | 157 |
| 3.4. Analyses de la morphologie et de la composition chimique en MEAB.. | 161 |
| 3.4.1. Morphologie | 161 |
| 3.4.2. Composition chimique..... | 163 |
| 4. Propriétés physico-chimiques des calcites biogéniques induites | 167 |
| 4.1. Présentation des échantillons..... | 167 |
| 4.2. Comparaison de la résistance thermique par ATD | 170 |
| 4.3. Analyses de la morphologie, de la minéralogie et de la composition chimique..... | 174 |
| 4.3.1. Morphologie | 174 |
| 4.3.2. Composition minéralogique et chimique des échantillons..... | 175 |
| 4.3.3. Cristallinité des échantillons..... | 177 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5. | Signature biologique de la calcite | 177 |
| 6. | Propriétés physico-chimiques des aragonites biogéniques | 180 |
| 6.1. | Présentation des échantillons | 180 |
| 6.2. | Comparaison de la résistance thermique par ATD-TG | 182 |
| 6.2.1. | Perte de masse par analyses TG..... | 182 |
| 6.2.2. | Comparaison de l'absorption maximale d'énergie par ATD | 184 |
| 6.3. | Détermination de la minéralogie par diffraction de rayons X | 186 |
| 6.3.1. | Composition minéralogique des échantillons | 186 |
| 6.3.2. | Cristallinité des échantillons..... | 189 |
| 6.4. | Analyses de la morphologie et de la composition chimique par MEAB | 191 |
| 6.4.1. | Morphologie | 191 |
| 6.4.2. | Composition chimique..... | 193 |
| 7. | Signature biologique des carbonates de calcium | 195 |
| 8. | Applications à Mars | 197 |
| 9. | Bibliographie..... | 201 |

Chapitre 4 : Etude de l'évolution de la matière organique dans des conditions environnementales martiennes..... 207

| | | |
|--------|---|-----|
| 1. | La recherche de la matière organique sur Mars..... | 209 |
| 2. | Identification des sources potentielles actuelles de molécules organiques | 216 |
| 2.1. | Sources exogènes sur Mars | 216 |
| 2.1.1. | Sources exogènes : flux de matière carbonée micrométéoritique..... | 216 |
| 2.1.2. | Sources exogènes : flux de matière carbonée météoritique | 219 |
| 2.2. | Sources endogènes sur Mars..... | 221 |
| 2.2.1. | Sources endogènes : synthèses atmosphériques abiotiques | 221 |
| 2.2.2. | Sources endogènes : synthèses biologiques | 222 |
| 3. | Inventaire des molécules organiques susceptibles d'être présentes sur Mars | 224 |
| 3.1. | Les molécules organiques exogènes..... | 224 |
| 3.1.1. | Les molécules organiques présentes dans les micrométéorites | 224 |
| 3.1.2. | Les molécules organiques dans les chondrites carbonées..... | 228 |
| 3.2. | Les molécules organiques endogènes | 233 |
| 3.2.1. | Les molécules organiques atmosphériques | 233 |
| 3.2.2. | Les molécules organiques biologiques | 234 |
| 3.3. | Les molécules organiques matures | 240 |
| 3.4. | Bilan des molécules organiques susceptibles d'être sur Mars..... | 245 |
| 4. | Conditions environnementales actuelles de la surface de Mars..... | 249 |
| 4.1. | Caractéristiques de l'atmosphère martienne | 249 |
| 4.1.1. | Composition chimique..... | 249 |
| 4.1.2. | Pression et température moyennes en surface..... | 252 |
| 4.2. | Caractéristiques du sol martien | 254 |
| 4.2.1. | Composition chimique et minéralogique | 254 |
| 4.2.2. | Réactivité du sol..... | 254 |
| 4.3. | Rayonnement électromagnétique et particulaire à la surface de Mars . | 256 |
| 4.3.1. | Spectre solaire incident à la surface de Mars | 256 |
| 4.3.2. | Bombardement de particules énergétiques..... | 258 |
| 4.4. | Bilan des facteurs potentiellement influents sur la matière organique .. | 260 |
| 5. | Historique de l'étude de la photostabilité de la matière organique sur Mars ... | 261 |
| 6. | Choix des molécules organiques cibles d'intérêt exobiologique..... | 274 |
| 7. | Bibliographie..... | 276 |

Chapitre 5 : Caractérisation de l'impact de l'irradiation UV sur la matière organique potentiellement présente à la surface de Mars avec l'expérience MOMIE 285

| | | |
|--------|--|-----|
| 1. | Présentation des molécules organiques sélectionnées..... | 286 |
| 2. | Description de la chambre de simulation de l'expérience M.O.M.I.E..... | 288 |
| 2.1. | La source d'irradiation | 291 |
| 2.2. | Le réacteur | 298 |
| 2.3. | Le système de pompage | 301 |
| 2.4. | Le circuit de refroidissement..... | 302 |
| 3. | Impact de l'irradiation UV sur la photostabilité de la matière organique | 304 |
| 3.1. | Protocole analytique | 304 |
| 3.2. | Photostabilité de la glycine | 306 |
| 3.3. | Photostabilité des acides carboxyliques | 314 |
| 3.3.1. | L'acide benzoïque..... | 314 |
| 3.3.2. | L'acide oxalique | 317 |
| 3.3.3. | L'acide phtalique | 319 |
| 3.3.4. | L'acétate d'ammonium..... | 321 |
| 3.3.5. | L'acide mélitique | 324 |
| 3.4. | Photostabilité du diploptène..... | 326 |
| 4. | Etude de l'évolution de la phase solide après une irradiation..... | 328 |
| 4.1. | Analyse élémentaire | 329 |
| 4.2. | Analyses par CPG/SM..... | 330 |
| 4.2.1. | Préparation des échantillons..... | 330 |
| 4.2.2. | Protocole d'analyse CPG/SM..... | 332 |
| 4.2.3. | Résultats des analyses | 333 |
| 4.3. | Analyses par IRTF | 335 |
| 4.3.1. | Elaboration d'un dépôt fin | 335 |
| 4.3.2. | Protocole d'irradiation d'un dépôt fin..... | 337 |
| 4.3.3. | Spectre infrarouge d'un dépôt fin de glycine irradié | 339 |
| 4.3.4. | Spectre infrarouge d'un dépôt fin d'acide mélitique irradié | 341 |
| 5. | Photostabilité et bilan de masse de la matière organique sur Mars | 346 |
| 6. | Bibliographie..... | 349 |

| | |
|--|------------|
| Conclusions générales et perspectives | 353 |
| Conclusion | 363 |
| Publications liées à ces travaux..... | 365 |

Préambule

Qui n'a pas un jour levé les yeux au ciel par une nuit étoilée, pris conscience de l'espace infini qui nous surplombe, et éprouver l'angoisse qu'il soit vide. Que nous, terriens, soyons seuls dans ce néant. Puis se rassurer dans la seconde qui suit, en proclamant qu'il est impossible que parmi tous ces astres scintillants aucun d'eux n'abritent une autre forme de vie, sur une Terre bis, à l'instar du philosophe grec Métrodore, qui trois siècles avant notre ère, jugeait « aussi absurde de concevoir un champ de blé avec une seule tige qu'un monde unique dans le vaste Univers ». À grand renfort de croyances et d'imaginations, les hommes se sont alors mis à inventer des êtres pensants, éventuellement soucieux de communiquer avec nous, peuplant les autres corps du système solaire, voire des mondes lointains valant périodiquement autour d'étoiles qui ne sont pas notre Soleil : nos « extraterrestres ». Tantôt envahisseurs dans le livre de science-fiction d'H. G. Wells « La guerre des mondes » en 1898, tantôt explorateurs et bienveillants dans les célèbres films de Steven Spielberg « Rencontre du troisième type » et « E.T. » respectivement en 1977 et 1982, les extraterrestres sont devenus incontournables dans la pensée collective, et leur présence dans l'Univers, même en l'absence de preuve à ce jour, semble de plus en plus évidente. Cependant, supposer qu'ils existent n'est pas uniquement une affaire de psychologie humaine mais aussi une affaire scientifique.

De l'idée qu'une ou plusieurs formes de vie aient pu apparaître autre part dans le système solaire ou dans l'univers, est née une nouvelle discipline scientifique, l'exobiologie (ou astrobiologie) dont le caractère interdisciplinaire a pour objet l'étude : des facteurs et des processus, notamment géochimiques et chimiques, pouvant mener à l'apparition de la vie d'une manière générale ; de son évolution ; et de sa distribution dans l'Univers. Ceci s'applique aussi bien à l'émergence de la vie sur la Terre qu'à la possibilité de vie ailleurs dans le système solaire, voire sur d'éventuelles planètes extrasolaires, en orbite autour d'autres étoiles.

Le système solaire présente à ce titre de véritables avantages pour un tel cadre d'étude : la relative proximité des différents corps le peuplant et la présence de vie sur au moins l'un d'eux : la Terre. L'humanité a réalisé ces dernières décennies des découvertes et des progrès technologiques considérables dans les domaines liés à l'exobiologie. L'observation depuis la surface de la Terre, ou depuis son orbite basse, ainsi que l'exploration spatiale via les nombreuses sondes envoyées aux « quatre coins » du système solaire, ont contribué à enrichir nos connaissances scientifiques concernant cette discipline. Parmi la masse de données accumulées, la découverte la plus importante a été la détection de la matière organique, dont

certaines représentations sont présents dans les êtres vivants terrestres. Cette matière organique se révèle distribuée dans l'ensemble du système solaire, notamment dans les comètes, les météorites et les micrométéorites capables d'ensemencer la surface des objets planétaires. La matière organique n'est donc pas limitée à notre planète qui reste toutefois le seul lieu où la vie existe aujourd'hui, d'après nos connaissances.

En effet, les observations de la surface des différents corps du système solaire semblent indiquer l'absence de toute forme de vie macroscopique. Les composés volatiles émis par les organismes vivants ou encore les transformations anthropiques font partie des biosignatures aisément détectables depuis l'espace, mais rien de tel en dehors de la Terre. Cependant un observateur extérieur, depuis l'espace, aurait constaté que la Terre semblait elle aussi dépourvue de toute activité biologique il y a 3,5 milliards d'années. Seule une analyse in situ pointilleuse aurait peut être mis en évidence les premiers microorganismes primitifs à l'origine de toutes les espèces terrestres actuelles. Ce même observateur aurait toutefois plus facilement constaté que la surface de la Terre était, et est toujours, recouverte de grandes étendues d'eau liquide.

La présence d'eau liquide stable serait l'une des conditions indispensables à l'apparition et au maintien de la vie selon nos connaissances actuelles. Bien que la présence d'eau liquide ne soit pas une preuve de la présence de vie, la vie ne semble pas pouvoir exister sans eau. Par conséquent, la quête de la recherche de vie commence par la détection d'eau liquide. À ce titre, Mars est l'un des objets exobiologiques des plus intéressants. En effet, les archives géologiques de cette planète révèlent des traces géomorphologiques et des enregistrements minéralogiques, témoins de la présence d'eau liquide stable dans un passé lointain. Par conséquent de nombreux planétologues s'accordent pour dire que Mars et la Terre ont peut-être eu la même évolution durant les premières centaines de millions d'années qui ont suivi leur formation.

Bien que les processus chimiques permettant le passage d'une chimie prébiotique à une chimie biotique sont à ce jour inconnus, tous les ingrédients indispensables aux réactions spontanées qui ont provoqué l'apparition des premiers microorganismes vivants sur la Terre semblent avoir été réunis sur Mars durant les premières centaines de millions d'années après sa formation. Il est donc légitime, dans de telles conditions, de se poser cette première question : la vie a-t-elle pu apparaître sur Mars ? Et en supposant que la vie ait un jour émergé sur Mars, quels pourraient être les indices de vie à rechercher et les stratégies expérimentales à développer pour la mettre en évidence ? C'est à cette dernière question que nous allons tenter de répondre.

Preamble

The current environmental conditions of the Mars surface seem inhospitable for life forms such as terrestrial life. Indeed several parameters are essential for the emergence and the preservation a terrestrial-like biological activity: the presence of organic matter, one or more energy sources and liquid water. However the geological records of the Mars surface tell another history (the older geological formation of the southern hemisphere in particular):

- geomorphological structures indicate liquid water flows: river beds, dendritical valleys, lake sedimentary deposits and evaporitic sedimentary deposits. Mineralogical data also revealed of the liquid presence: grey hematite, carbonates, sulphates and clays
- several meteoritic impacts are present on the Mars surface and indicate the past interplanetary object infall. Some of them contain organic matter. Atmospheric syntheses of organic compounds are also possible. Hence many sources could have contributed to the presence of organic matter
- the history evolution of water is unknown but the presence of liquid water would have required favourable climatic conditions or energy sources: a greenhouse effect generated by a dense atmosphere and/or CO₂ ice clouds, a geothermic flux and the temporary heat by meteoritic impacts

All the indispensable conditions for terrestrial-like life forms were present on the Mars surface during the first 700 millions years of its history. Although the spontaneous chemical reactions for the first living organism appearance on the Earth are unknown, we can suppose that the life could have appeared at Mars. Consequently Mars represents a solar system object of exobiological interest.

The detection of a current biological activity on the Mars surface constituted the primary objective of the Viking mission (1976). Three biological experiments analysed martian soil samples. However the final conclusion of these three experiments was considered as a negative response to the presence of a biotic activity.

Some fossil records of a martian biological activity were supposed to be detected in the ALH84001 meteorite: minerals and organic molecules which would have been produced by a biological activity. However these records also could have

been produced by abiotic processes. Hence the final verdict of the meteorite studies was that there was no clear evidence of a past martian life.

Analyses of the Mars atmosphere composition revealed the presence of methane. This organic compound is mainly produced by the terrestrial biological activity. Hence it was suggested that biological niches under the Mars surface could sheltered methanogen primitive life forms. However no solid argument has been proposed.

Hence the question of a martian biological activity continues to be widely discussed. In the framework of our study we will suppose that life forms could have appeared during the 700 millions years of the Mars history. The terrestrial organisms generated records of their activity:

- organic records: organic matter, homochirality...
- inorganic records (minerals): biominerals, fossils...
- activity metabolic records: isotopic anomalies, volatile compounds...

Considering that the martian life favourable conditions were present only during the first 700 millions years, we will suppose that only primitive life forms (terrestrial-like bacteria) would have appeared at Mars. Among the records synthesized by a prokaryotic biological activity and able to resist during several billions years, we will focus on the most relevant:

- the biominerals
- the organic matter (bacterial biomarkers in particular)

Chapitre 1 : Mars, un objet d'intérêt exobiologique ?

Mars, qui tient son nom du dieu romain de la guerre, est la quatrième planète en partant du Soleil, entre la Terre et Jupiter (Figure 1). Elle fait partie des quatre planètes dites telluriques (composées principalement d'éléments réfractaires et dont la surface est solide) que sont Mercure, Vénus, la Terre et donc Mars. Cette planète, comme toutes les planètes du système solaire s'est formée il y a environ 4,5 milliards d'années. Elle tourne autour du soleil selon une orbite excentrique (comprise entre 1,38 et 1,66 UA), à une distance moyenne de 1,52 UA.

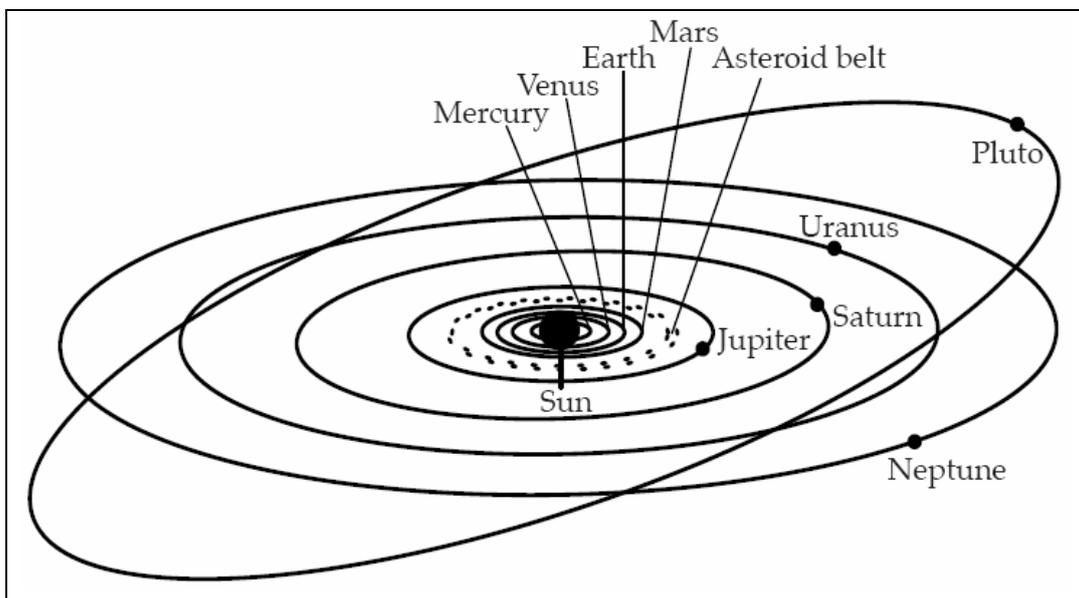


Figure 1 : Présentation schématique du système solaire constitué des huit planètes (Mercure, Venus, la Terre, Mars, Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune), de la ceinture d'astéroïdes et d'une planète naine (Pluton)

1. Notion de zone habitable

La distance d'une planète par rapport à son étoile peut avoir des conséquences dans la capacité de cette dernière à accueillir et à maintenir de l'eau à l'état liquide. Cette donnée est très importante car en se basant sur le cas de la Terre, la présence d'eau liquide semble être une condition indispensable à l'apparition et au maintien d'une activité biologique.

Des modèles ont estimé les limites supérieures et inférieures de cette distance pour qu'une planète soit incluse dans une zone dite habitable (Figure 2). **La zone habitable (HZ) autour d'une étoile est définie comme la région dans laquelle de l'eau peut exister à l'état liquide de façon permanente à la surface de planètes analogues à la Terre, à un temps t** (Kasting et al., 1993). **La limite intérieure** de cette zone (la plus proche de l'étoile) est déterminée par la capacité de la planète à conserver son eau. Au-delà d'un certain seuil de luminosité, un effet de serre important s'amorce : l'eau est vaporisée, transportée vers la haute atmosphère, photodissociée et l'hydrogène s'échappe thermiquement de l'atmosphère de la planète. Actuellement, dans le cas de notre système solaire, Kasting et al. (1993) ont estimé que cette limite intérieure **serait située à 0,84 UA du Soleil**. Par conséquent, Vénus qui se trouve à 0,72 UA, est trop proche du Soleil et semble avoir perdu son réservoir d'eau liquide.

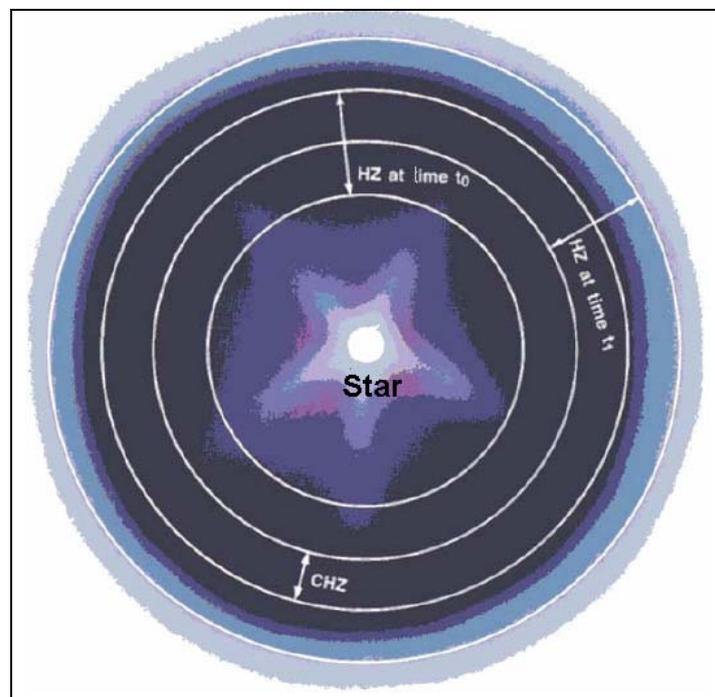


Figure 2 : Illustration de la zone habitable (HZ) autour d'une étoile en fonction du temps et de la zone habitable continue CHZ

La limite externe (la plus éloignée de l'étoile) dépend toujours de l'énergie fournie par l'étoile mais également de la composition de l'atmosphère de la planète et notamment des gaz à effet de serre qu'elle contient (Kasting et al., 1993). Dans le cas de planètes dont l'atmosphère est dense et majoritairement composée de CO₂, l'effet de serre engendré autoriserait la présence d'eau liquide en surface. Actuellement, dans notre système solaire, cette limite externe **a été estimée à 1,67 UA et étendue à 2,4 UA** par la prise en compte des effets radiatifs des nuages de CO₂ qui auraient pu se former, notamment dans l'atmosphère de Mars (Forget and Pierrehumbert, 1997).

De plus, étant donné que la luminosité d'une étoile croît au cours de son existence (Newman and Rood, 1977; Gough, 1981; Gilliland, 1989), **les rayons des limites internes et externes augmentent en fonction du temps, ce qui définit la zone habitable continue (CHZ)** (Figure 2). Cette zone est donc le domaine qui reste habitable au cours du temps. Dans le cas du système solaire, la limite intérieure de la zone habitable a donc dû être plus proche du Soleil. D'ailleurs Vénus a peut-être appartenu à cette zone au début de son histoire mais n'appartient pas à la zone habitable continue. Toutefois, il est probable **que les frontières de la zone habitable continue soit les mêmes qu'actuellement, entre 0,84 UA et 1,67 UA** en supposant la présence d'un effet de serre, et étendue à 2,4 UA dans le cas de formation de nuages de CO₂.

La distance moyenne entre la Terre et le Soleil est d'environ 1 UA, par conséquent notre planète a toujours appartenu à la zone habitable continue, ce qui a notamment permis le maintien d'une hydrosphère, et probablement facilité l'émergence de la vie terrestre et son maintien. Une autre planète se trouve dans le même cas de figure que la Terre : **Mars est en moyenne à une distance de 1,52 UA du Soleil, c'est-à-dire que non seulement cette planète appartient actuellement à la zone habitable du système solaire, mais elle aurait également appartenu à la zone habitable continue depuis la formation du système solaire.** En se basant sur la définition de la zone habitable, Mars représente donc l'un des corps du système solaire dont la distance à son étoile autoriserait la présence de l'eau à l'état liquide et son maintien jusqu'à aujourd'hui (Kasting, 1996; Kasting, 2001, 2002).

2. Comparaison Terre - Mars

En comparant la Terre et Mars, **les deux diffèrent par leur taille respective.** Le diamètre de Mars est d'environ 6800 km, tandis que celui de la Terre est d'environ 12800 km, soit une différence d'un facteur 2 (Figure 3). Cette différence de taille est également à l'origine d'une différence de masse accrétée puisque la masse de la Terre est d'environ 6×10^{24} kg, alors que celle de Mars est d'environ $6,2 \times 10^{23}$ kg, soit 0,107 fois la masse terrestre.



Figure 3 : Comparaison de la taille de la Terre et de Mars

Une telle différence de taille et de masse n'est sans doute pas sans conséquence sur l'évolution de ces deux planètes, et notamment sur la présence d'eau liquide en surface. Mars est proche de la limite extérieure de la zone d'habitabilité. Par conséquent la présence d'eau liquide à la surface de cette planète nécessite à la fois l'apport de l'énergie solaire et la présence d'une atmosphère dense composée notamment de gaz à effet de serre pour la conserver.

Pour qu'une planète du système solaire de la taille de Mars ou de la Terre puisse posséder et conserver durablement une atmosphère dense, plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu, les principaux étant : sa gravité, la présence d'un champ magnétique et une tectonique des plaques :

- une planète doit avoir une gravité suffisante pour retenir son atmosphère. La force de gravitation doit permettre de vaincre le mouvement thermique des composés volatiles ou l'échappement non thermique qui peuvent être suffisants pour les éjecter dans l'espace. De plus les chocs violents engendrés par les impacts météoritiques, notamment durant le premier milliard d'années du système solaire (Hartmann and Neukum, 2001; Neukum et al., 2001; Chapman et al., 2007), ont pu éjecter dans l'espace des gaz atmosphériques. Par conséquent, plus la gravité est grande, plus l'échappement est faible

- les étoiles jeunes sont de très forts émetteurs dans l'UV extrême (Giampapa and Imhoff, 1985), ionisant fortement les atmosphères planétaires, les rendant très sensibles à l'effet du vent solaire en l'absence de protection : en particulier, l'irradiation est alors source d'un « sputtering » (érosion par cascades de collisions), similaire au « sablage » par bombardement ionique des surfaces solides. Cela conduit à l'érosion progressive de l'atmosphère
- certains gaz à effet de serre comme le CO₂ peuvent être emprisonnés sous forme de carbonates solides par réaction avec l'eau liquide, ce qui a pour effet de réduire progressivement le volume atmosphérique. Ce processus peut être contrebalancé par le constant recyclage des roches, lors d'une tectonique des plaques

Ces trois paramètres sont directement liés à la taille et à la masse de la planète. La gravité d'une planète est corrélée à sa masse, tandis que la présence d'un champ magnétique et d'une activité tectonique sont corrélées à l'activité interne de la planète (présence d'un noyau liquide), à l'énergie d'accrétion, qui a été emmagasinée lors de sa formation, et à l'énergie de désintégration des éléments radioactifs (Allegre, 1999). Plus une planète est massive, plus l'énergie emmagasinée par accrétion et la quantité de composés radioactifs sont importantes.

La Terre possède à la fois une gravité suffisante pour maintenir son atmosphère, un champ magnétique qui la protège du vent solaire et une tectonique des plaques qui, notamment, règle le cycle du carbone (Bolin et al., 1979). Le champ magnétique et la tectonique des plaques sont d'ailleurs les manifestations en surface d'une activité interne encore présente (la Terre possède un noyau liquide).

Qu'en est-t-il pour Mars ? La planète semble assez massive pour que l'échappement thermique de constituants atmosphériques tels que le CO₂ ou la vapeur d'eau reste très faible. Par contre, Mars ne possède plus de champ magnétique et aucun mouvement de tectonique des plaques actuel n'a, à ce jour, été mis en évidence. La sonde Mars Global Surveyor en orbite autour de Mars possède à son bord un instrument capable de mesurer le champ magnétique de Mars. Cet instrument a permis la détection d'un champ magnétique fossile, témoin d'un champ magnétique global qui semble n'avoir été présent que durant les 500 premiers millions d'années de son histoire (Connerney et al., 1999; Connerney et al., 2005). Ces mêmes mesures du champ magnétique semblent également mettre en évidence des morphologies caractéristiques d'une ancienne tectonique des plaques (Connerney et al., 1999; Connerney et al., 2005). **La petite taille de Mars pourrait donc être à l'origine de sa supposée « mort » géologique.**

Par conséquent, la distance de Mars au Soleil semble compatible avec la présence d'eau liquide en surface, à la condition qu'un effet de serre soit présent. Or sa petite taille comparée à celle de la Terre, pourrait l'empêcher d'avoir maintenu une atmosphère dense et donc cet effet de serre.

3. Conditions environnementales actuelles à la surface de Mars

(La description des conditions environnementales actuelles de la surface de Mars est traitée plus en détail dans le chapitre 4).

Quelles sont les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars ? Différentes sondes en orbite autour de la planète, ou présentes à sa surface, ont apporté de nombreuses informations sur l'environnement martien. La première donnée importante est l'absence d'eau à l'état liquide stable à la surface de Mars. La cause principale de son absence est une atmosphère martienne ténue. Bien que composée essentiellement de CO₂, un gaz à effet de serre (Kuiper, 1955; Owen, 1992), l'atmosphère martienne a une pression en surface très faible (environ 6 mbars (Kliore et al., 1969; Owen, 1992)), ce qui n'est pas favorable à un effet de serre suffisant pour que la température moyenne à la surface de Mars maintienne l'eau à l'état liquide. Cette température moyenne est d'ailleurs d'environ - 55 °C. De plus cette faible pression interdit thermodynamiquement la présence d'eau à l'état liquide, seule l'eau sous forme de glace ou de vapeur peut exister à la surface de Mars.

L'absence d'eau liquide à la surface de Mars n'est pas la seule conséquence de la faible pression atmosphérique : présence d'un rayonnement ultraviolet intense (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002) dont le profondeur de pénétration seraient de plusieurs millimètres voire plusieurs centimètres selon la nature du sol (Cockell and Raven, 2004), et propagation de protons énergétiques solaires et de particules galactiques et cosmiques (accentuée par l'absence de champ magnétique) (Dartnell et al., 2007) qui ne sont pas filtrés par la faible densité de colonne atmosphérique. De plus, l'atmosphère (détection de peroxyde d'hydrogène), le sol et même le sous-sol sont suspectés être des milieux oxydants (Krasnopolsky, 1993; Atreya and Gu, 1994; Bullock et al., 1994; Nair et al., 1994; Krasnopolsky, 1995; Clancy and Nair, 1996; Yen et al., 2000; Clancy et al., 2004; Encrenaz et al., 2004).

Par conséquent les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars semblent inhospitalières pour le maintien et le développement de formes de vie telles que nous les connaissons sur la Terre...

4. Un environnement passé favorable à la vie ?

À ce jour aucun processus physico-chimique n'est connu pour expliquer de manière concrète l'apparition de la vie sur la Terre. Sans point de comparaison dans le système solaire, il manque cruellement des informations sur les conditions nécessaires pour passer de composés chimiques non-vivants aux plus simples formes de vie. De plus, aucun indice direct de cette transition n'a, à ce jour, été mis en évidence dans les enregistrements géologiques terrestres. Rien n'indique également que le témoin que représente la Terre soit systématiquement valable : la présence d'autres formes de vie qui seraient apparues à partir de conditions différentes de celles qui ont permis l'émergence de la vie terrestre est-elle possible ? **Toutefois seules les conditions qui sont considérées comme indispensables à l'émergence d'une forme de vie de type terrestre seront retenues : la présence d'eau à l'état liquide, préférentiellement de manière pérenne, la présence de matière organique et d'une ou plusieurs sources d'énergie.** L'étude des archives géologiques de la surface de Mars, et notamment aux terrains géologiques les plus anciens de l'hémisphère sud, âgés de plus de 3 milliards d'années, sera l'étape clé dans le cadre de la vie sur Mars. En effet celles-ci racontent une histoire bien différente...

4.1. De l'eau liquide sur Mars

4.1.1. Ecoulements fluviatiles

En 1972, la sonde Mariner 9 fournit des clichés de la surface de Mars sur lesquels apparaissent des structures géomorphologiques qui rappellent d'anciens **lits de rivières**, aujourd'hui asséchées, et des **vallées de débâcle** (Figure 4) (Masursky, 1973; Baker and Milton, 1974). Quatre ans plus tard, de nouveaux clichés de la surface de Mars prises par les sondes Viking, en orbite autour de Mars, confirment la présence de ces structures géomorphologiques dont la formation semble impliquer des **écoulements catastrophiques et épisodiques d'eau liquide** (Carr, 1979; Baker et al., 1992).

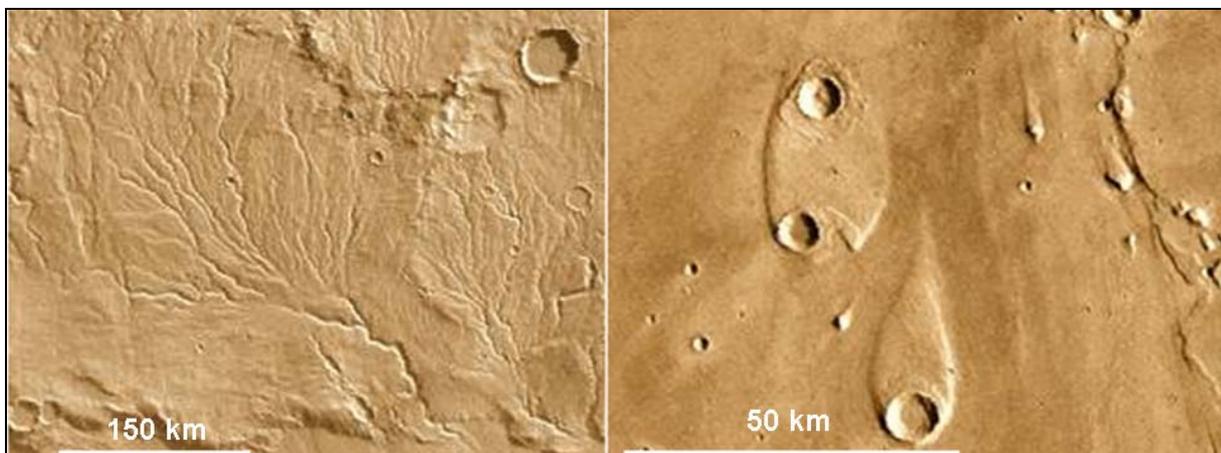


Figure 4 : Clichés de la surface de Mars pris par les sondes Viking en orbite autour de Mars. À droite, « vallée ramifiée » fluviatile dans la région de Nirgal. À gauche, « vallée de débâcle ». Ces structures géomorphologiques semblent avoir été formées suite à des écoulements catastrophiques. Sources : (Baker et al., 1992)

Plus récemment l'instrument THEMIS (Thermal Emission Imaging System) de la sonde Mars Odyssey a permis d'identifier des **vallées dendritiques** dans les plateaux et les canyons de la région de Valles Marineris. Les caractéristiques géomorphologiques de ces vallées, plus spécialement celles qui présentent une forte densité de ramifications comparable à celle d'un réseau terrestre, suggèrent une formation par le **ruissellement dû à des précipitations atmosphériques, sous forme de pluies** (Figure 5) (Mangold et al., 2004a; Mangold et al., 2004b). La présence de ces canaux et la maturité des réseaux semblent indiquer que les écoulements d'eau liquide ont été permanents sur de longues périodes géologiques, et invoquent la présence, **il y a plus de 3 milliards d'années, d'un véritable cycle hydrologique sur Mars.**

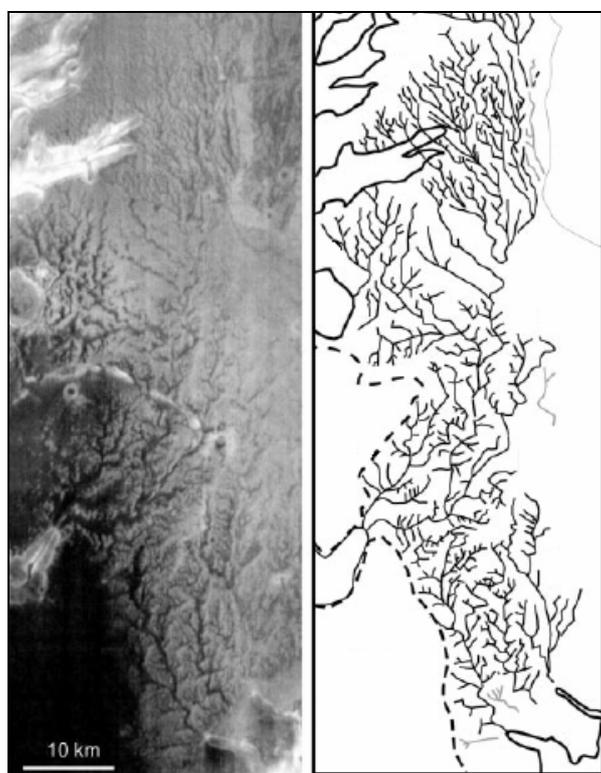


Figure 5 : À gauche, image en infrarouge thermique obtenue par l'instrument THEMIS à bord de la sonde Mars Odyssey, dans la région de Echus Chasma, au nord de Valles Marineris. À droite schéma des réseaux fluviaux. Sources : (Mangold et al., 2004b)

4.1.2. Dépôts sédimentaires

La surface de Mars, et notamment l'hémisphère sud, est criblée d'impacts d'objets météoritiques. Il a été suggéré que certains d'entre eux ont pu être temporairement occupés par des lacs. La morphologie en cuvette des cratères d'impact aurait pu favoriser la formation d'un réservoir d'eau et l'accumulation de sédiments. Des clichés de la surface de Mars montrent que les planchers de certains cratères présentent une fine stratification de couches claires et foncées (Edgett and Parker, 1997; Moore et al., 2003; Moore and Howard, 2005). Par comparaison avec les morphologies terrestres, la disposition de ce type de couches est souvent caractéristique de **dépôts sédimentaires en milieu lacustre**. Ces stratifications au fond de ces cratères ont donc été interprétées comme des indices de l'existence passée de lacs sur Mars (Figure 6). Certains de ces dépôts ont une **morphologie « en delta »**, ce qui serait un indicateur de l'alimentation de ces lacs en eau liquide par des rivières. Cependant d'autres hypothèses ont été émises pour expliquer la formation de ces structures en l'absence d'eau liquide (dépôts de cendres volcaniques, poussières amenées par le vent (Leverington and Maxwell, 2004)).

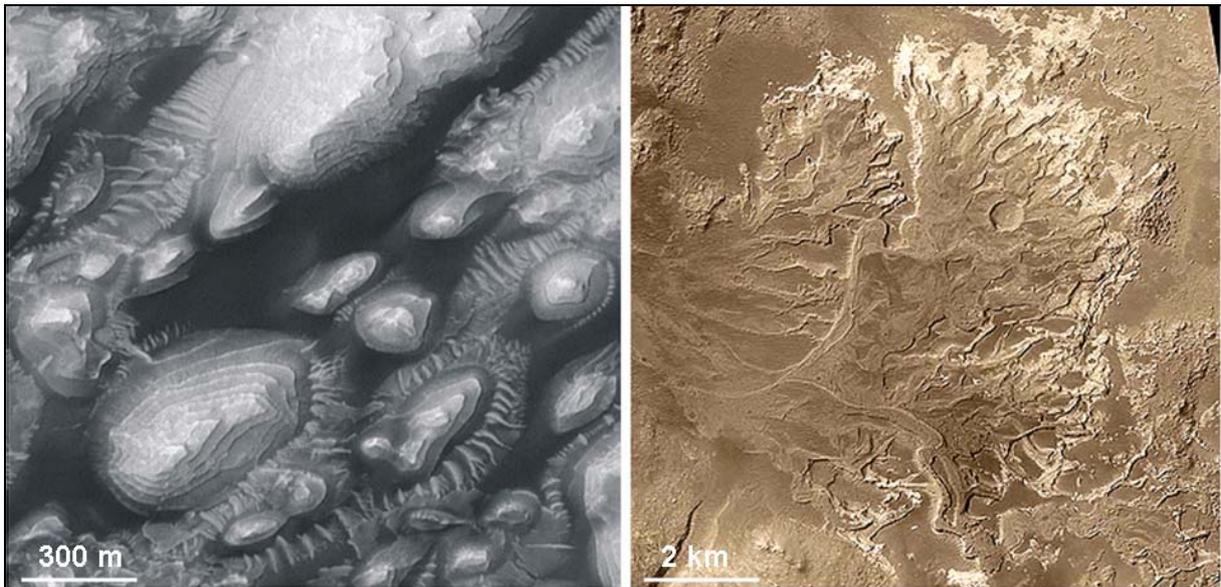


Figure 6 : À gauche, dépôts sédimentaires au fond du cratère Holden dans la région d'Arabia Terra. À droite, dépôts d'alluvions disposés en delta. Ces structures semblent indiquer un milieu de dépôt lacustre qui serait l'indicateur de la présence d'eau liquide. Sources : (Moore and Howard, 2005)

En 2004, la caméra panoramique Pancam du rover Opportunity de la mission Mars Exploration Rover a pris les premiers clichés de **dépôts sédimentaires** sur une planète autre que la Terre. Ces dépôts affleuraient à quelques mètres de la sonde (Figure 7) dans un cratère nommé Eagle (Squyres et al., 2004), dans la région de Terra Meridianni. La découverte pour la première fois de dépôts sédimentaires à la surface de Mars a donc été une découverte clé de la mise en évidence de la présence d'eau liquide. **Ces dépôts se présentent sous forme de fines stratifications entrecroisées dont la géométrie suggère une formation en présence d'eau liquide.**



Figure 7 : L'un des premiers clichés colorisés pris par la caméra Pancam embarquée à bord du rover Opportunity. Cette image montre des dépôts sédimentaires qui affleurent sur les pentes internes du cratère Eagle au fond duquel Opportunity a atterri. Les instruments du rover ont détecté notamment la présence de sulfates qui seraient les témoins d'un milieu aqueux sur Mars. Source : NASA

4.1.3. Les restes d'un ancien océan

Une théorie très controversée avance que **les terrains les plus bas de la surface de Mars auraient été occupés par de vastes étendues d'eau liquide** (Head et al., 1998; Parker, 1998; Clifford and Parker, 2001; Sotin et al., 2006; Perron et al., 2007). Un ancien **océan** d'eau liquide ou de boue aurait ainsi pu se former temporairement dans une vaste région des plaines de l'hémisphère nord, nommée « Oceanus Borealis ». Cet océan aurait alors eu une profondeur de plusieurs kilomètres (Öner et al., 2004). Il a également été évoqué que les larges bassins d'impacts de l'hémisphère sud, Hellas Planitia et Argyre Planitia, auraient pu former des **mers intérieures** (Head, 2001; Hiesinger and Head, 2002). Un des instruments de la sonde Mars Global Surveyor, le laser altimétrique MOLA, a fourni des informations sur la topographie de la surface de Mars. Dans la zone correspondant aux probables lignes de rivages (Figure 8), cet instrument a révélé une altitude pratiquement constante sur des distances de plusieurs centaines de kilomètres, ce qui pourrait correspondre, par comparaison avec les structures géomorphologiques terrestres, à des lignes de rivages. Toutefois la composition minéralogique de cette région a révélé qu'elle est dominée par la présence de roches volcaniques, ce qui est surprenant compte tenu que la présence d'une telle quantité d'eau aurait du favoriser la formation de dépôts sédimentaires, notamment la formation de carbonates.

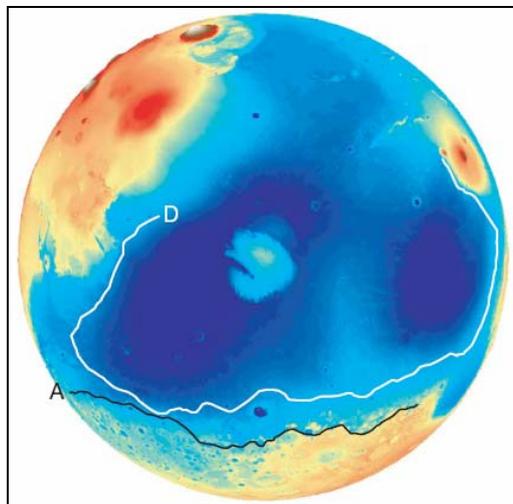


Figure 8 : Possibles lignes de rivages passées dans l'hémisphère nord dans Arabia (A) et Deuteronilus (D). Source : (Perron et al., 2007)

Par conséquent de nombreuses structures géomorphologiques semblent indiquer la présence d'eau à l'état liquide à la surface de Mars au début de son histoire. Elles indiquent également que la présence d'eau aurait pu être permanente sur des échelles de temps de plusieurs millions d'années.

4.1.4. Enregistrements minéralogiques

(La composition minéralogique de la surface de Mars est traitée plus en détail dans le chapitre 2)

En 2000, l'instrument TES (Thermal Emission Spectrometer) de la sonde Mars Global Surveyor, a permis de mettre en évidence pour la première fois des indices minéralogiques en faveur de la présence d'eau liquide : **de l'hématite grise** ou cristalline dans des régions comme Sinus Meridianni, Valles Marineris et au fond du cratère d'Aram Chaos (Figure 9) (Christensen et al., 2000; Christensen et al., 2001), et **des carbonates** dans les poussières de Mars (Bandfield et al., 2003). Cependant l'origine de ces carbonates reste inconnue à ce jour.

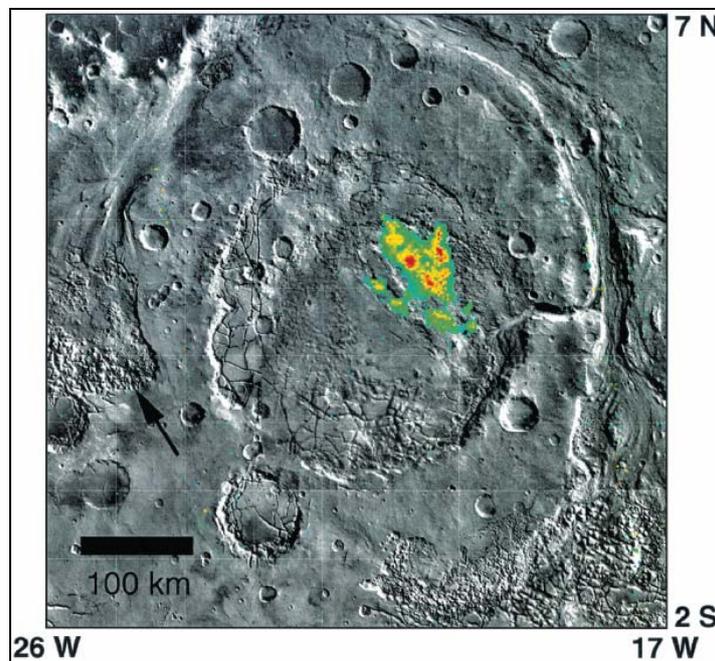


Figure 9 : Image infrarouge du cratère Aram Chaos. Au centre du cratère, une zone de 60 km de large contenant entre 10 et 15 % d'hématite grise a été détectée par l'instrument TES de la sonde Mars Global Surveyor. Ce cratère aurait pu contenir un lac au début de l'histoire de Mars. Source : (Christensen et al., 2001)

En 2004, deux missions, Mars Exploration Rover (MER) et Mars Express (MEx), ont révélé de nouveaux enregistrements de minéraux formés en présence d'eau liquide. En plus d'avoir fourni les premiers clichés de dépôts sédimentaires, les instruments embarqués à bord des deux rovers ont également identifié des **sulfates**. Ces minéraux ont la propriété sur la Terre de se former uniquement en présence d'eau liquide (Christensen et al., 2004; Klingelhöfer et al., 2004; Squyres et al., 2004). Toutefois les sulfates peuvent se former très rapidement, sans qu'il soit nécessaire que l'eau demeure stable sur de longues périodes géologiques : ces sulfates peuvent en effet se déposer lorsque l'eau s'évapore.

L'instrument OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) embarqué à bord de la sonde Mars Express, a permis de mettre en évidence également des affleurements de sels de sulfates (Bibring et al., 2005; Gendrin et al., 2005; Langevin et al., 2005) mais aussi des **argiles** (Bibring et al., 2005; Poulet et al., 2005), qui partagent la même propriété des sulfates qui est de se former uniquement en présence d'eau liquide. Toutefois la présence d'argiles est porteuse d'une autre information capitale : **leur formation a très probablement nécessité une interaction entre l'eau liquide et les roches silicatées de la croûte martienne sur de longues périodes géologiques**. La présence d'argiles au fond du cratère Holden (Figure 10) a été tout récemment confirmée par l'instrument CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) à bord de la sonde Mars Reconnaissance Orbiter (Figure 10) (Milliken et al., 2007).

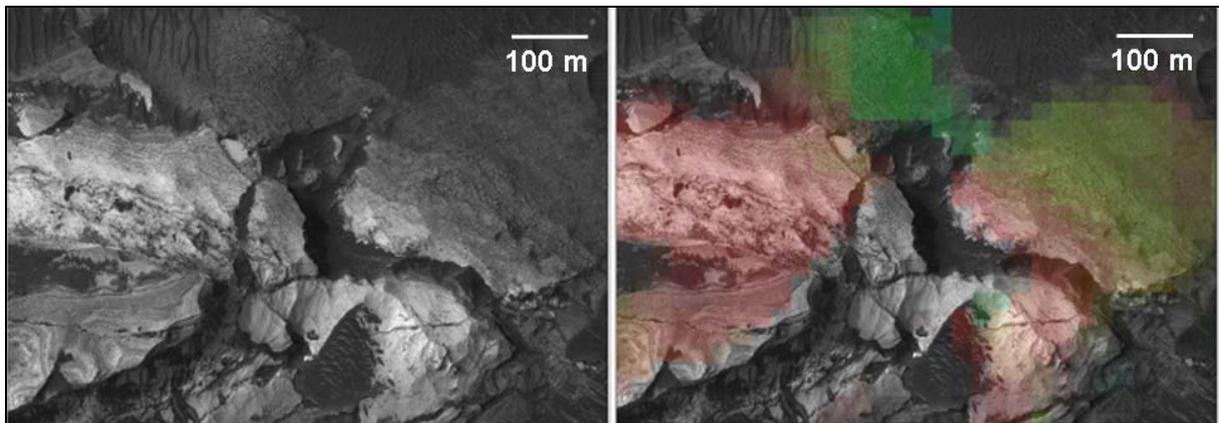


Figure 10 : À gauche, image infrarouge du cratère Holden obtenue par l'instrument HiRISE (High Resolution Imaging Science Experiment) embarqué à bord de la sonde Mars Reconnaissance Orbiter. À droite, composition minéralogique obtenue par l'instrument CRISM. En vert les zones pauvres en argiles, en rouge, les zones riches en argiles. Source : (Milliken et al., 2007)

4.1.5. Histoire de l'eau sur Mars

À partir de toutes ces données géomorphologiques et minéralogiques, il apparaît de plus en plus évident que de l'eau liquide a bien été présente au début de l'histoire de Mars, éventuellement de manière pérenne, tant que les conditions nécessaires à son maintien ont été réunies.

Plusieurs périodes géologiques, calquées sur l'évolution de l'histoire de l'eau sur Mars, ont été proposées à partir notamment de la mise en évidence des deux principaux types de roches martiennes caractéristiques d'une formation en présence d'eau liquide : les argiles et les sulfates (Bibring et al., 2006). Les argiles ont été détectées dans les terrains supposés les plus anciens, notamment là où l'érosion éolienne ou un impact d'un objet météoritique, ont mis au jour des dépôts anciens. Les sulfates, bien que présents dans les terrains âgés de plus de 3 milliards d'années, semblent plus récents que les argiles. Par conséquent, durant les 700 premiers millions d'années de l'histoire de Mars, la planète a probablement connu plusieurs épisodes distincts où l'eau liquide a été plus ou moins abondante (Figure 11) :

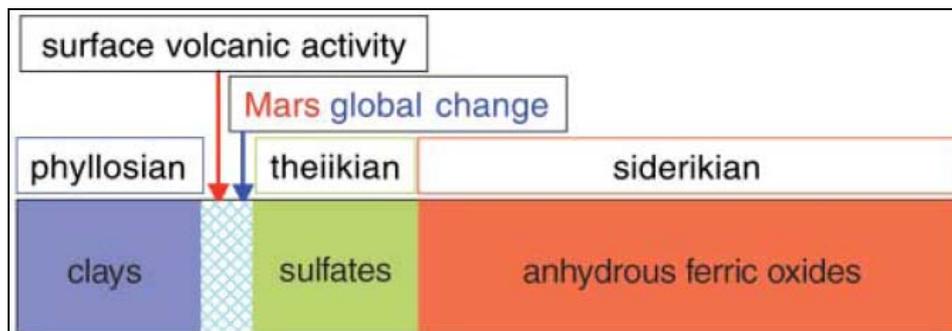


Figure 11 : Scénario plausible de l'histoire de l'eau depuis la formation de Mars à aujourd'hui. L'eau aurait été abondante tout au début et aurait conduit à la formation d'argiles durant une période nommée le phyllosien. Puis suite à des changements environnementaux (activité volcanique...), l'environnement serait devenu plus sec, plus acide et propice aux dépôts de sulfates durant la période nommée le theiikian. A partir de 3,8 milliards d'années jusqu'à aujourd'hui, l'environnement martien se serait considérablement détérioré et l'eau n'aurait plus été présente à l'état liquide de manière pérenne durant la période nommée le siderikian. Source : (Bibring et al., 2006)

- une première période, le « **phyllosien** », pendant laquelle **l'eau liquide** était probablement **abondante** en surface et en profondeur, et capable d'altérer les sols sur de longues durées nécessaires à la formation des argiles. Il est à noter que cette période a probablement coïncidé avec la présence d'un champ magnétique capable d'atténuer la perte de l'atmosphère martienne ce qui correspondrait, au maximum, à une période de 500 millions d'années environ (Acuna et al., 2001; Acuña et al., 2001)
- puis une seconde période, le « **theiikien** », durant laquelle **l'environnement** serait devenu **plus sec**, plus acide et propice aux dépôts de sels de sulfates avec éventuellement de grands épisodes d'activité volcanique à la surface de Mars (Bibring et al., 2006). Cette période coïnciderait avec la perte du champ magnétique
- enfin une troisième période, le « **siderikien** », entre 3,8 milliards d'années et aujourd'hui, **les conditions de la surface de Mars se seraient alors considérablement dégradées et l'eau a l'état liquide a disparu** (hormis quelques hypothétiques épisodes très brefs d'écoulements catastrophiques (Baker et al., 1992) ou plus mesurés (Dickson et al., 2007)), laissant place à un environnement qui tend à représenter l'environnement actuel. Cette période serait dominée par la très lente altération atmosphérique de la surface de Mars qui a conduit à la formation d'oxydes ferriques anhydres

4.2. Sources de matière organique

La surface de Mars est criblée d'impacts de corps météoritiques. D'ailleurs, plus l'âge des terrains est ancien, plus le nombre d'impacts est important et plus la taille des impacts est importante. Par conséquent de nombreux corps en provenance du milieu interplanétaire ont percuté la surface de Mars et tout particulièrement au début de son histoire (Hartmann and Neukum, 2001; Neukum et al., 2001; Chapman et al., 2007). Actuellement, plusieurs centaines de tonnes d'objets en provenance du milieu interplanétaire tombent à la surface de la Terre (Halliday et al., 1989; Love and Brownlee, 1993; Bland et al., 1996; Taylor et al., 1998) et logiquement à la surface de Mars. Des analyses de leur composition moléculaire ont révélé la présence de molécules organiques (Clemett et al., 1993; Maurette et al., 1995; Brinton et al., 1998; Clemett et al., 1998; Maurette, 1998; Botta and Bada, 2002; Glavin et al., 2004; Pizzarello et al., 2006). Par conséquent, il est fort probable que la surface de Mars ait étéensemencée par de la matière organique en provenance du milieu interplanétaire au début de son histoire. Il est également envisageable que des synthèses organiques endogènes, notamment atmosphériques, aient pu avoir lieu (Chyba and Sagan, 1990; Chyba and Sagan, 1992; Bernstein, 2006). **De nombreuses sources auraient donc pu contribuer à l'apport de matière organique à la surface de Mars, notamment au début de son histoire.**

4.3. Sources d'énergie

Si l'évolution de l'histoire de l'eau est encore entourée d'incertitudes, il est fort probable que la présence d'eau liquide, notamment lors de la formation des argiles, a requis des conditions climatiques suffisamment clémentes. L'existence d'un tel climat n'aurait été possible uniquement que si Mars, au début de son histoire, avait appartenu à la zone habitable. Son éloignement au Soleil et la plus faible luminosité du jeune Soleil (entre 25 et 30 % moins énergétique), il y a 4,5 milliards d'années (Newman and Rood, 1977; Gough, 1981; Gilliland, 1989), aurait au contraire tendance à défavoriser la présence d'eau liquide en surface. En effet la température moyenne d'équilibre de la planète aurait dû être d'environ - 75 °C, en l'absence d'atmosphère. Mars aurait donc pu bénéficier de nombreuses sources d'énergie (Figure 12) à l'origine de ces conditions climatiques favorables :

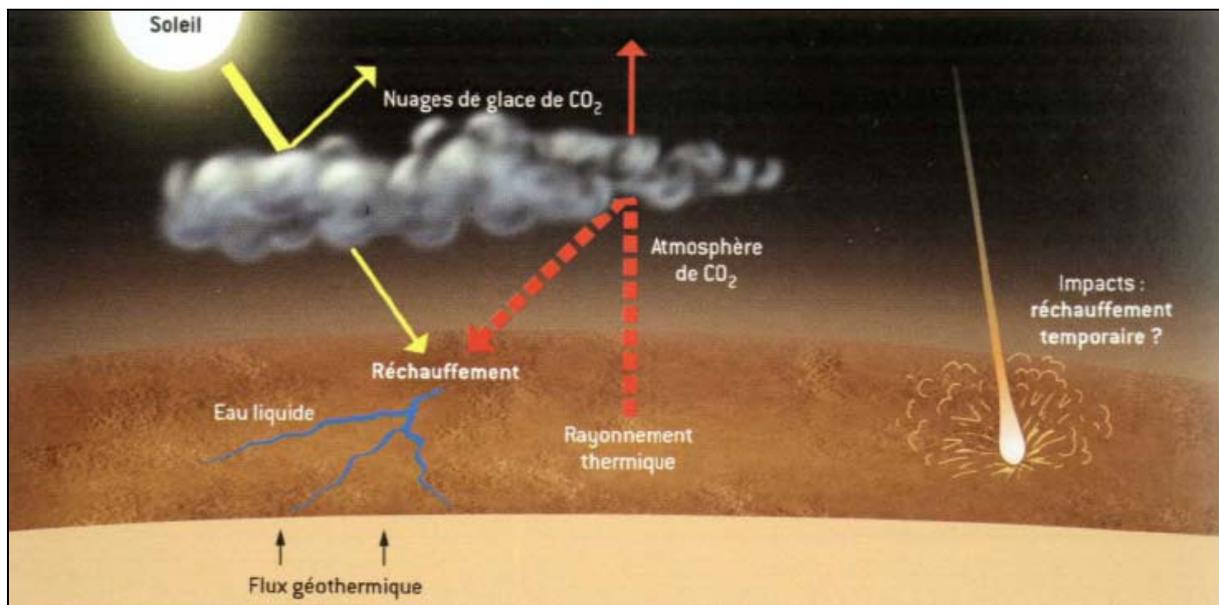


Figure 12 : Illustration des différentes sources d'énergie supposées disponibles au début de l'histoire de Mars. Source : (Forget et al., 2006)

- une atmosphère dense et composée de gaz à effet de serre (Kasting et al., 1992; Kasting, 2002) et/ou de nuages de glace carbonique (Forget and Pierrehumbert, 1997)
- un flux géothermique généré par la grande quantité d'énergie 1/ emmagasinée par accréation, 2/ produite par la désintégration d'éléments radioactifs, et/ou 3/ produite par libération de chaleur latente par cristallisation progressive du noyau liquide

- les nombreux corps du système solaire qui ont percuté la surface de Mars auraient pu réchauffer temporairement et localement la surface de Mars. L'impact de ces corps aurait alors fourni également de l'énergie (fusion de roches...)

Toutes les conditions nécessaires à l'apparition et au maintien d'une activité biologique ont donc été réunies à la surface de Mars durant les 700 premiers millions d'années de son histoire. Bien que les réactions chimiques spontanées qui ont conduit à l'apparition des premiers organismes vivants sur la Terre ne soient, à ce jour, pas connues, et que la réunion de ces conditions ne conduit pas obligatoirement à l'apparition de la vie, il est légitime de se demander, devant l'accumulation de ces conditions sur une même période et dans un même lieu, si la vie a pu également apparaître sur Mars. **Par conséquent Mars peut et doit être considéré comme un objet du système solaire d'intérêt exobiologique.**

5. L'hypothèse de la vie sur Mars

5.1. La vie sur Mars aujourd'hui

La détection ou non d'une activité biologique actuelle à la surface de Mars constituait l'objectif essentiel des atterrisseurs de la mission Viking, en 1976. Des échantillons de sol martiens ont été prélevés et soumis à trois expériences qui devaient mettre en évidence une ou plusieurs activités métaboliques d'une éventuelle forme de vie de type terrestre. Ces trois expériences étaient « Pyrolytic Release », « Gas Exchange » et « Labeled Release » (Figure 13) dont les principes sont les suivants :

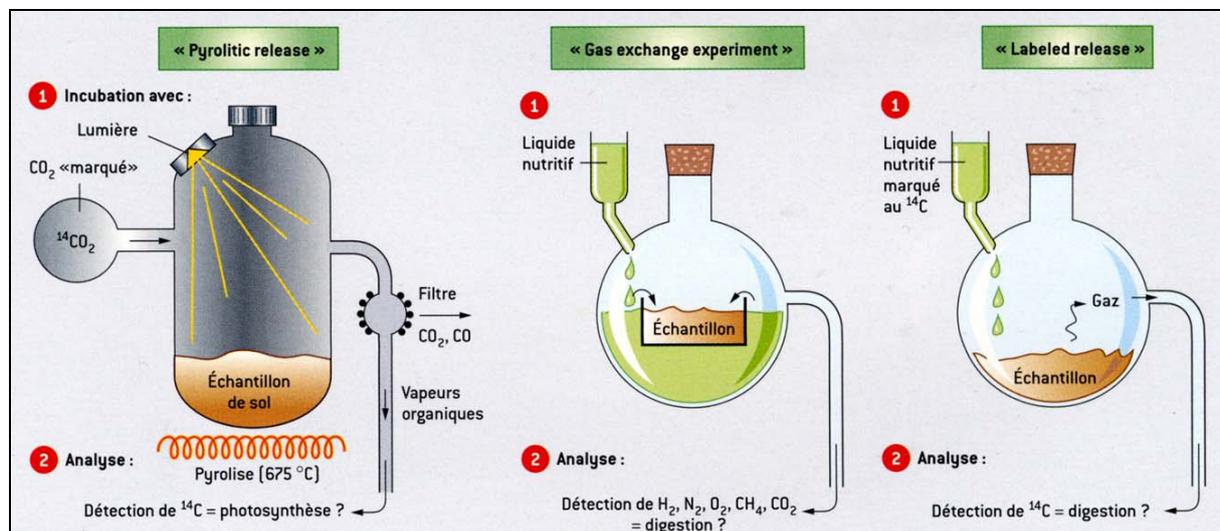


Figure 13 : Schéma des trois expériences biologiques embarquées à bord des deux atterrisseurs de la mission Viking : « Pyrolytic Release », « Gas Exchange » et « Labeled Release ». Source : (Forget et al., 2006)

- l'expérience « Pyrolytic Release » devait vérifier si d'éventuels organismes martiens de type autotrophe assimilaient du CO_2 comme le font certains organismes photosynthétiques terrestres. Les échantillons de sol étaient alors placés dans une enceinte remplie de $^{14}\text{CO}_2$ radioactif. Ce marquage radioactif devait permettre de suivre l'éventuelle assimilation du gaz. L'ensemble était éclairé par une lampe à Xénon simulant le spectre solaire puis les échantillons étaient chauffés à 675°C afin de volatiliser d'éventuels composés organiques produits par photosynthèse et d'analyser par un détecteur de radioactivité si ces éventuels composés contenaient bien des atomes de ^{14}C (Hubbard, 1976)

- l'expérience « Gas Exchange » avait pour objectif de détecter les gaz produits par des microorganismes de type hétérotrophe lors d'une éventuelle digestion d'un liquide nutritif composé de matière organique. Des échantillons de sol sont placés dans une enceinte contenant une solution nutritive et mise au contact de l'atmosphère martienne. L'expérience comporte deux modes différents : le mode « humide » où le sol n'est pas mis en contact direct avec le liquide nutritif, mais seulement humidifié, afin de provoquer une éventuelle germination de spores, et le mode « mouillé » où le sol est directement placé dans le liquide nutritif (Oyama, 1972)
- l'expérience « Labeled Release » consistait à détecter, par marquage radioactif au ^{14}C également, la transformation de matière organique d'un liquide nutritif en CO_2 par digestion d'organismes de type hétérotrophe. Les échantillons de sol sont humidifiés par le liquide. Un détecteur devait identifier le CO_2 radioactif éventuellement dégagé (Levin and Straat, 1976a)

Les résultats des expériences furent, dans un premier temps, très encourageants notamment l'expérience « Labeled Release », car elles semblaient mettre en évidence une activité biologique actuelle à la surface de Mars :

- le premier essai de l'expérience « Pyrolytic Release » indiquait que le sol assimilait le CO_2 tandis que le témoin restait négatif. Toutefois les essais suivants ne furent pas aussi concluants, ce qui amena à penser que les résultats du premier essai devaient être biaisés. La conclusion finale de cette expérience fut qu'aucune activité biologique de type autotrophe n'était présente dans les échantillons de sol (Klein et al., 1976; Klein, 1978)
- dès l'enregistrement du premier essai en mode « humide » de l'expérience « Gas Exchange », un très fort dégagement d'oxygène fut détecté ce qui aurait pu être compatible avec la présence de microorganismes. Toutefois l'hypothèse biologique fut rapidement écartée car ce dégagement était également présent dans les témoins et se maintenait après stérilisation de l'échantillon de sol par chauffage à $145\text{ }^\circ\text{C}$. Lors du mode « mouillé », essais et témoins donnèrent les mêmes résultats. En effet, l'oxygène produit semblait découler de l'oxydation chimique de la matière organique. Cette expérience a permis de découvrir que la surface de Mars est un milieu oxydant (Oyama and Berdahl, 1977; Oyama et al., 1977)

- Les résultats de l'expérience « Labeled Release » furent considérés dans un premier temps positifs. La transformation de matière organique en CO₂ avait bien lieu et cessait dès que l'échantillon de sol était stérilisé par chauffage. De plus cette transformation n'avait pas lieu avec les témoins. En d'autres termes ces résultats semblaient compatibles avec la présence d'une activité biologique hétérotrophe (Levin and Straat, 1976b, 1977)

Cependant **la conclusion finale de ces trois expériences fut considérée comme une réponse négative à la présence d'une activité biotique**, malgré les résultats de l'expérience « Labeled Release ». Si des microorganismes martiens étaient présents à la surface de Mars, les composés organiques, qui les constituent, auraient dû alors être détectés. Un dernier instrument à bord des atterrisseurs, le Pyr/GC/MS, était destiné à détecter ces composés organiques (le détail complet de cet instrument et les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 4). Or aucun composé organique ne fut détecté ce qui semble indiquer qu'aucune vie actuelle n'est présente sur Mars. Les résultats de l'expérience « Labeled Release » restent encore à ce jour controversés : la plupart des scientifiques s'accordent à penser qu'elle mettait en évidence la chimie des processus inorganiques en milieu oxydant (Ponnamperuma et al., 1978) alors que certains continuent à affirmer que cette expérience a permis la mise en évidence d'une activité biologique.

5.2. Indices d'une vie passée

McKay et al. (1996) discutèrent de **la possible présence d'enregistrements fossiles d'une activité biologique martienne passée dans une météorite** nommée ALH84001. Premier point intéressant, cette météorite, découverte en 1984 en Antarctique, est une SNC supposée originaire de Mars (les arguments en faveur d'une origine martienne des SNC sont traités plus en détail dans le chapitre 2). Deuxième point, son âge : elle se serait formée il y a plus de quatre milliards d'années (Jagoutz et al., 1994) dans un environnement tempéré et chimiquement « réducteur » (McKay et al., 1996), c'est-à-dire durant la période où de l'eau liquide stable est supposée présente sur Mars (le phyllosien). D'ailleurs en observant finement la structure de la météorite, des fissures apparaissent et de l'eau à l'état liquide semble avoir coulé au travers. L'équipe de McKay fait donc l'inventaire des différents indices qui permettent de suggérer que cette météorite referme les traces d'une ancienne activité biologique martienne :

- dans les fissures de la météorite, des globules de carbonates se sont formés en présence d'eau liquide. Leur origine martienne a été déterminée grâce à leur âge : ils se seraient formés il y a environ 4 milliards d'années (Borg et al., 1999). Ces globules présentent plusieurs couches. Le centre est composé de calcite et est entouré par trois anneaux : un premier anneau noir composé de carbonate de fer (sidérite), un second anneau blanc composé de carbonate de magnésium (magnésite) et un troisième anneau qui contient des cristaux de magnétite et de sulfure de fer (Figure 14). La structure et la composition de ces globules de carbonates sont similaires à des dépôts de carbonates par minéralisation biologiquement induite par des bactéries

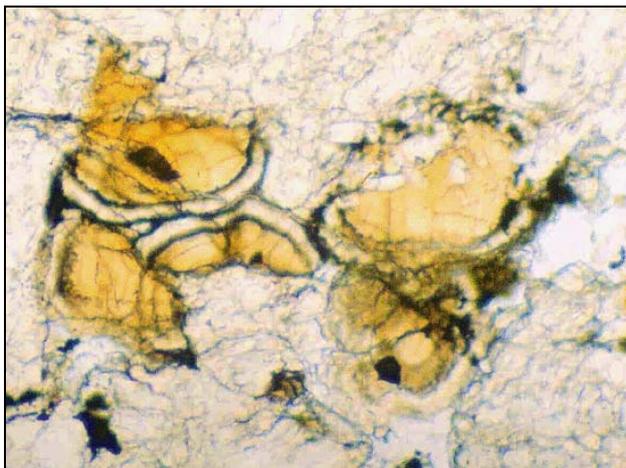


Figure 14 : Vue en coupe microscopique des globules de carbonates présents dans la météorite ALH84001. En orange la calcite, entourée de trois anneaux : en noir à l'intérieur, la sidérite, en blanc, la magnésite et en noir à l'extérieur, la magnétite et les sulfures de fer. Source : Photo d'Allan Treiman

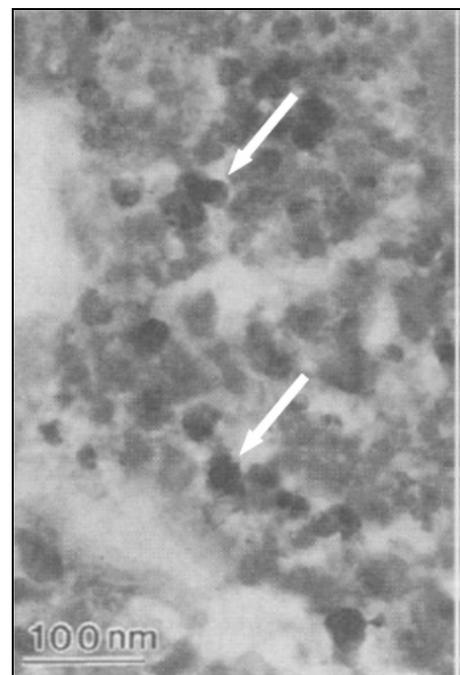


Figure 15 : Image prise en microscopie électronique à transmission de l'anneau contenant de la magnétite. Cette zone riche en magnétite montre la distribution des cristaux de magnétite. Source : (McKay et al., 1996)

- les grains de magnétite (Figure 15) et de sulfure de fer auraient pu également être produits par minéralisation biologique. Dans le cas des cristaux de magnétite, certaines morphologies sont similaires à celles de cristaux de magnétite produits par des bactéries magnétotactiques. De plus aucun processus abiotique connu ne produit de telles morphologies.

- des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) sont présents notamment dans les globules de carbonates. Ces HAP (Figure 16) pourraient être les reliquats d'une dégradation microbienne. Des analyses de l'environnement (neige, glaces) dans lequel a été retrouvé ALH84001 et des témoins lors de son transfert jusqu'en laboratoire indiquent que ces molécules sont propres à la météorite

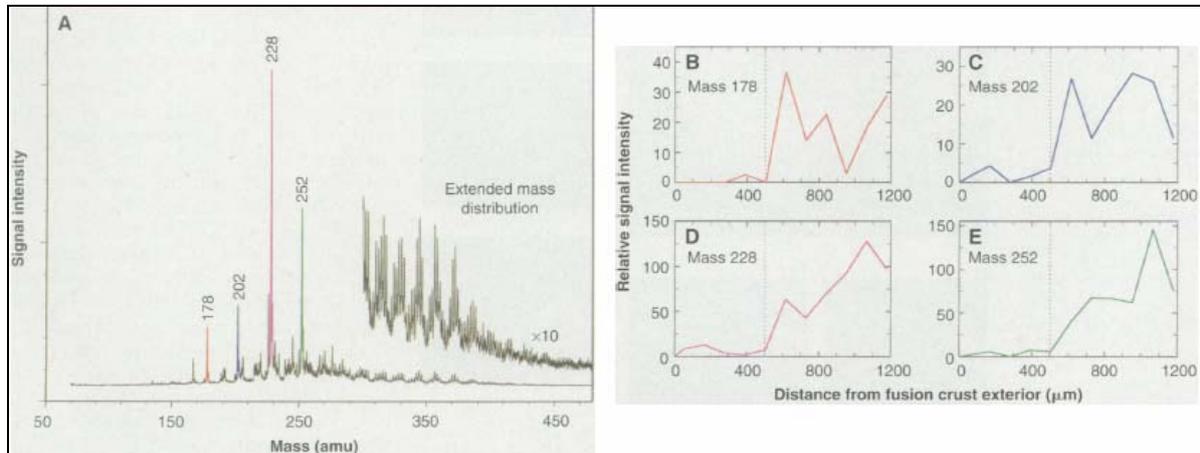


Figure 16 : À gauche (A), spectre moyen obtenu par spectrométrie de masse de l'intérieur des surfaces des fractures riches en carbonate, les masses 178, 202, 228 et 252 correspondent respectivement au phénanthrène, au pyrène, au chrysène et au pérylène ou benzopyrène. À droite (B, C, D, E), les signaux des HAP en fonction de la distance depuis la surface de la croûte de fusion de la météorite. Ces signaux indiquent que la concentration en HAP est nulle en surface et élevée à l'intérieur de la matrice minérale, ce qui serait un indicateur de la non contamination de la météorite. Source : (McKay et al., 1996)

- pour terminer, des structures morphologiques observables à très fort grossissement sont similaires en forme et en taille à des nanobactéries (Figure 17). Des formes allongées, qui ressemblent à des bactéries filamenteuses fossilisées dans des roches terrestres, ont été détectées.

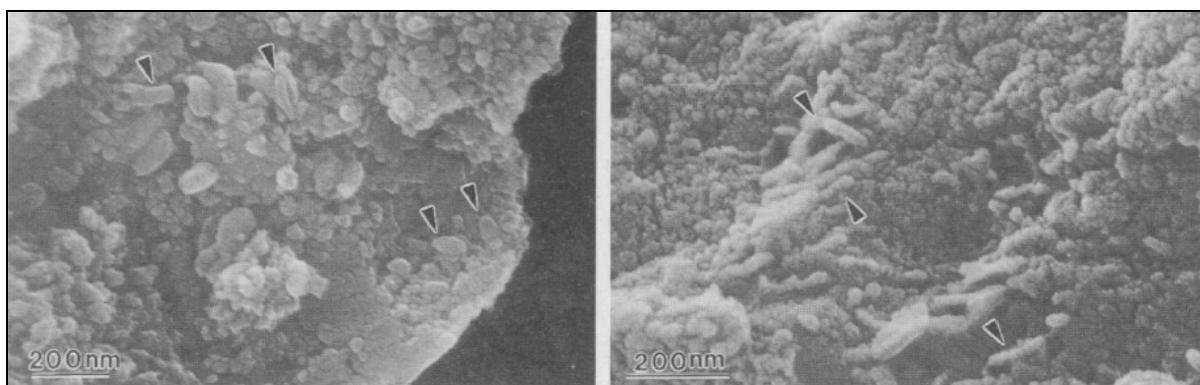


Figure 17 : Images prises en microscopie électronique analytique à balayage. À gauche, surface d'un anneau riche en fer dans laquelle des formes ovoïdes de 100 nm de long sont présentes. À droite, vue de la région centrale des globules de carbonate montrant des ovoïdes nanométriques et des formes allongées. Source : (McKay et al., 1996)

Suite à la publication de ces résultats, de nombreux travaux ont tenté d'expliquer la présence et la formation de ces indices par des processus inorganiques :

- les globules de carbonates auraient pu se former abiotiquement lors de l'impact à l'origine de l'éjection de la météorite dans l'espace (Scott et al., 1997), ou suite à des processus d'évaporation (Scott et al., 1998; Warren, 1998; Scott, 1999; Golden et al., 2001)
- la présence de HAP pourrait s'expliquer soit par de la contamination terrestre, soit par l'apport de HAP sur Mars, via le milieu interplanétaire. Dans cette deuxième hypothèse, la roche originelle de la météorite aurait pu renfermer ces HAP avant d'être éjectée dans l'espace (Becker et al., 1999; Bada, 2002). Il est d'ailleurs suggéré que ces deux sources sont à l'origine des HAP
- les formes allongées et les ovoïdes pourraient être des artefacts d'abrasion ou d'altération produits lors de la préparation de l'échantillon pour les analyses en microscopie (McKay et al., 1996)
- les cristaux de magnétite et de sulfure de fer auraient pu être formés par condensation directe d'un gaz ou par précipitation d'un fluide à haute température (Bradley et al., 1996). Toutefois la forme particulière d'une partie des cristaux de magnétite rappelant des cristaux biogéniques terrestres reste le seul argument qui n'a pas été pleinement expliqué par des processus inorganiques (Thomas-Keprta et al., 1998; Buseck et al., 2001)

McKay et al. (1996), bien que n'excluant pas la possibilité que tous ces indices aient pu être formés par des processus inorganiques, conclurent que la météorite ALH84001 contient les preuves d'une activité biologique martienne passée du fait que ces indices soient regroupés dans une étroite association spatiale. Toutefois **le verdict final des travaux portés sur cette météorite fut qu'elle ne contient pas de preuves formelles d'une vie martienne passée.**

5.3. Du méthane sur Mars

Récemment des analyses de la composition de l'atmosphère de Mars ont révélé la présence d'un composé organique : le **méthane** (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Mumma et al., 2004; Mumma et al., 2005), détecté notamment grâce au spectromètre à transformée de Fourier du télescope Canada-France-Hawaï depuis la Terre (Krasnopolsky et al., 2004) et grâce à l'instrument PFS (Planetary Fourier Spectrometer) (Formisano et al., 2004), embarqué à bord de la sonde Mars Express en orbite autour de Mars (Figure 18). Sa concentration atmosphérique moyenne serait d'environ 10 ppbv. Sa distribution spatiale est très variable et semble corrélée avec la présence de vapeur d'eau dans les régions équatoriales que sont Arabia, Elysium et Arcadia. Toutefois sa détection reste controversée.

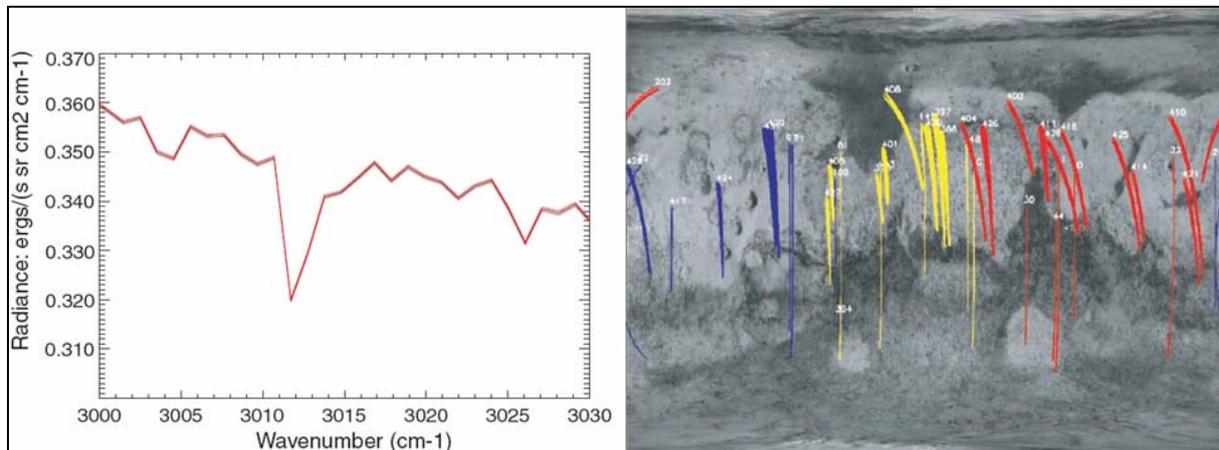


Figure 18 : À gauche : présentation d'une partie du spectre d'absorption infrarouge de l'atmosphère de Mars obtenu grâce à l'instrument PFS (Planetary Fourier Spectrometer) qui est un spectromètre à transformée de Fourier, embarqué à bord de la sonde Mars Express en orbite autour de Mars. Le méthane est identifié à 3018 cm^{-1} . À droite : Distribution géographique du méthane dans l'atmosphère de Mars. En rouge, fortes concentrations de méthane, en bleu concentrations moyennes, en jaune, faibles concentrations. Les fortes variations de la concentration de méthane semblent indiquer la présence de sources localisées. Source : (Formisano et al., 2004)

Sur la Terre, le méthane est principalement produit par l'activité biologique, et bien que d'autres sources inorganiques puissent contribuer à sa présence, cette molécule peut être considérée comme un indice d'une activité biologique. Par conséquent si la détection du méthane dans l'atmosphère de Mars était confirmée, sa présence serait surprenante pour les raisons suivantes :

- aucun modèle ne prédit sa formation par des processus photochimiques dans l'atmosphère de Mars (Krasnopolsky et al., 2004)

- le méthane a une durée de vie de quelques centaines d'années dans les conditions environnementales actuelles martienne (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004). Diverses voies de destruction, chimiques ou photochimiques (Tableau 1), sont à l'œuvre dans l'atmosphère de Mars et entraîneraient la disparition du méthane si aucune source ne l'alimente

| Reactions |
|--|
| $\text{CH}_4 + h\nu (1216 \text{ \AA}) \rightarrow \text{products}$ |
| $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ |
| $\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ |

Tableau 1 : Puits chimiques et photochimiques du méthane dans l'atmosphère de Mars. La photodécomposition du méthane a lieu en haute atmosphère. Source : (Nair et al., 1994; Krasnopolsky, 1995; Krasnopolsky et al., 2004)

- l'activité volcanique est une source de méthane sur Terre. De nombreux volcans ont été observés à la surface de Mars et par extrapolation, ces volcans pourraient relarguer du méthane dans l'atmosphère martienne (Atreya et al., 2007). Toutefois l'apport actuel de méthane par ces volcans semble peu probable compte tenu que les plus anciennes traces d'un volcanisme actif datent d'au moins 10 millions d'années (Hartmann and Neukum, 2001).
- la croûte martienne semble être composée majoritairement de roches volcaniques (voir chapitre 2). Il a été suggéré qu'en profondeur, ces roches ultramafiques pourraient être au contact d'eau liquide. L'interaction de l'eau liquide et de ces roches pourraient conduire (à des températures de plusieurs centaines de degrés) à la formation indirecte de méthane selon un processus hydrogéochimique appelé la serpentinisation (Atreya et al., 2007). Toutefois cette serpentinisation aurait lieu à de très grandes profondeurs (25 - 50 km), ce qui aurait pour conséquence de piéger le méthane à l'intérieur de la planète. Il est également possible que de la serpentinisation est lieu à plus basse température (40 - 90°C). La profondeur requise serait alors comprise entre 2 et 20 km (Atreya et al., 2007).
- du méthane a été détecté dans les comètes (Cottin et al., 1999). Toutefois l'apport cométaire est peu probable. En effet selon Krasnopolsky et al. (2004), la probabilité d'un impact cométaire sur une période équivalente à la durée de vie du méthane est environ de 2 %, tandis que Formisano et al. (2004) considère qu'un impact cométaire a lieu en moyenne tous les 62 millions d'années ce qui est également incompatible avec la présence de méthane.

- du méthane est également présent dans les objets météoritiques (Botta and Bada, 2002). Toutefois, les apports météoritiques et micrométéoritiques sur Mars semblent trop faibles. Pour Krasnopolsky et al. (2004), ces apports correspondraient à environ 4 % de la production requise pour obtenir la concentration actuelle de méthane tandis que Formisano et al. (2004) considère que l'apport micrométéoritique serait suffisant si toute la matière organique contenue dans les micrométéorites atteignant la surface de Mars, se convertit en méthane. Cependant ils admettent que cette approximation s'éloigne trop du cas réel et que l'apport micrométéoritique ne peut expliquer la concentration de méthane détecté.

La présence de méthane indique donc que l'atmosphère de Mars est hors équilibre thermodynamique puisque sa durée de vie n'excède pas quelques siècles. Le maintien de la concentration de méthane résulte donc d'un équilibre entre sources et puits. Par conséquent il a été suggéré que **des niches biologiques sous la surface de Mars pourraient accueillir des formes de vie primitive méthanogène** (Boston et al., 1992; Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004). D'ailleurs, la concentration de méthane n'est pas homogène et peut varier de 0 à 30 ppbv, ce qui traduit la présence de sources localisées (Formisano et al., 2004) qui pourraient être corrélées à ces niches écologiques. Toutefois, **accorder une origine tranchée au méthane reste encore beaucoup trop prématurée et de nouvelles données seront nécessaires pour tenter de déterminer son origine.**

6. Conclusion relative à la présence de vie passée et/ou présente sur Mars

Par conséquent la question d'une vie passée et/ou présente sur Mars reste encore très débattue. Le premier point important est de constater qu'en plus de quarante années d'exploration de la planète Mars, une seule mission a eu une vocation exobiologique. **De plus, bien que tous les indices d'intérêt exobiologique récoltés n'aient pu apporter les preuves formelles qu'une activité biologique martienne ait un jour émergée, l'inverse est également valable : ces indices ne sont pas non plus des preuves de l'absence de vie martienne.** Que faut il en conclure ?

- Les expériences biologiques à bord des atterrisseurs Viking avaient pour objectif de trancher la question de la présence ou non d'une forme de vie actuelle sur Mars. Aucune activité biologique ne fut détectée. Pourtant le véritable verdict de ces expériences serait de constater qu'il n'y aurait pas eu, à la fin des années 70, une activité biologique de type terrestre sur deux points localisés représentant quelques mètres carrés de la surface de Mars, dans les dix premiers centimètres du sol.
- Les reliques supposées biogéniques de la météorite ALH84001 auraient des origines inorganiques et n'apporteraient pas de preuves concluantes de la présence d'une activité biologique passée martienne. Bien que son origine martienne est fortement suggérée, 2 kg de roche, dont le milieu de formation et de déposition est inconnu, ne pourrait être un échantillonnage suffisant dans le cas d'un objet aussi massif et aussi complexe que Mars. De plus, un doute persiste sur l'origine d'une partie des cristaux de magnétite.
- Enfin la présence de méthane dans l'atmosphère de Mars est surprenante pour un corps dont l'atmosphère était jusqu'alors considérée comme thermodynamiquement à l'équilibre (Lewis and Prinn, 1984). Pour exemple, la composition de l'atmosphère terrestre, qui est considérée hors équilibre, reflète directement l'activité biologique. Bien que de nombreuses sources inorganiques pourraient, à elles seules, être à l'origine du méthane, la présence de niches écologiques peut décemment être une piste à envisager.

- Cette planète pourrait avoir hébergé les ingrédients clés de l'émergence du vivant d'après nos connaissances. Certes, les chemins d'évolution de Mars et de la Terre semblent s'être séparés très tôt dans leur histoire, cependant il est tout à fait envisageable que des conditions analogues aient été présentes sur les deux planètes dans les premières centaines de millions d'années qui ont suivi leur formation. Il est très probable que ces conditions aient conduit à l'émergence des premières formes de vie terrestres dont les plus vieux enregistrements sédimentaires dateraient au plus de 3,5 milliards d'années (Lowe, 1980; Walter et al., 1980; Byerly et al., 1986; Allwood et al., 2006). En d'autres termes, si la naissance de la vie sur la Terre résulte de processus physico-chimiques reproductibles, il n'y aurait pas de raison, *a priori*, pour que ces mêmes processus n'aient pas permis également l'apparition de la vie sur Mars. Inversement, en démontrer l'absence, alors que toutes les conditions étaient favorables, ne serait pas dénuée de sens : pourquoi la vie aurait émergé sur la Terre et pas sur Mars ? La liste des paramètres jugés indispensables est elle incomplète, voire fautive ? Dans ce cas, quels seraient le ou les éléments qui font défauts ?

Toujours est-il que Mars offre de bien meilleures archives géologiques que la Terre : la moitié de ses terrains sont âgés de plus de 3,8 milliards d'années, alors que sur la Terre, seulement 1 % de sa surface a plus de 2 milliards d'années, conséquence de la tectonique des plaques qui efface irrémédiablement d'éventuelles informations sur l'origine de la vie. Il a même été suggéré que la vie aurait pu apparaître en premier sur Mars pour deux raisons principales :

- la petite taille de Mars aurait alors été un avantage au début de son histoire, car sa surface se serait refroidie plus rapidement que celle de la Terre, favorisant la présence d'eau liquide plus tôt
- Mars n'a pas subi d'impact gigantesque comparable à celui supposé être à l'origine de la Lune et avoir soufflé l'atmosphère primitive de la Terre (Hartmann, 1984; Dickinson and Newsom, 1985)

Par conséquent, la question d'une activité biologique sur Mars s'appuie certes sur des hypothèses parfois controversées, mais aussi sur de solides arguments qui justifient de s'y intéresser. **Dans le cadre de cette étude, l'hypothèse sera faite qu'une forme de vie ait pu apparaître durant les premières centaines de millions d'années de l'histoire de Mars.**

7. Quels indices de vie rechercher sur Mars ?

Les organismes vivants terrestres laissent de nombreuses traces de leur activité qui peuvent être classer en :

- **traces organiques** : matière organique, homochiralité...
- **traces inorganiques (minérales)** : biominéraux, fossiles...
- **traces d'activités métaboliques** : anomalie isotopique, production de composés volatiles...

Cet inventaire n'est pas exhaustif et d'autres indicateurs biologiques peuvent être inclus. Dans le cas particulier de Mars, il faut dans un premier temps définir quels seraient les indices de vie les plus pertinents à mettre en évidence :

- les conditions environnementales martiennes passées favorables à l'apparition de la vie n'auraient duré, au maximum, que 700 millions d'années. Par comparaison avec la Terre, les traces des premières formes de vie primitives de type procaryote (bactéries ou Archées) avérées dateraient d'environ 3,3 à 3,5 milliards d'années sous forme de stromatolites (Lowe, 1980; Walter et al., 1980; Byerly et al., 1986; Allwood et al., 2006), tandis que certains enregistrements isotopiques (controversés) repousseraient son apparition à 3,85 milliards d'années (Fedo and Whitehouse, 2002). Les biomarqueurs les plus anciens de l'émergence de formes de vie plus évoluées de type eucaryote unicellulaire, connus à ce jour, dateraient de 2,7 milliards d'années (Brocks et al., 1999; Brocks et al., 2003) et les plus anciens fossiles connus d'une vie de type eucaryote multicellulaire datent de 1,2 milliard d'années (Butterfield, 2000). Par conséquent, il aurait fallu, dans les conditions terrestres, entre 0,8 et 1,1 milliard d'années de maturation et d'évolution génétiques pour passer d'organismes procaryotes aux organismes eucaryotes unicellulaires et entre 2,3 et 2,6 milliards d'années pour que les organismes multicellulaires apparaissent. Bien que les processus biologiques et environnementaux, permettant ces transitions, ne soient pas connus à ce jour, le facteur temps est sûrement une des conditions nécessaires qui entre en jeu pour passer d'une vie primitive à une vie plus évoluée. **Compte tenu de ces paramètres, l'hypothèse sera faite que si une forme de vie est apparue sur Mars, même en supposant qu'elle soit apparue très rapidement après la formation de Mars, le temps nécessaire à son**

évolution fut trop court, donc ce fut une forme de vie primitive de type bactérien.

- parmi le large choix **d'indices de vie** que pourraient laisser une activité biologique bactérienne à la surface de Mars, le choix a été de se focaliser sur ceux **capables de résister sur de longues périodes géologiques**. En effet, il est possible que suite à la détérioration de l'environnement martien, toute activité biologique en surface ait cessé. Par conséquent, seuls d'éventuels enregistrements fossiles datant de plusieurs milliards d'années seraient accessibles.

8. Sélection des indices de vie liés à ces travaux

Parmi ces indices de vie produits par une activité biologique de type procaryote et capables de résister sur de longues périodes géologiques, deux choix ont paru les plus pertinents :

- **les biominéraux** constitués de matériaux inorganiques
- **la matière organique**, notamment certains biomarqueurs bactériens

Les travaux de cette thèse s'articuleront donc autour de ces deux axes :

- dans le **chapitre 2**, la notion de biominéral sera définie puis l'inventaire des biominéraux terrestres connus et de leurs propriétés sera effectué. La liste des biominéraux sera comparée avec la composition minéralogique de la surface de Mars afin de définir quels sont les biominéraux les plus pertinents à étudier
- dans le **chapitre 3**, un protocole expérimental capable de discriminer les biominéraux et leurs homologues abiotiques sera mis en place afin de mettre en évidence une signature biologique. Ce protocole expérimental devra avoir la capacité d'être exploitable dans le cadre d'une exploration in situ de la surface de Mars ou dans le cadre d'analyses réalisées suite à un retour d'échantillons martiens
- dans le **chapitre 4**, les sources de composés organiques à la surface de Mars seront déterminées, notamment biologiques, ainsi que les molécules organiques susceptibles d'être présentes, et les conditions environnementales actuelles auxquelles elles sont soumises
- dans le **chapitre 5**, une expérience reproduisant certains paramètres de la surface de Mars sera mise en place afin de comprendre l'évolution de la matière organique sur cette planète et l'implication sur la résistance de composés organiques d'intérêt exobiologique.

9. Bibliographie

- Acuna, M. H., Connerney, J. E., Lin, R. P., Mitchell, D., Reme, H., Mazelle, C., Vignes, D., Ness, N. F. and Cloutier, P. (2001) The Magnetic Field of Mars - A Window into Mars' Past. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 41, 06.
- Acuña, M. H., Connerney, J. E. P., Wasilewski, P., Lin, R. P., Mitchell, D., Anderson, K. A., Carlson, C. W., McFadden, J., Rème, H., Mazelle, C., et al. (2001) Magnetic field of Mars: Summary of results from the aerobraking and mapping orbits. *Journal of Geophysical Research*, 106, 23403-23418.
- Allegre, C. (1999) *L'Ecume De La Terre*. ed. Fayard, 338.
- Allwood, A. C., Walter, M. R., Kamber, B. S., Marshall, C. P. and Burch, I. W. (2006) Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature*, 441, 714-718.
- Atreya, S. K. and Gu, Z. G. (1994) Stability of the Martian atmosphere: Is heterogeneous catalysis essential? *Journal of Geophysical Research*, 99, 13133-13145.
- Atreya, S. K., Mahaffy, P. R. and Wong, A.-S. (2007) Methane and related trace species on Mars: Origin, loss, implications for life, and habitability. *Planetary and Space Science*, 55, 358-369.
- Bada, J. L. (2002) Amino Acids and Other Organic Compounds in Antarctic Meteorites and Ice. *NASA STI/Recon Technical Report N*, 02, 44096.
- Baker, V. R., Carr, M. H., Gulick, V. C., Williams, C. R. and Marley, M. S. (1992) In *Mars*, pp. 493-522.
- Baker, V. R. and Milton, D. J. (1974) Erosion by catastrophic floods on Mars and Earth. *Icarus*, 23, 27-41.
- Bandfield, J. L., Glotch, T. D. and Christensen, P. R. (2003) Spectroscopic Identification of Carbonate Minerals in the Martian Dust. *Science*, 301, 1084-1087.
- Becker, L., Popp, B., Rust, T. and Bada, J. L. (1999) The Origin of Organic Matter in the Martian Meteorite ALH84001. *Advances in Space Research*, 24, 477-488.
- Bernstein, M. (2006) Prebiotic materials from on and off the early Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361, 1689-1702.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gendrin, A., Gondet, B., Poulet, F., Berthé, M., Soufflot, A., Arvidson, R., Mangold, N., Mustard, J., et al. (2005) Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science*, 307, 1576-1581.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F. A. ç. A. o., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P. and Forget, F. (2006) Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, 312, 400-404.
- Bland, P. A., Smith, T. B., Jull, A. J. T., Berry, F. J., Bevan, A. W. R., Cloudt, S. and Pillinger, C. T. (1996) The flux of meteorites to the Earth over the last 50,000 years. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 283, 551.
- Bolin, B., Degens, E. T., Kempe, S. and Kettner, P. (1979) *The Global Carbon Cycle*.
- Borg, L. E., Connelly, J. N., Nyquist, L. E. and Shih, C.-Y. (1999) Pb-Pb Age of the Carbonates in the Martian Meteorite ALH84001. *Journal*, 30, 1430.
- Boston, P. J., Ivanov, M. V. and P. McKay, C. (1992) On the possibility of chemosynthetic ecosystems in subsurface habitats on Mars. *Icarus*, 95, 300-308.
- Botta, O. and Bada, J. L. (2002) Extraterrestrial Organic Compounds in Meteorites. *Surveys in Geophysics*, 23, 411-467.
- Bradley, J. P., Harvey, R. P. and McSween, H. Y., Jr. (1996) Magnetite whiskers and platelets in the ALH84001 Martian meteorite: Evidence of vapor phase growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 5149-5155.
- Brinton, K. L. F., Engrand, C., Glavin, D. P., Bada, J. L. and Maurette, M. (1998) A Search for Extraterrestrial Amino Acids in Carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 28, 413-424.
- Brocks, J. J., Buick, R., Summons, R. E. and Logan, G. A. (2003) A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4321-4335.
- Brocks, J. J., Logan, G. A., Buick, R. and Summons, R. E. (1999) Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science*, 285, 1033-1036.
- Bullock, M. A., Stoker, C. R., McKay, C. P. and Zent, A. P. (1994) A Coupled Soil-Atmosphere Model of H₂O₂ on Mars. *Icarus*, 107, 142-154.
- Buseck, P. R., Dunin-Borkowski, R. E., Devouard, B., Frankel, R. B., McCartney, M. R., Midgley, P. A., Posfai, M. and Weyland, M. (2001) Magnetite morphology and life on Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98, 13490-13495.

- Butterfield, N. J. (2000) *Bangiomorpha pubescens* n. gen., n. sp.: implications for the evolution of sex, multicellularity, and the Mesoproterozoic/Neoproterozoic radiation of eukaryotes. *Paleobiology*, 26, 386-404.
- Byerly, G. R., Lower, D. R. and Walsh, M. M. (1986) Stromatolites from the 3,300-3,500-Myr Swaziland Supergroup, Barberton Mountain Land, South Africa. *Nature*, 319, 489-491.
- Carr, M. H. (1979) Formation of Martian flood features by release of water from confined aquifers. *Journal of Geophysical Research*, 84, 2995-3007.
- Chapman, C. R., Cohen, B. A. and Grinspoon, D. H. (2007) What are the real constraints on the existence and magnitude of the late heavy bombardment? *Icarus*, 189, 233-245.
- Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Clark, R. N., Edgett, K. S., Hamilton, V. E., Hoefen, T., Kieffer, H. H., Kuzmin, R. O., Lane, M. D., Malin, M. C., et al. (2000) Detection of crystalline hematite mineralization on Mars by the Thermal Emission Spectrometer: Evidence for near-surface water. *Journal of Geophysical Research*, 105, 9623-9642.
- Christensen, P. R., Morris, R. V., Lane, M. D., Bandfield, J. L. and Malin, M. C. (2001) Global mapping of Martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early Mars. *Journal of Geophysical Research*, 106, 23873-23886.
- Christensen, P. R., Wyatt, M. B., Glotch, T. D., Rogers, A. D., Anwar, S., Arvidson, R. E., Bandfield, J. L., Blaney, D. L., Budney, C., Calvin, W. M., et al. (2004) Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES Experiment on the Opportunity Rover. *Science*, 306, 1733-1739.
- Chyba, C. and Sagan, C. (1990) Cometary and Asteroidal Delivery of Prebiotic Organics vs. In Situ Production on the Early Earth. *Journal*, 22, 1097.
- Chyba, C. F. and Sagan, C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery, and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*, 355, 125-132.
- Clancy, R. T. and Nair, H. (1996) Annual (perihelion-aphelion) cycles in the photochemical behavior of the global Mars atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 101, 12785-12790.
- Clancy, R. T., Sandor, B. J. and Moriarty-Schieven, G. H. (2004) A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H₂O₂. *Icarus*, 168, 116-121.
- Clemett, S. J., Chillier, X. D. F., Gillette, S., Zare, R. N., Maurette, M., Engrand, C. and Kurat, G. (1998) Observation of Indigenous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in 'Giant' carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 28, 425-448.
- Clemett, S. J., Maechling, C. R., Zare, R. N., Swan, P. D. and Walker, R. M. (1993) Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles. *Science*, 262, 721-725.
- Clifford, S. M. and Parker, T. J. (2001) The Evolution of the Martian Hydrosphere: Implications for the Fate of a Primordial Ocean and the Current State of the Northern Plains. *Icarus*, 154, 40-79.
- Cockell, C. S., Catling, D. C., Davis, W. L., Snook, K., Kepner, R. L., Lee, P. and McKay, C. P. (2000) The Ultraviolet Environment of Mars: Biological Implications Past, Present, and Future. *Icarus*, 146, 343-359.
- Cockell, C. S. and Raven, J. A. (2004) Zones of photosynthetic potential on Mars and the early Earth. *Icarus*, 169, 300-310.
- Connerney, J. E. P., Acuna, M. H., Ness, N. F., Kletetschka, G., Mitchell, D. L., Lin, R. P. and Reme, H. (2005) From the Cover: Tectonic implications of Mars crustal magnetism. *PNAS*, 102, 14970-14975.
- Connerney, J. E. P., Acuna, M. H., Wasilewski, P. J., Ness, N. F., Reme, H., Mazelle, C., Vignes, D., Lin, R. P., Mitchell, D. L. and Cloutier, P. A. (1999) Magnetic Lineations in the Ancient Crust of Mars. *Science*, 284, 794.
- Cottin, H., Gazeau, M. C. and Raulin, F. (1999) Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science*, 47, 1141-1162.
- Dartnell, L. R., Desorgher, L., Ward, J. M. and Coates, A. J. (2007) Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: Implications for astrobiology. *Geophysical Research Letters*, 34, 02207.
- Dickinson, T. and Newsom, H. E. (1985) A Possible Test of the Impact Theory for the Origin of the Moon. *Journal*, 16, 183-184.
- Dickson, J. L., Head, J. W., Marchant, D. R., Morgan, G. A. and Levy, J. S. (2007) Recent Gully Activity on Mars: Clues from Late-Stage Water Flow in Gully Systems and Channels in the Antarctic Dry Valleys. *Journal*, 38, 1678.
- Edgett, K. S. and Parker, T. J. (1997) Water on early Mars: Possible subaqueous sedimentary deposits covering ancient cratered terrain in western Arabia and Sinus Meridiani. *Geophysical Research Letters*, 24, 2897.

- Encrenaz, T., Bézard, B., Greathouse, T. K., Richter, M. J., Lacy, J. H., Atreya, S. K., Wong, A. S., Lebonnois, S., Lefèvre, F. and Forget, F. (2004) Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus*, 170, 424-429.
- Fedo, C. M. and Whitehouse, M. J. (2002) Metasomatic Origin of Quartz-Pyroxene Rock, Akilia, Greenland, and Implications for Earth's Earliest Life. *Science*, 296, 1448-1452.
- Forget, F., Costard, F. and Lognonné, P. (2006) La planète Mars - Histoire d'un autre monde. *Belin*, 159.
- Forget, F. and Pierrehumbert, R. T. (1997) Warming Early Mars with Carbon Dioxide Clouds That Scatter Infrared Radiation. *Science*, 278, 1273.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N. and Giuranna, M. (2004) Detection of Methane in the Atmosphere of Mars. *Science*, 306, 1758-1761.
- Gendrin, A., Mangold, N., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gondet, B., Poulet, F., Bonello, G., Quantin, C., Mustard, J., Arvidson, R., et al. (2005) Sulfates in Martian Layered Terrains: The OMEGA/Mars Express View. *Science*, 307, 1587-1591.
- Giampapa, M. S. and Imhoff, C. L. (1985) The ambient radiation field of young solar systems Ultraviolet and X-ray emission from T Tauri stars. *Journal*, 386-404.
- Gilliland, R. L. (1989) Solar evolution. *Global and Planetary Change*, 1, 35-55.
- Glavin, D. P., Matrajt, G. and Bada, J. L. (2004) Re-examination of amino acids in Antarctic micrometeorites. *Advances in Space Research*, 33, 106-113.
- Golden, D. C., Ming, D. W., Schwandt, C. S., Lauer, H. V., Jr., Morris, R. V., Lofgren, G. E. and McKay, G. A. (2001) Comparison of Carbonate Globules Formed Synthetically by Hydrothermal Precipitation with Martian Meteorite ALH84001 Carbonate Globules. *Journal*, 32, 2054.
- Gough, D. O. (1981) Solar interior structure and luminosity variations. *Solar Physics*, 74, 21-34.
- Halliday, I., Blackwell, A. T. and Griffin, A. A. (1989) The flux of meteorites on the earth's surface. *Meteoritics*, 24, 173-178.
- Hartmann, W. K. (1984) Lunar origin: The role of giant impacts. *LPI Contributions*, 540, 52.
- Hartmann, W. K. and Neukum, G. (2001) Cratering Chronology and the Evolution of Mars. *Space Science Reviews*, 96, 165-194.
- Head, J. W. (2001) Exploration for Standing Bodies of Water on Mars: When Were They There, Where did They go, and What are the Implications for Astrobiology? *AGU Fall Meeting Abstracts*, 21, 03.
- Head, J. W., Kreslavsky, M., Hiesinger, H., Ivanov, M., Pratt, S., Seibert, N., Smith, D. E. and Zuber, M. T. (1998) Oceans in the past history of mars: Tests for their presence using Mars Orbiter Laser Altimeter (MOLA) data. *Geophysical Research Letters*, 25, 4401-4404.
- Hiesinger, H. and Head, J. W., III (2002) Topography and morphology of the Argyre Basin, Mars: implications for its geologic and hydrologic history. *Planetary and Space Science*, 50, 939-981.
- Hubbard, J. S. (1976) The pyrolytic release experiment: measurement of carbon assimilation. *Origins of Life*, 7, 281-292.
- Jagoutz, E., Sorowka, A., Vogel, J. D. and Wanke, H. (1994) ALH 84001: Alien or progenitor of the SNC family? *Meteoritics*, 29, 478-479.
- Kasting, J. F. (1996) Habitability of Planets. *Journal*, 10.
- Kasting, J. F. (2001) Habitable Zones Around Stars and the Search for Extraterrestrial Life. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 21, 01.
- Kasting, J. F. (2002) Greenhouse Models of Early Mars Climate. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 51, 0345.
- Kasting, J. F., Brown, L. L., Acord, J. M. and Pollack, J. B. (1992) Was early Mars warmed by ammonia? *Journal*, 84-85.
- Kasting, J. F., Whitmire, D. P. and Reynolds, R. T. (1993) Habitable Zones around Main Sequence Stars. *Icarus*, 101, 108-128.
- Klein, H. P. (1978) The Viking biological experiments on Mars. *Icarus*, 34, 666-674.
- Klein, H. P., Horowitz, N. H., Levin, G. V., Oyama, V. I., Lederberg, J., Rich, A., Hubbard, J. S., Hobby, G. L., Straat, P. A., Berdahl, B. J., et al. (1976) The Viking Biological Investigation: Preliminary Results. *Science*, 194, 99-105.
- Klingelhöfer, G., Morris, R. V., Bernhardt, B., Schröder, C., Rodionov, D. S., de Souza, P. A., Yen, A., Gellert, R., Evlanov, E. N., Zubkov, B., et al. (2004) Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer. *Science*, 306, 1740-1745.
- Kliore, A., Fjeldbo, G., Seidel, B. L. and Rasool, S. I. (1969) Mariners 6 and 7: Radio Occultation Measurements of the Atmosphere of Mars. *Science*, 166, 1393-1397.
- Krasnopolsky, V. A. (1993) Photochemistry of the Martian Atmosphere (Mean Conditions). *Icarus*, 101, 313-332.

- Krasnopolsky, V. A. (1995) Uniqueness of a solution of a steady state photochemical problem: Applications to Mars. *Journal of Geophysical Research*, 100, 3263-3276.
- Krasnopolsky, V. A., Maillard, J. P. and Owen, T. C. (2004) Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus*, 172, 537-547.
- Kuhn, W. R. and Atreya, S. K. (1979) Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 57-64.
- Kuiper, G. P. (1955) On the Martian Surface Features. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 67, 271.
- Langevin, Y., Poulet, F., Bibring, J.-P. and Gondet, B. (2005) Sulfates in the North Polar Region of Mars Detected by OMEGA/Mars Express. *Science*, 307, 1584-1586.
- Leverington, D. W. and Maxwell, T. A. (2004) An igneous origin for features of a candidate crater-lake system in western Memnonia, Mars. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 109, 06006.
- Levin, G. V. and Straat, P. A. (1976a) Labeled release - an experiment in radiorespirometry. *Origins of Life*, 7, 293-311.
- Levin, G. V. and Straat, P. A. (1976b) Viking labeled release biology experiment - Interim results. *Science*, 194, 1322-1329.
- Levin, G. V. and Straat, P. A. (1977) Recent results from the Viking Labeled Release experiment on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4663-4667.
- Lewis, J. S. and Prinn, R. G. (1984) Planets and their atmospheres - Origin and evolution. *Orlando FL Academic Press Inc International Geophysics Series*, 33.
- Love, S. G. and Brownlee, D. E. (1993) A Direct Measurement of the Terrestrial Mass Accretion Rate of Cosmic Dust. *Science*, 262, 550.
- Lowe, D. R. (1980) Stromatolites 3,400-Myr old from the Archean of Western Australia. *Nature*, 284, 441-443.
- Mangold, N., Ansan, V. and Quantin, C. (2004a) Martian valley networks observed with THEMIS data: New evidence for surface runoff. *Journal*, 35, 1688.
- Mangold, N., Quantin, C., Ansan, V., Delacourt, C. and Allemand, P. (2004b) Evidence for Precipitation on Mars from Dendritic Valleys in the Valles Marineris Area. *Science*, 305, 78-81.
- Masursky, H. (1973) An Overview of Geological Results from Mariner 9. *Journal of Geophysical Research*, 78, 4009-4030.
- Maurette, M. (1998) Carbonaceous Micrometeorites and the Origin of Life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 385-412.
- Maurette, M., Brack, A., Kurat, G., Perreau, M. and Engrand, C. (1995) Were micrometeorites a source of prebiotic molecules on the early Earth? *Advances in Space Research*, 15, 113-126.
- McKay, D. S., Gibson, E. K., Thomas-Keprta, K. L., Vali, H., Romanek, C. S., Clemett, S. J., Chiller, X. D. F., Maechling, C. R. and Zare, R. N. (1996) Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001. *Science*, 273, 924-930.
- Milliken, R. E., Grotzinger, J., Grant, J., Murchie, S. and Team, C. S. (2007) Clay Minerals in Holden Crater as Observed by MRO CRISM. *LPI Contributions*, 1353, 3282.
- Moore, J. M. and Howard, A. D. (2005) Large alluvial fans on Mars. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 110, 04005.
- Moore, J. M., Howard, A. D., Dietrich, W. E. and Schenk, P. M. (2003) Martian Layered Fluvial Deposits: Implications for Noachian Climate Scenarios. *Geophysical Research Letters*, 30.
- Mumma, M. J., Novak, R. E., DiSanti, M. A., Bonev, B. P. and Dello Russo, N. (2004) Detection and Mapping of Methane and Water on Mars. *Journal*, 36, 1127.
- Mumma, M. J., Novak, R. E., Hewagama, T., Villanueva, G. L., Bonev, B. P., DiSanti, M. A., Smith, M. D. and Dello Russo, N. (2005) Absolute Abundance of Methane and Water on Mars: Spatial Maps. *Journal*, 37, 669.
- Nair, H., Allen, M., Anbar, A. D., Yung, Y. L. and Clancy, R. T. (1994) A Photochemical Model of the Martian Atmosphere. *Icarus*, 111, 124-150.
- Neukum, G., Ivanov, B. A. and Hartmann, W. K. (2001) Cratering Records in the Inner Solar System in Relation to the Lunar Reference System. *Space Science Reviews*, 96, 55-86.
- Newman, M. J. and Rood, R. T. (1977) Implications of solar evolution for the earth's early atmosphere. *Science*, 198, 1035-1037.
- Öner, A. T., Ruiz, J., Fairén, A. G., Tejero, R. and Dohm, J. M. (2004) The Volume of Possible Ancient Oceanic Basins in the Northern Plains of Mars. *Journal*, 35, 1319.
- Owen, T. (1992) In *Mars*, pp. 818-834.
- Oyama, V. I. (1972) The Gas Exchange Experiment for Life Detection: The Viking Mars Lander. *Icarus*, 16, 167.

- Oyama, V. I. and Berdahl, B. J. (1977) The Viking gas exchange experiment results from Chryse and Utopia surface samples. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4669-4676.
- Oyama, V. I., Berdahl, B. J. and Carle, G. C. (1977) Preliminary findings of the Viking gas exchange experiment and a model for Martian surface chemistry. *Nature*, 265, 110-114.
- Parker, T. J. (1998) Mapping of Possible "Oceanus Borealis" Shorelines on Mars: A Status Report. *Journal*, 29, 1965.
- Patel, M. R., Zarnecki, J. C. and Catling, D. C. (2002) Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science*, 50, 915-927.
- Perron, J. T., Mitrovica, J. X., Manga, M., Matsuyama, I. and Richards, M. A. (2007) Evidence for an ancient martian ocean in the topography of deformed shorelines. *Nature*, 447, 840-843.
- Pizzarello, S., Cooper, G. W. and Flynn, G. J. (2006) In *Meteorites and the Early Solar System II*, pp. 625-651.
- Ponnamperuma, C., Shimoyama, A., Yamada, M., Hobo, T. and Pal, R. (1978) Possible surface reactions on Mars. II - Implication for Viking labeled release results. *Journal*, 45-49.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J. F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R. E., Gondet, B. and Gomez, C. (2005) Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, 438, 623-627.
- Scott, E. R. D. (1999) Origin of carbonate-magnetite-sulfide assemblages in Martian meteorite ALH84001. *Journal of Geophysical Research*, 104, 3803-3814.
- Scott, E. R. D., Krot, A. N. and Yamaguchi, A. (1998) Carbonates in fractures of martian meteorite ALH84001: Petrologic evidence for impact origin. *Meteoritics and Planetary Science*, 33, 709-719.
- Scott, E. R. D., Yamaguchi, A. and Krot, A. N. (1997) Petrological evidence for shock melting of carbonates in the martian meteorite ALH84001. *Nature*, 387, 377-379.
- Sotin, C., Couturier, F. and Bibring, J. (2006) Analysis of Gravity Potential Along Paleo-shorelines on Mars: Implications for Ocean on Very Early Mars. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 31, 0139.
- Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Bell, J. F., Brückner, J., Cabrol, N. A., Calvin, W., Carr, M. H., Christensen, P. R., Clark, B. C., Crumpler, L., et al. (2004) The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars. *Science*, 306, 1698-1703.
- Taylor, S., Lever, J. H. and Harvey, R. P. (1998) Accretion rate of cosmic spherules measured at the South Pole. *Nature*, 392, 899.
- Thomas-Keperta, K. L., Bazylnski, D. A., Wentworth, S. J., McKay, D. S., Golden, D. C., Gibson, E. K., Jr. and Romanek, C. S. (1998) Mineral Biomarkers in Martian Meteorite Allan Hills 84001? *Journal*, 51.
- Walter, M. R., Buick, R. and Dunlop, J. S. R. (1980) Stromatolites 3,400-3,500 Myr old from the North Pole area, Western Australia. *Nature*, 284, 443-445.
- Warren, P. H. (1998) Petrologic evidence for low-temperature, possibly flood evaporitic origin of carbonates in the ALH84001 meteorite. *Journal of Geophysical Research*, 103, 16759-16774.
- Yen, A. S., Kim, S. S., Hecht, M. H., Frant, M. S. and Murray, B. (2000) Evidence That the Reactivity of the Martian Soil Is Due to Superoxide Ions. *Science*, 289, 1909-1912.

Chapitre 2 (résumé) :

La première voie qui a été explorée concerne les biominéraux. L'hypothèse a été faite qu'une meilleure compréhension des processus de formation des biominéraux et leur distinction de leurs équivalents abiotiques (c'est-à-dire des minéraux de même composition chimique et minéralogique mais formés dans des conditions abiotiques) devraient être considérées comme une piste prometteuse pour détecter d'éventuelles traces d'activités biologiques sur Mars. De plus les biominéraux peuvent constituer des enregistrements fossiles de ces activités, capables de perdurer sur des échelles de temps de plusieurs millions, voire plusieurs milliards d'années. Ils sont d'ailleurs, à ce jour, parmi les plus anciennes traces avérées de l'activité biologique terrestre.

Dans un premier temps, l'inventaire des biominéraux terrestres connus et de leurs caractéristiques et propriétés intrinsèques a été effectué. Le terme de biominéral fait référence aux minéraux, c'est-à-dire aux solides inorganiques, et exceptionnellement organiques, qui sont synthétisés par les organismes vivants, eucaryotes et procaryotes. À ce jour, une soixantaine de biominéraux ont été mis en évidence et sont produits selon deux processus de biominéralisation fondamentalement différents, basés sur la nature et le degré de contrôle biologique : la minéralisation « biologiquement contrôlée » et la minéralisation « biologiquement induite ». Lors de la minéralisation biologiquement contrôlée (qui concerne principalement les organismes eucaryotes), l'organisme vivant utilise les activités cellulaires nécessaires à la nucléation, la croissance, la composition chimique, la morphologie et la localisation finale intra ou extracellulaire du minéral qui est formé, pour répondre à un besoin métabolique. La minéralisation biologiquement induite (qui concerne principalement les organismes procaryotes) est le résultat de la précipitation secondaire de minéraux, sans intérêt pour l'organisme, qui intervient lors d'interactions entre l'activité biologique et l'environnement local. Il apparaît que les biominéraux produits par minéralisation biologiquement induite auraient la plus grande probabilité d'être présents sur Mars car si la vie y est apparue, il est probable que ce fut une vie primitive de type procaryote, compte tenu de la courte période de temps durant laquelle les conditions environnementales martiennes lui auraient été favorables.

À partir de ces informations relatives aux biominéraux, la seconde étape de cette étude a été de déterminer la minéralogie de la surface martienne, de la comparer avec les différents biominéraux terrestres connus, pour définir quels seraient les biominéraux induits susceptibles d'être sur Mars. Trois principales sources de données ont permis d'obtenir cette minéralogie : des analyses *in situ*, en orbite autour de Mars et à partir de la minéralogie des météorites SNC supposées martiennes et retrouvées sur Terre. La surface de Mars semble essentiellement composée de roches magmatiques et volcaniques et, dans une moindre mesure, de quelques minéraux qui ont interagi et/ou se sont formés en présence d'eau liquide.

Les carbonates font partie des minéraux de ce dernier groupe et réunissent tous les critères jugés indispensables (produits par minéralisation biologiquement induite et susceptibles d'être présents sur Mars) pour apporter des informations sur une éventuelle activité biologique sur Mars. Cette étude s'est donc focalisée sur les carbonates de calcium, calcite et aragonite, qui sont notamment parmi les biominéraux les plus anciens sur la Terre et parmi les plus produits par l'activité biologique terrestre.



Stromatolite, Kenya (calcite biogénique)



Spath d'Islande (calcite abiotique)

Chapter 2 (abstract):

We first focus our study on biominerals. We suggest that a better understanding of the biomineral formation processes, and of their discrimination with their abiotic counterparts (i.e. minerals with the same chemical and mineralogical composition but formed by abiotic processes) should be considered as a promising approach in order to detect possible traces of a past martian life. Moreover, biominerals may constitute fossil records of biological activities, which can survive for several millions or billions years, because they are among the oldest traces of the known biological activity on Earth.

We review the different terrestrial biominerals (around 60 species already discovered), and their intrinsic characteristics and properties. The term "biomineral" refers to minerals which are synthesized by living organisms, either eukaryotes or prokaryotes. They are produced by two different processes: the "biologically controlled" mineralization and the "biologically induced" mineralization. The biologically controlled mineralization is mainly linked to eukaryotes. In this process, the living organisms use their cellular activity to control the nucleation, growth, morphology and final location of the mineral that is deposited, in order to respond to a metabolic need. The biologically induced mineralization is mainly linked to prokaryotes. This process relies on the secondary precipitation of minerals of no interest for the organism, and it results from interactions between the biological activities and the local environment. We finally considered that the biominerals synthesized by biologically induced mineralization are the most abundant in the martian environment, if biominerals have ever been present: if life did appear, we suggest that it was more probably a prokaryotic life, taking into consideration the short period of time for which the martian environmental conditions would have been favourable for the emergence of life.

From these data relative to the terrestrial biominerals, the second step of this study was to evaluate the nature of the martian surface mineralogy, and to compare it with the inventory of the known terrestrial biominerals, with the aim to define which biominerals are interesting to study in the frame of the search for life on Mars. Three principal sources of data allow to estimate this mineralogy: *in situ* measurements, orbital observations, and laboratory analyses of the martian-presumed SNC meteorites, collected on Earth. The surface of Mars seems to be composed of magmatic and volcanic rocks, and also includes some minerals which interacted and/or have been formed in the presence of liquid water.

The carbonates are minerals from this last category. They are especially produced by biologically induced mineralization and may be present at Mars. They are therefore good candidates to reveal a potential past martian biological activity. We then focused the following part of our study on the calcium carbonates, calcite and aragonite, which are among the oldest biominerals on Earth, and which are widely produced by the terrestrial biological activity.



Stromatolite, Kenya (biogenic calcite)



Iceland spar (abiotic calcite)

Chapitre 2 : Les biominéraux et la recherche d'activité biologique sur Mars

“In order to evaluate the impact of the biomineralization process on the biosphere, it is important to be able to distinguish biogenic from inorganically formed minerals. Furthermore, this will improve our ability to recognize biogenic minerals in the sedimentary record and perhaps even allow us to detect extraterrestrial life”

(Lowenstam, 1981)

En 1981, Heinz A. Lowenstam, dans un article publié dans Science, *“Minerals formed by organisms”*, réunit les connaissances scientifiques de l'époque concernant **les biominéraux, c'est-à-dire les minéraux formés par des organismes vivants**. Cet article, qui demeure un pilier fondateur de l'étude des biominéraux, est un résumé de la diversité des espèces minérales biogéniques connues, leurs processus de formation, leurs structures cristallines spécifiques, leurs sites de déposition, leurs évolutions et leurs impacts sur la biosphère. Il propose également l'idée qu'**une meilleure compréhension des biominéraux et leur distinction avec leurs équivalents abiotiques**, c'est-à-dire des minéraux de même composition chimique mais formés dans des conditions abiotiques, **devrait être considérée comme une piste prometteuse pour détecter d'éventuelles traces d'activités biologiques extraterrestres**.

Certains minéraux sont par exemple les produits exclusifs de l'activité biologique dans la biosphère (Lowenstam, 1981; Lowenstam and Weiner, 1989; Mann, 2001). La magnétite est un minéral commun, formée à des températures et des pressions élevées dans les roches ignées et métamorphiques. Aucune magnétite connue n'est formée de manière abiotique dans la biosphère. Seuls certains organismes vivants, depuis les bactéries jusqu'aux vertébrés, sont capables de produire ce minéral dans les conditions atmosphériques terrestres (Figure 1).

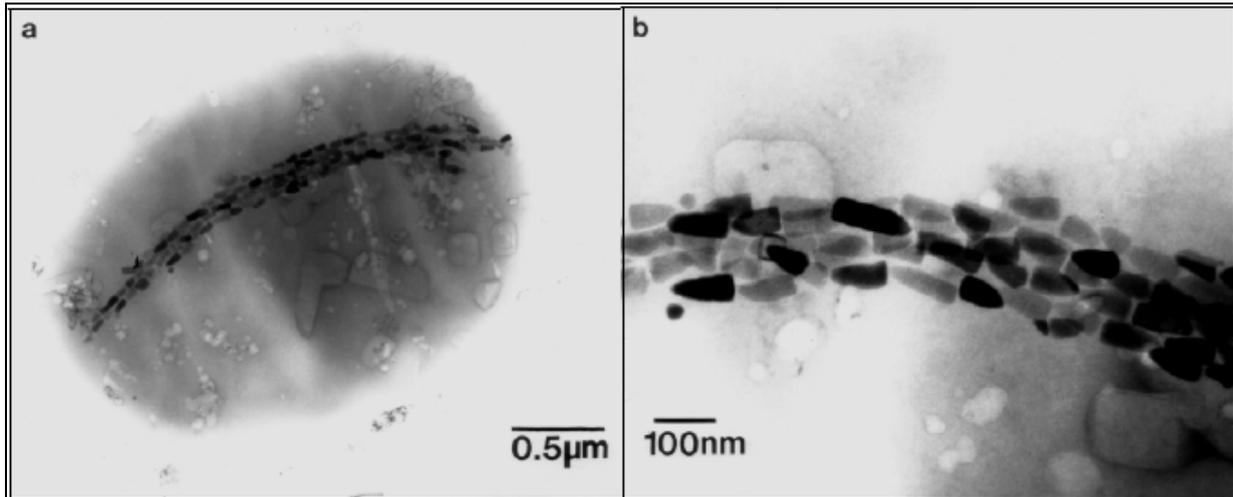


Figure 1 : (a) Image en microscopie de transmission électronique d'une bactérie magnétotactique relevée dans une zone de transition oxiqne-anoxiqne de l'estuaire du lac Pettaquamscutt, Etats-Unis. (b) Grossissement de chaînes multiples de cristaux de magnétites anisotropes à l'intérieur de la cellule. Source : (Devouard et al., 1998)

Une conséquence de la forte production de certains minéraux biogéniques est qu'elle empêche la formation inorganique de ces mêmes minéraux dans l'hydrosphère terrestre. La silice hydratée sous forme d'opale en est un exemple marquant. Différents groupes d'organismes sont connus pour utiliser l'opale (Figure 2). La quantité d'opale biogénique formée dans l'hydrosphère est tellement importante que la synthèse abiotique d'opale dans les mers et les océans est totalement bloquée (Lowenstam and Goldberg, 1974). En l'absence d'activité biologique sur la Terre, la précipitation d'opale abiotique aurait lieu dans les mers et les océans.

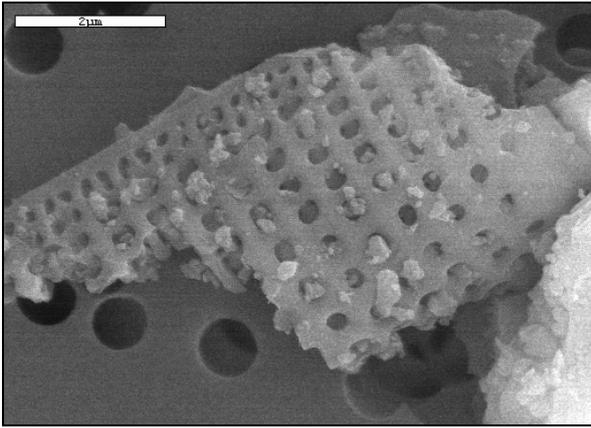


Figure 2 : Image en microscopie électronique à balayage d'un fragment de diatomée en opale. La présence des trous espacés de manière régulière indique une formation biologiquement contrôlée. Source : Image personnelle

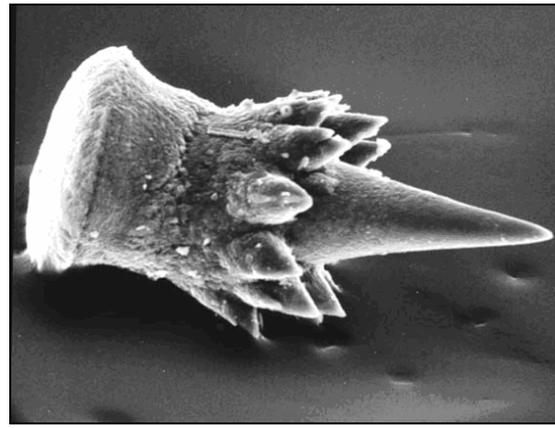


Figure 3 : Image en microscopie électronique à balayage d'un spicule en calcite formé par l'éponge de mer *Bathypora ovoida*, long d'environ 120 μm . Source : (Weiner and Dove, 2003)

Un dernier exemple très important de formation de minéraux biogéniques dans l'hydrosphère concerne les carbonates de calcium sous forme de calcite et d'aragonite. Les carbonates de calcium sont globalement sous-saturés dans les mers et les océans. Cependant, les organismes vivants synthétisent des carbonates à toutes les profondeurs (Figure 3). Les nombreux dépôts de carbonates de calcium qui existent à la fois sur le fond des planchers océaniques et sur les continents tirent donc leur origine de l'activité biologique (Lowenstam, 1981).

Par conséquent la présence d'un certain type de minéral dans la biosphère, telle que la magnétite, peut à lui seul être un argument solide en faveur d'une origine biologique (Lowenstam, 1981). Cependant **la plupart des minéraux biogéniques, qui apporteraient de précieux indices dans le cadre de la recherche d'une activité biologique, ont un équivalent abiotique, la question se pose alors de déterminer s'il est possible de les distinguer.**

Les aspects les plus intéressants des biominéraux sont qu'ils ne ressemblent pas exactement, en terme de morphologie, de propriétés physiques et/ou de propriétés géochimiques, à leurs homologues produits par des réactions abiotiques en milieu naturel (Weiner and Dove, 2003), en cause des différences entre les processus mis en jeu dans la croissance minérale (métaboliques/géochimiques), et/ou entre les conditions environnementales dans lesquelles les minéraux croissent, telles que la température, la salinité ou la composition chimique du milieu aqueux environnant. En effet, même si leurs structures cristallines sont identiques à l'échelle atomique, leur forme, leurs propriétés physiques (e.g. résistances mécanique et thermique) et chimiques (e.g. éléments traces/mineurs, solubilité) peuvent être significativement différentes. De

plus, lors de la synthèse des biominéraux, l'intervention des molécules et polymères organiques dans la croissance et l'organisation des minéraux à grande échelle n'est sans doute pas négligeable.

Il est enfin intéressant de noter que **les biominéraux**, et les minéraux de manière générale, **peuvent bénéficier d'une préservation de leurs propriétés sur de grandes échelles de temps géologique**, pouvant atteindre sur la Terre plusieurs milliards d'années : **cette particularité pourrait donc en faire d'excellents traceurs d'activité biologique sur d'autres planètes même si elles se sont formées il y a longtemps.**

Dans un premier temps, la notion de biominéral et de biominéralisation sera définie (Lowenstam and Weiner, 1989; Simkiss and Wilbur, 1989; Mann, 2001). Les différentes espèces minérales de biominéraux terrestres et leurs processus de formation seront décrits afin de caractériser précisément leurs particularités intrinsèques par rapport aux minéraux abiotiques. **L'hypothèse sera alors faite que des biominéraux formés sur Mars devraient être analogues à des biominéraux terrestres.** Dans un second temps, la liste des minéraux présents ou susceptibles d'être présents à la surface de Mars sera dressée. À partir de ces informations, à savoir :

- la liste des biominéraux terrestres
- leurs caractéristiques/propriétés physico-chimiques
- la liste des minéraux présents ou susceptibles d'être présents sur Mars.

Les cibles minérales qui serviront de référence à cette étude seront sélectionnées, ainsi que les stratégies expérimentales à adopter pour obtenir une méthode discriminatoire stricte des biominéraux et de leurs homologues abiotiques, applicable à la fois dans le cadre d'une mission spatiale in situ à destination de Mars et dans celui d'un retour d'échantillons martiens.

1. Biominéralisation : principes et concepts des matériaux bioinorganiques

1.1. Définitions d'un biominéral et de la biominéralisation

Le terme de **biominéral** fait référence aux minéraux, c'est-à-dire aux solides inorganiques, et exceptionnellement organiques, **qui sont synthétisés par des organismes vivants**. La plupart de ces produits minéralisés sont en fait des matériaux composites renfermant des éléments minéraux et organiques (Lowenstam, 1981; Mann, 1983; Lowenstam and Weiner, 1989; Simkiss and Wilbur, 1989; Mann, 2001; Weiner and Dove, 2003).

La **biominéralisation** est le processus de **synthèse de minéraux par les organismes vivants**. Elle implique l'extraction d'éléments chimiques du milieu environnant par des organismes vivants, et leur incorporation dans une matrice minérale, le tout faisant intervenir un milieu aqueux (Lowenstam, 1981; Weiner and Dove, 2003). Enfin, la biominéralogie est l'étude de la formation, la structure et des propriétés des solides inorganiques déposés par les systèmes biologiques (Mann, 2001). La biominéralisation se trouve à la croisée des cycles biochimiques et géochimiques, localisés essentiellement dans la zone superficielle de la lithosphère terrestre (Figure 4).

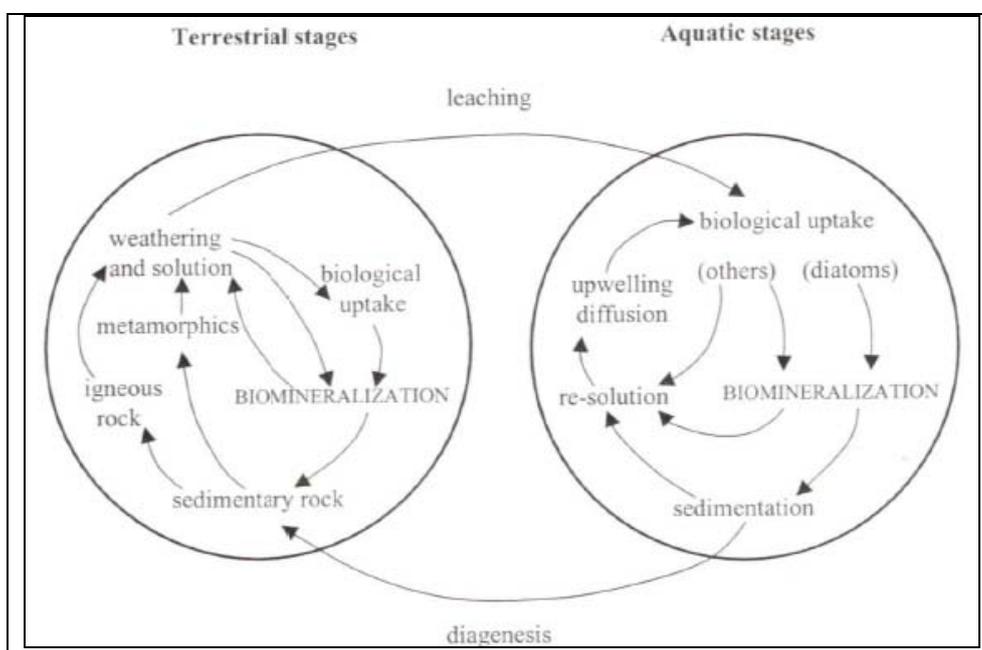


Figure 4 : Exemple de localisation et de schématisation des processus mis en jeu lors des biominéralisations terrestres. Elles se trouvent à la croisée des cycles biochimiques et géochimiques, localisés essentiellement dans la zone superficielle de la lithosphère terrestre. Source : (Mann, 2001)

1.2. Apparition et évolution de la biominéralisation

Sur la Terre, **les plus vieilles structures supposées être des biominéraux**, ont été découvertes dans des roches de l'Archéen en Australie (Pilbara) (Lowe, 1980; Walter et al., 1980; Allwood et al., 2006) et en Afrique du Sud (Barberton) (Byerly et al., 1986). Ces structures **ont un âge compris entre environ 3,3 et 3,5 milliards d'années** (Figure 5). Il s'agit de formations minérales sous forme de stromatolites carbonatés. Les scientifiques ont suggéré que ces stromatolites ont été formés par des organismes procaryotes, représentants des premières formes de vie terrestres. Les procaryotes ont donc très certainement été les premiers à avoir l'aptitude de produire des biominéraux (Lowenstam, 1981; Knoll, 2003).

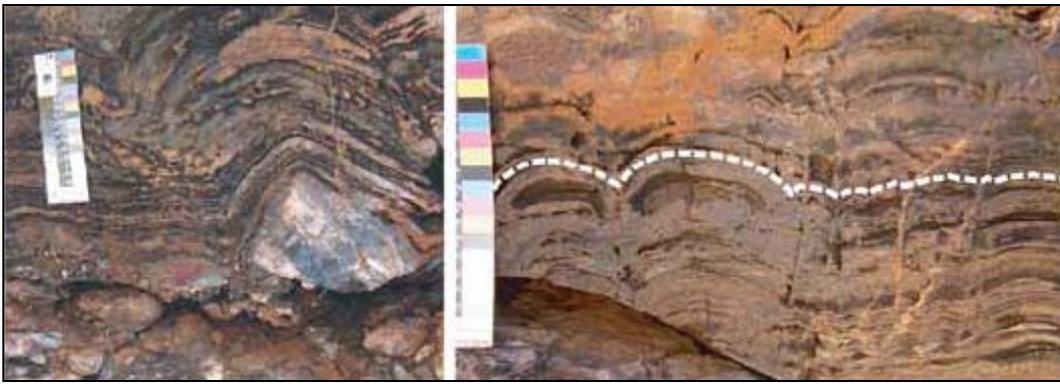


Figure 5 : Faciès de stromatolites découverts dans le craton de Pilbara, Australie, datant de l'Archéen. Source : (Allwood et al., 2006)

À partir du cambrien, il y a environ 600 millions d'années, la plupart des organismes vivants, et notamment les eucaryotes (Figure 6), ont développé la capacité de former la plupart des biominéraux connus à ce jour (Lowenstam, 1981; Mann, 2001; Knoll, 2003), principalement à base de carbonates de calcium, de phosphates de calcium et d'opales. La formation de squelette est alors devenu le processus de biominéralisation le plus en vigueur.

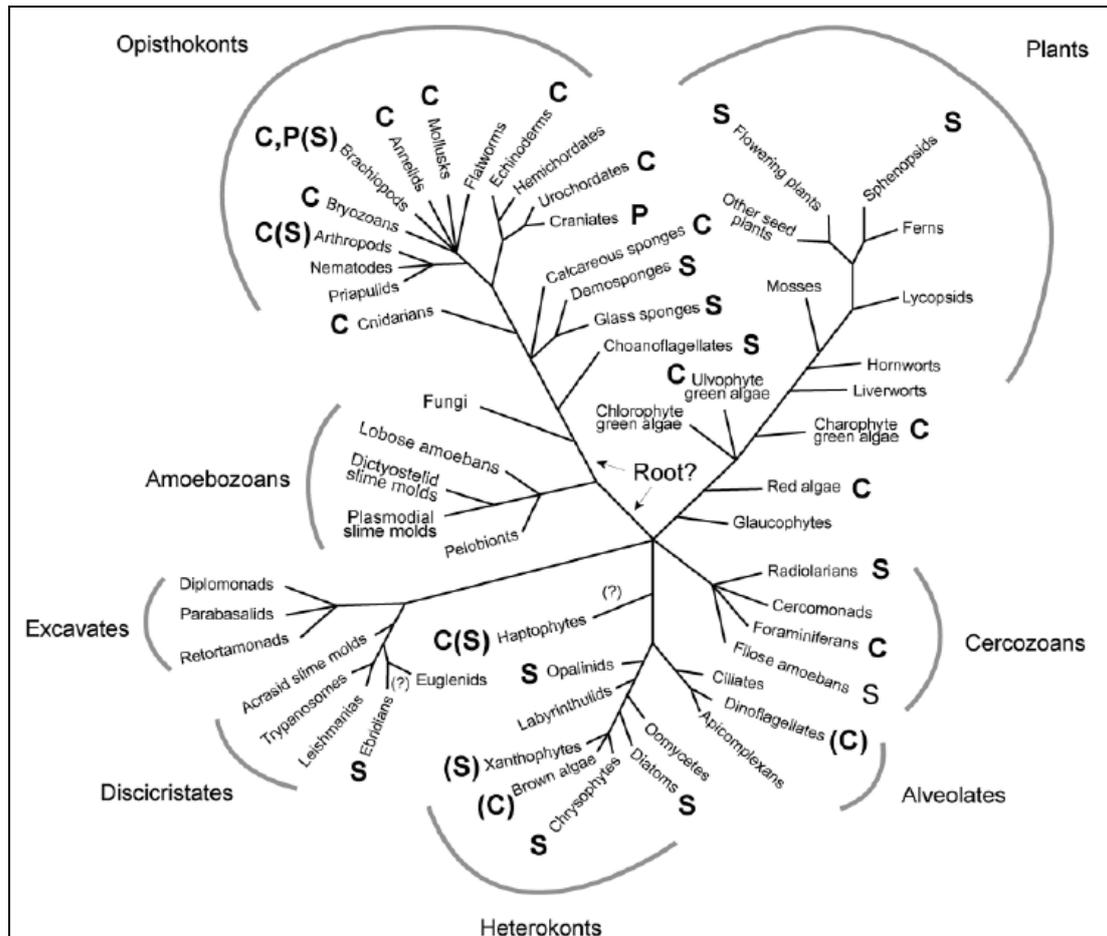


Figure 6 : Phylogénie moléculaire des organismes eucaryotes montrant la distribution phylogénétique des squelettes minéralisés. C correspond aux biominéraux en carbonates de calcium, P correspond aux biominéraux en phosphates de calcium, S en opales (silice). Les lettres entre parenthèses indiquent les cas mineurs. Cette phylogénie est basée principalement sur (Mishler et al., 1994) pour les Plantae, (Giribet, 2002) pour les Opisthokonts et (Baldauf, 2003) pour l'ensemble des eucaryotes. Les données sur les squelettes proviennent de (Lowenstam and Weiner, 1989). Source : (Knoll, 2003)

Par conséquent, les biominéraux terrestres sont composés de matériaux inorganiques solides qui peuvent survivre pendant plusieurs centaines de millions, voire plusieurs milliards d'années (principalement en l'absence d'eau liquide), jusqu'à aujourd'hui. Cette caractéristique fait des biominéraux des cibles d'intérêt dans le cadre de la recherche d'une activité biologique passée sur Mars. En effet, **des structures minérales biologiques formées durant la période supposée favorable à l'apparition de la vie sur Mars** (il y a plus de 3,8 milliards d'années), **pourraient être encore présentes actuellement**, notamment en prenant en compte le fait que sa surface ne semble pas remaniée par les phénomènes de tectoniques des plaques, plus courant à la surface de la Terre. En effet il semblerait que plus de la moitié des terrains géologiques martiens soient âgés de plus de 3,8 milliards d'années (Hartmann and Neukum, 2001; Neukum et al., 2001; Frey et al., 2002; Frey, 2006).

1.3. Les principaux groupes de biominéraux terrestres connus

L'éventail des minéraux biogéniques produits par l'ensemble des organismes vivants est large : une soixantaine de minéraux différents (Tableau 1) ont à ce jour été identifiés (Knoll, 2003) et il est fort probable que de nouveaux minéraux biologiquement produits seront découverts. **Leur distribution concerne les procaryotes (Archées et bactéries) et les eucaryotes.**

| Nom du Minéral | Formule Chimique | Producteur |
|--|--|------------|
| Carbonates | | |
| Calcite | CaCO ₃ | E et P |
| Mg-calcite | (Mg _x Ca _{1-x})CO ₃ | E et P |
| Aragonite | CaCO ₃ | E et P |
| Vatérite | CaCO ₃ | E et P |
| Monohydrocalcite | CaCO ₃ ·H ₂ O | E et P |
| Protodolomite | CaMg(CO ₃) ₂ | E |
| Hydrocerussite | Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ | E et P |
| Carbonate de Calcium Amorphe (au moins 5 formes) | CaCO ₃ ·nH ₂ O ou CaCO ₃ | E et P |
| Sidérite | FeCO ₃ | P |
| Magnésite | MgCO ₃ | P |
| Rhodochrosite | MnCO ₃ | P |
| Phosphates | | |
| Phosphate Octacalcium | Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ | E |
| Brushite | CaHPO ₄ ·2H ₂ O | E |
| Francolite | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ | E |
| Hydroxyapatite Carbonaté (Dahllite) | Ca ₅ (PO ₄ , CO ₃) ₃ (OH) | E et P |
| Whitlockite | Ca ₁₈ H ₂ (Mg, Fe) ₂ (PO ₄) ₁₄ | E |
| Struvite | Mg(NH ₄)(PO ₄)·6H ₂ O | E |
| Vivianite | Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O | P |
| Phosphate de Fer Hydraté | FePO ₄ ·nH ₂ O | P |
| Phosphate de Calcium Amorphe (au moins 6 formes) | variable | E |
| Pyrophosphate de Calcium Amorphe | Ca ₂ P ₂ O ₇ ·2H ₂ O | E |
| Hydroxyapatite | Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) | P |
| Silicates Hydratées | | |
| Silice Amorphe (Opale) | SiO ₂ ·nH ₂ O | E et P |
| Arseniates | | |
| Orpiment | As ₂ S ₃ | P |
| Sulfates | | |
| Gypse | CaSO ₄ ·2H ₂ O | E et P |
| Barite | BaSO ₄ | E et P |
| Celestite | SrSO ₄ | E et P |
| Jarosite | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | P |
| Schwertmanite | Fe ₈ O ₈ SO ₄ (OH) ₆ | P |
| Melanterite | FeSO ₄ ·7H ₂ O | P |

| Sulfures | | |
|---|---|---------------|
| Pyrite | FeS ₂ | P |
| FeS Cubique | FeS | P |
| Hydrotroilite | FeS·nH ₂ O | P |
| Sphalerite | ZnS | P |
| Wurtzite | ZnS | P |
| Galène | PbS | P |
| Greigite | Fe ₃ S ₄ | P |
| Mackinawite | (Fe,Ni) ₉ S ₈ | P |
| Pyrrhotite Amorphe | Fe _{1-x} S (x = 0-0,17) | P |
| Acanthite | Ag ₂ S | P |
| Chlorides et Fluorides | | |
| Atacamite | Cu ₂ Cl(OH) ₃ | E |
| Fluorite | CaF ₂ | E |
| Hieratite | K ₂ SiF ₆ | E |
| Métaux Natifs | | |
| Soufre | S | P |
| Oxydes | | |
| Magnétite | Fe ₃ O ₄ | E et P |
| Maghemite | γ-Fe ₂ O ₃ | P |
| Ilménite Amorphe | FeTiO ₃ | P |
| Oxyde de Fer Amorphe | Fe ₂ O ₃ | P |
| Oxyde de Manganèse Amorphe | Mn ₃ O ₄ | P |
| Hydroxydes & Oxydes Hydratés | | |
| Goëthite | α-FeOOH | E et P |
| Lepidocrocite | γ-FeOOH | E et P |
| Ferrihydrite | 5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O | E et P |
| Todorokite | (MnCaMg)Mn ₄ O ₇ ·H ₂ O | P |
| Birnessite | Na ₄ Mn ₁₄ O ₂₇ ·9H ₂ O | P |
| Oxyhydroxyde Ferrique | Fe(OH) ₃ | P |
| "Rouille Verte" (Green Rust) | 2Fe(OH) ₃ ·Fe(OH) ₂ | P |
| Cristaux Organiques* | | |
| Earlandite | Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₂) ₂ ·4H ₂ O | E |
| Whewellite | CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O | E |
| Weddelite | CaC ₂ O ₄ ·(2+X)H ₂ O (X<0,5) | E |
| Glushinskite | MgC ₂ O ₄ ·4H ₂ O | E |
| Oxalate de Manganèse | Mn ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O | E |
| Urate de Sodium | C ₅ H ₃ N ₄ NaO ₃ | E |
| Acide Urique | C ₅ H ₄ N ₄ O ₃ | E |
| Tartrate de Calcium | C ₄ H ₄ CaO ₆ | E |
| Malate de Calcium | C ₄ H ₄ CaO ₅ | E |
| Hydrocarbure de Paraffine | | E |
| Guanine | C ₅ H ₃ (NH ₂)N ₄ O | E |

*selon la convention de Lowenstam et Weiner (1989)

Tableau 1 : Nom et composition chimique des minéraux produits par des processus de minéralisation biologiquement induite ou contrôlée. Dans la colonne de droite, la lettre E désigne les biominéraux formés par des organismes eucaryotes, la lettre P désigne les biominéraux formés par des organismes procaryotes, bactéries et/ou Archées et les deux lettres, E et P, désignent les biominéraux formés par les deux groupes. Sources : (Lowenstam, 1981; Lowenstam and Weiner, 1989; Simkiss and Wilbur, 1989; Mann, 2001; Weiner and Addadi, 2002; Frankel and Bazylinski, 2003)

Plusieurs groupes principaux de minéraux biogéniques sont discernables :

- environ la moitié de ces minéraux connus contiennent du calcium (Lowenstam and Weiner, 1989)
- les phosphates concernent environ 25% des minéraux biogéniques (Weiner and Dove, 2003)
- 60% d'entre eux présentent des formes hydratées, c'est-à-dire contenant de l'eau de structure sous forme H₂O ou OH (Perry, 2003)
- 40% des biominéraux produits contiennent du fer (Bazylinski and Frankel, 2003)
- il existe un groupe particulier de minéraux « organiques » (à base de molécules organiques) qui sont constitués de phases cristallines formées par les organismes vivants probablement selon les mêmes processus biologiquement contrôlés, utilisés pour la formation « normale » de minéraux inorganiques (Lowenstam and Weiner, 1989; Weiner and Dove, 2003)
- tous groupes confondus, un quart des minéraux biogéniques sont constitués de matière colloïdale, c'est-à-dire d'agglomérats désordonnés de particules minérales. Ces minéraux présentent donc une structure cristalline faible ou sont amorphes (Lowenstam, 1981; Weiner and Dove, 2003).

La production actuelle des minéraux biogéniques est aux trois quarts due aux organismes eucaryotes, et un quart aux organismes primitifs procaryotes (Lowenstam and Weiner, 1989; Mann, 2001; Weiner and Dove, 2003).

1.4. Processus de biominéralisation

Les processus de biominéralisation se divisent en deux groupes fondamentalement différents basés, **sur la nature et le degré de contrôle biologique**. Lowenstam (1981) a introduit les notions de formation de minéraux **biologiquement induite** et de formation de minéraux par l'intermédiaire d'une matrice organique, que Mann (1983) généralisa en minéralisation **biologiquement contrôlée**.

1.4.1. Minéralisation biologiquement contrôlée

Lors de la minéralisation biologiquement contrôlée, l'organisme vivant utilise les activités cellulaires nécessaires à la nucléation, la croissance, la composition chimique, la morphologie et la localisation finale intra ou extracellulaire du minéral qui est formé. La cellule de l'organisme exerce donc un contrôle significatif de tous ces paramètres qui varient d'une espèce à l'autre, mais nécessitant obligatoirement un environnement isolé du milieu extérieur (Lowenstam, 1981; Lowenstam and Weiner, 1989; Mann, 2001; Weiner and Dove, 2003). Chez certains organismes, les vésicules intracellulaires créent des environnements compartimentés dans lesquels les compositions des éléments du minéral biogénique peuvent être précisément régulées. Ce compartiment doit être capable de modifier l'activité d'au moins un constituant du minéral (généralement le cation) mais aussi les protons et d'éventuels autres ions. L'approvisionnement ou l'évacuation d'ions suit deux voies : un pompage actif associé à des organites (structures spécialisées contenues dans le cytoplasme des cellules eucaryotes et délimitées par une membrane) près des sites de minéralisation ou une diffusion passive selon des gradients de concentration.

En général, les cellules construisent un réseau organique au moyen de vésicules, sorte de « moule », dans lequel les ions appropriés sont activement introduits et donc, forment un réseau cristallin lors de la cristallisation du minéral (Lowenstam, 1981; Weiner and Dove, 2003). La formation du réseau est directement liée au patrimoine génétique de l'espèce. Les résultats peuvent être remarquablement sophistiqués et répondent de manière spécifique pour chaque espèce à des fonctions métaboliques biologiques : os, dents, coquilles. Les particules minérales formées ont donc une structure et un réseau cristallin bien ordonnés, dont la distribution de taille des particules est étroite. **La minéralisation biologiquement contrôlée est généralement l'œuvre des organismes évolués que sont les micro et les macroorganismes eucaryotes** et, dans quelques cas

particuliers, celle de microorganismes procaryotes. La minéralisation biologiquement contrôlée peut être séparée en trois processus :

- la minéralisation extracellulaire (Figure 7). Au cours de cette minéralisation, la cellule produit une matrice macromoléculaire en dehors de la cellule elle-même, dans une zone qui deviendra le site de minéralisation. Le terme de matrice fait référence à un groupe de macromolécules telles que des protéines, des polysaccharides ou des glycoprotéines qui s'assemblent pour former un réseau en trois dimensions. La composition de la matrice est unique et les structures et compositions de ces réseaux organiques sont génétiquement programmées (Weiner et al., 1983; Swift and Wheeler, 1992)

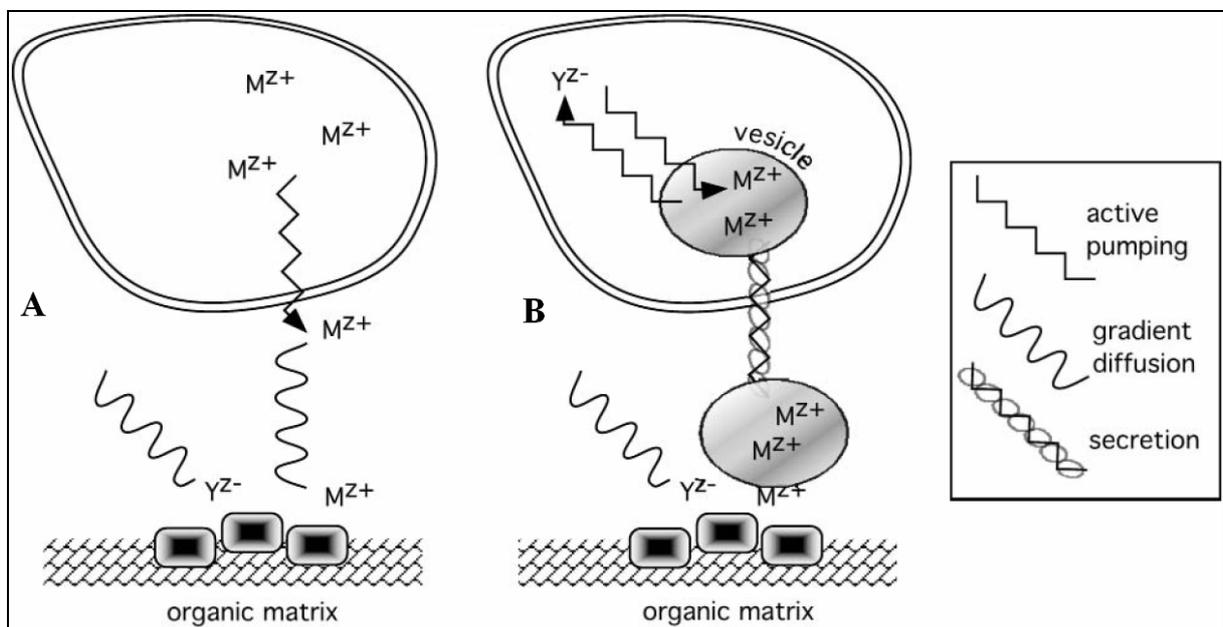


Figure 7 : Illustration de la minéralisation biologiquement contrôlée extracellulaire montrant que ce processus se distingue par une nucléation du minéral en dehors de la cellule. A) Des cations sont pompés à travers la membrane de la cellule et migrent par diffusion passive sur le site de minéralisation (matrice organique). B) Des cations sont concentrés à l'intérieur de la cellule dans une vésicule qui sera ensuite sécrétée. Ce compartiment délivre les cations sur le site de minéralisation pour former le biominéral. Source : (Weiner and Dove, 2003).

- la minéralisation intercellulaire (Figure 8). Cette minéralisation est moins répandue. Elle intervient généralement chez les organismes unicellulaires qui existent en communauté. En première observation, ce processus apparaît être une variante de la minéralisation induite (voir p. 61) car la nucléation et la croissance des phases spécifiques des biominéraux s'effectuent dans l'espace entre les cellules. Cependant la surface des cellules de chaque organisme pris individuellement influe sur la forme du minéral (Mann, 2001; Weiner and Dove, 2003). Ce processus est présent notamment chez les algues calcaires (Borowitzka, 1982).

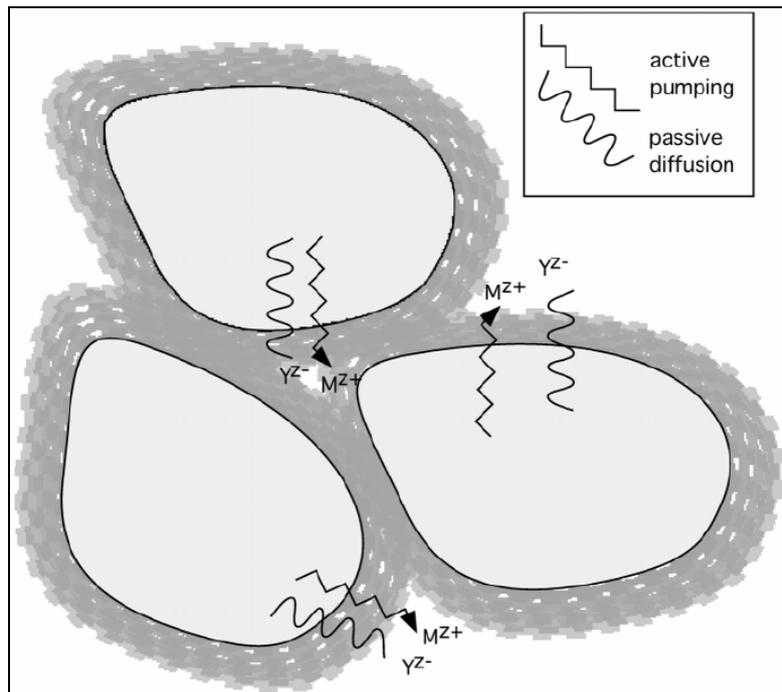


Figure 8 : Illustration de la minéralisation biologiquement contrôlée intercellulaire. Lors de cette minéralisation, la surface épithéliale des cellules (c'est-à-dire la surface disponible lorsque les cellules sont jointives) est utilisée comme substrat organique pour la nucléation et la croissance selon une orientation préférentielle. Des cations sont pompés hors de la cellule et la composition des fluides est régulée pour maintenir un contrôle sur le type de biominéral et l'étendue de sa croissance. Source : (Weiner and Dove, 2003)

- la minéralisation intracellulaire (Figure 9). Elle intervient lors de la production de vésicules ou de vacuoles spécialisées à l'intérieur de la cellule, dans lesquelles la nucléation des biominéraux démarre (Mann, 2001; Weiner and Dove, 2003). Cette stratégie est très largement répandue. Ces environnements de cristallisation compartimentés gouvernent la composition et la morphologie des biominéraux résultants. Dans cette situation, la cellule a un haut degré de contrôle sur la concentration des constituants cationiques et anioniques du biominéral, dans un environnement dans lequel une matrice organique peut activement jouer le rôle d'un modèle pour le réseau cristallin. La membrane du compartiment régule également le pH, la pression partielle de CO₂ (pCO₂), voire la composition chimique en éléments mineurs et traces. Les structures minéralisées qui se développent à partir de la minéralisation intracellulaire correspondent à des morphologies extrêmement compliquées, spécifiques de chaque espèce.

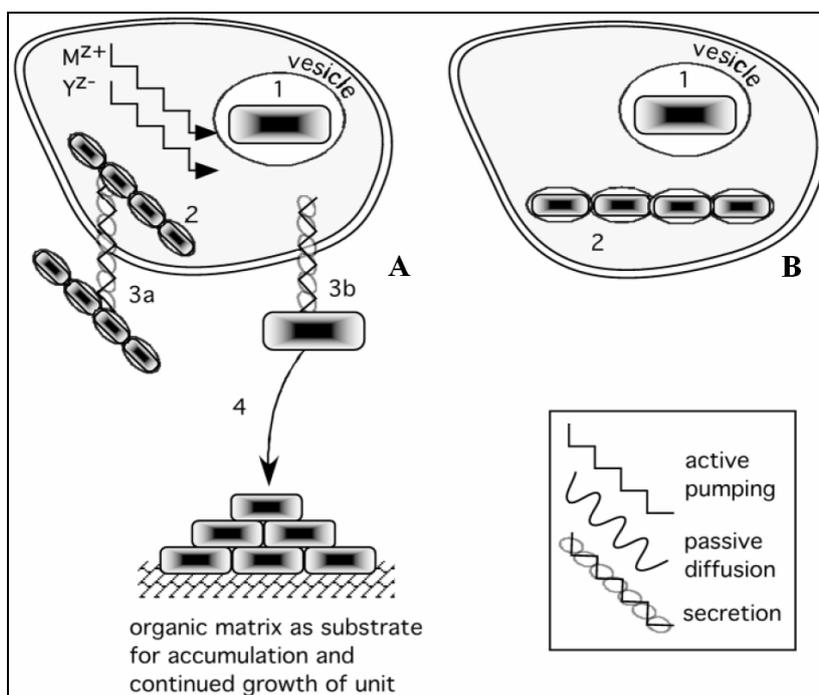


Figure 9 : Illustration de la minéralisation biologiquement contrôlée intracellulaire, montrant que la nucléation intervient à l'intérieur de la cellule dans des vésicules spécialisées. A) Le biominéral est nucléé (1) à l'intérieur du compartiment dans l'environnement intracellulaire. La croissance du minéral peut soit avoir lieu à l'intérieur de la cellule (2), le minéral est ensuite sécrété (3a) ou bien sécrété par unité individuelle (3b) afin de composer des structures minérales plus importantes. B) Dans certains cas moins fréquents, le biominéral sous forme d'unité reste à l'intérieur de la cellule (1), ou est organisé intracellulairement (2) dans une structure plus développée. Source : (Weiner and Dove, 2003)

1.4.2. Minéralisation biologiquement induite

La minéralisation biologiquement induite est le résultat de la précipitation de minéraux, indépendante de l'intérêt de l'organisme, qui intervient lors d'interactions entre l'activité biologique et l'environnement local (Figure 10) (Lowenstam, 1981; Mann, 2001). Ce processus est caractérisé par d'importantes productions minérales extracellulaires et/ou intracellulaires sans l'élaboration de matrice organique. Cette minéralisation biologiquement induite donne des structures cristallines qui sont similaires à celles produites par précipitation à partir de solutions inorganiques. Dans cette situation, la paroi cellulaire extérieure fait souvent office de nucleus responsable de la nucléation et la croissance ultérieure du minéral et l'étendue de l'isolation pour former le biominéral peut être inexistante ou bien passive et minimale comme ce qui est observé lorsque des bactéries se regroupent pour former une zone intercellulaire limitant la diffusion.

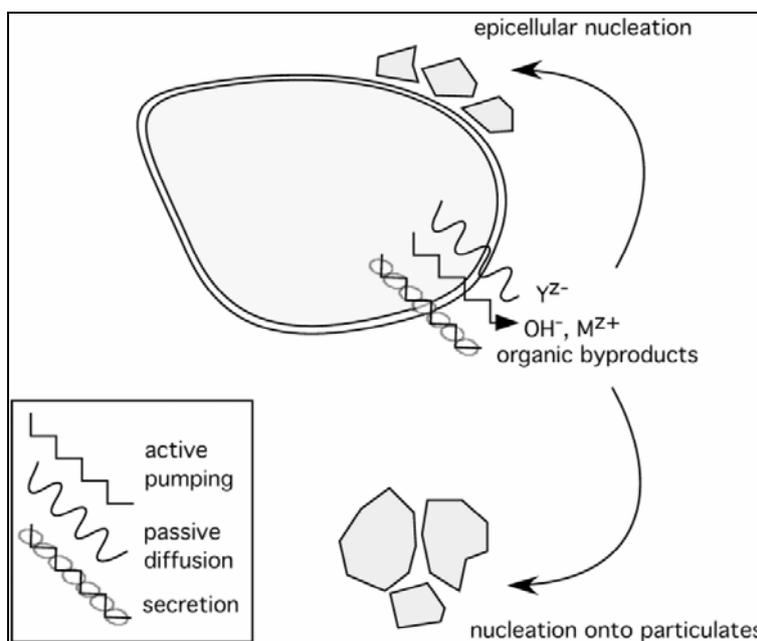


Figure 10: Illustration de la minéralisation biologiquement induite. Le minéral précipite de manière fortuite selon les activités métaboliques de l'organisme qui affectent le pH, pCO_2 et la production de sécrétions. La cellule est uniquement un germe responsable sans aucun contrôle sur le type ou la structure du minéral formé.

L'organisme vivant n'a donc pas ou peu de contrôle sur la nucléation, la croissance, la composition chimique, la morphologie et la localisation du minéral formé car ce sont les processus métaboliques de cet organisme, qui influencent le pH, pCO_2 ou bien la composition chimique (produits sécrétés) du milieu environnant qui vont forcer, par voie indirecte, la formation du minéral (Frankel and Bazylinski,

2003). Par exemple, dans le cas de certaines algues unicellulaires, la formation de minéraux biogéniques induits sont le résultat de la réduction de la concentration de CO₂ dissout dans leur milieu aqueux externe, due à l'activité photosynthétique. La réduction de la concentration de CO₂ induit la formation de minéraux de carbonate de calcium. Cette minéralisation induite peut même conduire à l'ensevelissement et à la mort cellulaire des organismes vivants qui sont indirectement liés aux minéraux formés (Mann, 2001).

L'absence de contrôle de la formation des biominéraux induits est à l'origine de la variation de leur composition selon l'environnement externe dans lequel ils ont été produits. Cette hétérogénéité, qui devient alors un signe distinctif des minéraux biologiquement induits, englobe les différentes morphologies externes (peu ou pas définies), la teneur en eau, la composition en éléments traces et mineurs et leur incorporation, la faible cristallinité du minéral, et la distribution de taille des particules beaucoup plus large (Mann, 2001; Frankel and Bazylinski, 2003). **La minéralisation biologiquement induite** apparaît être l'étape primitive dans l'évolution de formation de minéraux biogéniques, et elle **concerne principalement les microorganismes procaryotes** et quelques microorganismes unicellulaires eucaryotes de type algue. Les enregistrements sédimentaires, notamment la formation de stromatolites, attestent de l'étendue de ce phénomène (Tucker and Wright, 1990; Mann, 2001; Knoll, 2003).

Les minéraux biologiquement induits présentent le plus grand intérêt dans le cadre de la recherche d'une activité biologique sur Mars. En effet, ce processus de biominéralisation est essentiellement à mettre sur le compte de l'activité des procaryotes, c'est-à-dire des organismes primitifs, supposés être les premiers à être apparus sur la Terre. Les conditions favorables à l'apparition de la vie sur Mars n'auraient pas excédé les premiers 700 millions d'années de l'histoire de Mars (Bibring et al., 2006). Par conséquent cette durée semble trop courte pour avoir laissé le temps à des organismes évolués, de type eucaryotes, de se développer, par comparaison avec ce qui s'est passé sur Terre. Si la vie est apparue sur Mars, l'hypothèse sera faite que ce fut une vie primitive de type procaryote. C'est pourquoi les minéraux biologiquement induits auront le plus grand intérêt.

1.5. Particularités des minéraux formés par des systèmes biologiques

Les biominéraux réunissent donc les critères pour être considérés comme de « vrais » minéraux, cependant ils possèdent également des caractéristiques qui leur sont propres et qui peuvent les distinguer de leurs équivalents produits de manière abiotique :

- l'un des traits le plus marqué est que certains minéraux biogéniques se développent en morphologies insolites, tels que les os ou les coquilles (Mann, 1983; Lowenstam and Weiner, 1989; Mann, 2001; De Yoreo and Vekilov, 2003), dont les processus complexes de formation restent encore mal connus.
- une seconde caractéristique des biominéraux est qu'ils existent souvent sous forme d'agglomérats de cristaux séparés par de la matière organique. Chez certains organismes, il existe même des complexes de réseaux de macromolécules qui forment ces agglomérations. Les biominéraux sont alors composés d'une mosaïque de domaines cristallins séparés par des couches organiques qui servent à lier les grains (Wilt, 2002)
- la plupart des biominéraux se forment hors de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire dans des conditions physico-chimiques (sous-saturation, température, pression, pH, pCO₂...) environnementales interdisant la synthèse de leurs homologues abiotiques. La formation de biominéraux est donc généralement une cristallisation « forcée » (Lowenstam and Weiner, 1989; De Yoreo and Vekilov, 2003) qui peut induire la présence d'impuretés dans la structure cristalline

- la cristallinité des minéraux, c'est-à-dire le degré d'ordre de la structure cristalline, est inversement proportionnelle à la vitesse de croissance des cristaux (De Yoreo and Vekilov, 2003). Or, la vitesse de croissance des biominéraux est beaucoup plus rapide que celle des minéraux abiotiques car les organismes eucaryotes ont besoin rapidement de leurs biominéraux et les organismes procaryotes interagissent continuellement avec leur milieu environnant (communications personnelles, Alain Person). Cette différence de vitesse de croissance n'est pas sans conséquence, puisque la cristallinité des biominéraux est plus faible, c'est-à-dire que les biominéraux peuvent incorporer à la fois plus d'impuretés sous forme d'un nombre plus important d'éléments mineurs/traces et de défauts cristallins (défauts ponctuels, dislocations...) par rapport à leurs homologues abiotiques. Ces impuretés distordent le réseau cristallin, augmente l'état de désordre du réseau (et donc l'entropie), ce qui finalement augmente l'énergie interne du solide (Van Enkevort and Van Den Berg, 1998; Davis et al., 2000; De Yoreo and Vekilov, 2003). Cette énergie interne est corrélée à l'énergie de « stabilisation » du minéral : plus l'énergie interne augmente, plus l'énergie pour stabiliser le cristal augmente et donc moins le cristal est thermodynamiquement stable.

Ce dernier paramètre est généralement très marqué lors de la formation de minéraux biologiquement induits, ce qui est à l'origine, notamment, de leur faible cristallinité, même par rapport aux minéraux biologiquement contrôlés. **Dès lors, la vitesse de croissance pourrait être un facteur déterminant dans le cadre de la discrimination entre des biominéraux et de leurs homologues formés dans des conditions abiotiques.** En effet la différence de cristallinité pourrait induire des comportements physico-chimiques spécifiques. Par conséquent le choix s'est porté sur une méthode analytique capable de discriminer la différence de cristallinité entre les biominéraux et leurs homologues abiotiques dans le cadre de la mise en évidence de signature spécifique de biominéraux et la recherche d'une activité biologique sur Mars.

1.6. Conclusions relatives à la recherche d'activité biologique sur Mars

- De nombreux organismes vivants terrestres, eucaryotes et procaryotes, ont recours à la formation de biominéraux pour répondre à un besoin métabolique, ou bien de manière fortuite suite à l'interaction de l'activité biologique avec son environnement. Si la vie est apparue sur Mars, l'hypothèse sera faite que ce fut une vie primitive de type procaryote qui aurait pu être à l'origine de la formation de biominéraux.
- Les biominéraux peuvent constituer des enregistrements fossiles d'une activité biologique qui peuvent aisément perdurer sur des échelles de temps de plusieurs millions voire plusieurs milliards d'années, notamment s'ils ne sont pas en contact avec de l'eau liquide.
- Les processus de formation des biominéraux peuvent induire des différences avec leurs homologues formés dans des conditions abiotiques, notamment leurs vitesses de croissance relatives.

L'étude des propriétés des biominéraux constitue donc une voie particulièrement intéressante dans le cadre de la recherche d'une activité biologique, notamment dans le cas de la planète Mars. Par conséquent, afin de déterminer quels types de biominéraux pourraient représenter les meilleures cibles à investiguer, la seconde étape de cette étude est de déterminer quelle est la minéralogie de la surface de Mars. Par comparaison entre cette minéralogie et l'inventaire des différents biominéraux connus, les minéraux qui supporteront cette étude, seront alors définis.

2. Les minéraux présents ou susceptibles d'être présents sur Mars

Les premières données de la composition de la surface de Mars ont été collectées lors de la mission Viking en 1976. Depuis, plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour déterminer la minéralogie de la surface de Mars. Trois principaux types de données collectées sont disponibles :

- celles obtenues à partir de différentes explorations robotiques in situ. L'analyse in situ possède l'avantage de donner accès à la minéralogie précise du sol et des roches. Seulement ces données ne sont représentatives que de quelques points et quelques petites surfaces localisés de la surface de Mars
- grâce aux instruments embarqués à bord des différentes sondes en orbite autour de Mars. La composition minéralogie globale à l'échelle de la planète est alors accessible, toutefois cette minéralogie est alors moins précise que lors d'une analyse in situ et ne concerne que les premiers micromètres du sol
- des données collectées lors de l'étude de la composition minéralogique des météorites « SNC », identifiées comme provenant de Mars et ayant terminé leur parcours à la surface de la Terre. Des instruments performants dédiés à l'étude de leur composition minéralogique sont alors disponibles. Toutefois, bien que leur provenance martienne est fortement suggérée, aucune information précise donne accès à leur origine à la surface de Mars

2.1. Données in situ de la minéralogie à la surface de Mars

Les deux atterrisseurs de la mission Viking ont été les premières sondes à atterrir et à effectuer des analyses de la composition élémentaire in situ de la surface de Mars : le premier atterrisseur Viking Lander 1 (VL1) dans la région de Chryse Planitia et le second atterrisseur (VL2) dans la région d'Utopia Planitia (Figure 11), deux régions caractérisées par du matériel fin, de couleur rouge et des blocs généralement anguleux éparpillés à la surface de Mars (Baird et al., 1976).



Figure 11 : À gauche, première image du sol de Mars prise par la caméra de la sonde Viking 1 à Chryse Planitia (non colorisée). En bas à droite, l'un des pieds de l'atterrisseur. À droite, une vue du site d'atterrissage de Viking 2 dans Utopia Planitia. L'un des pieds de l'atterrisseur repose sur un rocher et l'engin est incliné de 8° par rapport à l'horizontale, ce qui explique que l'horizon soit penché. Source : NASA

Les deux sondes Viking disposaient chacune d'un bras robotique qui a prélevé dans un rayon de deux mètres plusieurs échantillons de sol martien (à une profondeur d'environ 10 cm). Ces échantillons de sol ont été analysés par plusieurs instruments embarqués, notamment un spectromètre à fluorescence X (XRFS : X-Ray Fluorescence Spectrometer) capable de déterminer la composition élémentaire du sol de Mars. Les résultats obtenus (Tableau 2) indiquent une composition élémentaire dominée par des oxydes de silicium (SiO_2) et des oxydes de fer (Fe_2O_3). Ils sont également similaires sur les deux sites d'atterrissages pourtant distants de 6500 km, ce qui semblerait indiquer que la composition élémentaire de la poussière recouvrant le sol de Mars est homogène à l'échelle planétaire (Baird et al., 1976). Toutefois, il faut rappeler que ces mesures ne furent effectuées qu'en deux endroits de la surface de Mars, ce qui paraît insuffisant pour conclure sur la composition élémentaire globale de la poussière martienne.

| Oxide | Composition (percent by weight) | | | | | Estimated error ⁺ |
|----------------------------------|---------------------------------|------|------|------------------------|------------------------|------------------------------|
| | S1 | S3 | U1 | Difference S3 minus S1 | Difference U1 minus S1 | |
| SiO ₂ | 44.7 | 43.9 | 42.8 | -0.8 | -1.9 | ± 5.3 |
| Al ₂ O ₃ | 5.7 | 5.5 | † | -0.3 | † | ± 1.7 |
| Fe ₂ O ₃ ‡ | 18.2 | 18.7 | 20.3 | +0.4 | +2.1 | ± 2.9 |
| MgO | 8.3 | 8.6 | † | +0.3 | † | ± 4.2 |
| CaO | 5.6 | 5.6 | 5.0 | 0.0 | -0.6 | ± 1.1 |
| K ₂ O | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | ± 0.1 |
| TiO ₂ | 0.8 | 0.8 | 1.0 | 0.0 | +0.2 | ± 0.3 |
| SO ₃ | 7.7 | 9.5 | 6.5 | +1.7 | -1.2 | ± 1.3 |
| Cl | 0.7 | 0.9 | 0.6 | +0.2 | -0.1 | ± 0.3 |
| Total | 91.8 | 93.6 | † | | | ± 7.8 |

Tableau 2 : Composition élémentaire en pourcentage massique d'oxydes du sol de Mars mesurée sur les sites d'atterrissages des sondes Viking 1 (S1 et S3) et Viking 2 (U1) par les instruments XRFs. Ces résultats ont permis de constater que cette composition semblait homogène à la surface de Mars. Source : (Baird et al., 1976)

Les deux instruments des sondes Viking ne donnèrent donc aucune information directe sur la composition minéralogique. Toutefois en comparant la composition élémentaire de différents sols terrestres, avec celles des sites d'atterrissage des sondes Viking, la composition élémentaire du sol de Mars semble refléter la présence de roches ignées mafiques ou ultramafiques, ou bien de roches mafiques altérées contenant des minéraux tels que des feldspaths plagioclases, des pyroxènes ou bien de l'olivine (Baird et al., 1976). La composition en fer pourrait être compatible avec la présence d'oxyde de fer, le soufre avec la présence de sulfates et l'aluminium avec la présence d'argiles. Puis à partir d'un modèle numérique, ils simulèrent différents mélanges de minéraux terrestres de composition élémentaire connue afin de déterminer quelles compositions minéralogiques seraient compatibles toujours avec les données de la composition élémentaire du sol de Mars (Tableau 3).

| Item | Composition (percent by weight) | | | S1 |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|------|
| | Mixture 1 | Mixture 2 | Mixture 3 | |
| | <i>Oxide</i> | | | |
| SiO ₂ | 55.1 | 46.0 | 43.6 | 44.7 |
| Al ₂ O ₃ | 8.3 | 8.0 | 6.9 | 5.7 |
| Fe ₂ O ₃ | 19.5 | 19.0 | 18.4 | 18.2 |
| MgO | 10.1 | 9.6 | 9.0 | 8.3 |
| CaO | 2.4 | 2.0 | 5.6 | 5.6 |
| K ₂ O | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 |
| TiO ₂ | 0.0 | 0.0 | 0.9 | 0.8 |
| SO ₃ | 0.0 | 9.4 | 7.3 | 7.7 |
| | <i>Mineral</i> | | | |
| Nontronite | 51 | 52 | 47 | |
| Montmorillonite | 19 | 21 | 17 | |
| Saponite | 30 | 13 | 15 | |
| Kieserite | | 16 | 13 | |
| Calcite | | | 7 | |
| Rutile | | | 1 | |

Tableau 3 : Compositions élémentaires en pourcentage massique de trois mélanges de minéraux théoriques, déduites par modélisation numérique et comparées à la composition élémentaire mesurée du prélèvement S1 de la sonde Viking 1. Source : (Baird et al., 1976)

Les minéraux proposés comme représentatifs de la surface de Mars furent alors : des argiles comme la montmorillonite et la nontronite ; des sulfates comme la kiesérite ; des carbonates comme la calcite ; et du rutile comme oxyde de titane (Baird et al., 1976). Toutefois, la composition minéralogique du sol de Mars resta encore inconnue à la fin de la mission Viking en l'absence de méthodes instrumentales capables de caractériser les minéraux.

En 1996, le rover de la mission Pathfinder, baptisé Sojourner, a été le premier à explorer in situ la surface de Mars dans la région d'Ares Vallis (Golombek, 1997; Golombek et al., 1997) (Figure 12).



Figure 12 : Vue panoramique d'Ares Vallis, prise par la caméra panoramique de la mission Pathfinder. À droite, près d'un rocher nommé « Yogi », le petit robot Sojourner. Sur l'horizon, les « Twin Peaks ». Source : NASA

Le rover disposait d'un instrument similaire au XRFS des atterrisseurs Viking : l'instrument APXS (Alpha Protons X rays Spectrometer), capable également de déterminer la composition élémentaire du sol et des roches sur le site d'atterrissage (Rieder et al., 1997). La présence de poussière à la surface des roches a fortement perturbé les analyses du APXS, car seule la composition élémentaire de cette poussière a pu être caractérisée (Rieder et al., 1997). Tout comme pour les atterrisseur Viking, la composition élémentaire du sol analysé est également dominée par la présence de SiO_2 et de FeO (Tableau 4).

| Name | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | SO ₃ | Cl | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | FeO | Org. sum |
|-----------------------------|-------------------|---------|--------------------------------|------------------|-----------------|---------|------------------|---------|------------------|----------|----------|
| Soils | | | | | | | | | | | |
| A-2 After deploy | 2.3±0.9 | 7.9±1.2 | 7.4±0.7 | 51.0±2.5 | 4.0±0.8 | 0.5±0.1 | 0.2±0.1 | 6.9±1.0 | 1.2±0.2 | 16.6±1.7 | 68.6 |
| A-4 Next to Yogi | 3.8±1.5 | 8.3±1.2 | 9.1±0.9 | 48.0±2.4 | 6.5±1.3 | 0.6±0.2 | 0.2±0.1 | 5.6±0.8 | 1.4±0.2 | 14.4±1.4 | 78.2 |
| A-5 Dark next to Yogi | 2.8±1.1 | 7.5±1.1 | 8.7±0.9 | 47.9±2.4 | 5.6±1.1 | 0.6±0.2 | 0.3±0.1 | 6.5±1.0 | 0.9±0.1 | 17.3±1.7 | 89.1 |
| A-8 Scooby Doo | 2.0±0.8 | 7.1±1.1 | 9.1±0.9 | 51.6±2.6 | 5.3±1.1 | 0.7±0.2 | 0.5±0.1 | 7.3±1.1 | 1.1±0.2 | 13.4±1.3 | 99.2 |
| A-10 Next to Lamb | 1.5±0.6 | 7.9±1.2 | 8.3±0.8 | 48.2±2.4 | 6.2±1.2 | 0.7±0.2 | 0.2±0.1 | 6.4±1.0 | 1.1±0.2 | 17.4±1.7 | 92.9 |
| A-15 Mermaid Dune | 1.3±0.7 | 7.3±1.1 | 8.4±0.8 | 50.2±2.5 | 5.2±1.0 | 0.6±0.2 | 0.5±0.1 | 6.0±0.9 | 1.3±0.2 | 17.1±1.7 | 98.9 |
| Rocks | | | | | | | | | | | |
| A-3 Barnacle Bill | 3.2±1.3 | 3.0±0.5 | 10.8±1.1 | 58.6±2.9 | 2.2±0.4 | 0.5±0.1 | 0.7±0.1 | 5.3±0.8 | 0.8±0.2 | 12.9±1.3 | 92.7 |
| A-7 Yogi | 1.7±0.7 | 5.9±0.9 | 9.1±0.9 | 55.5±2.8 | 3.9±0.8 | 0.6±0.2 | 0.5±0.1 | 6.6±1.0 | 0.9±0.1 | 13.1±1.3 | 85.9 |
| A-16 Wedge | 3.1±1.2 | 4.9±0.7 | 10.0±1.0 | 52.2±2.6 | 2.8±0.6 | 0.5±0.2 | 0.7±0.1 | 7.4±1.1 | 1.0±0.1 | 15.4±1.5 | 97.1 |
| A-17 Shark | 2.0±0.8 | 3.0±0.5 | 9.9±1.0 | 61.2±3.1 | 0.7±0.3 | 0.3±0.2 | 0.5±0.1 | 7.8±1.2 | 0.7±0.1 | 11.9±1.2 | 78.3 |
| A-18 Half Dome | 2.4±1.0 | 4.9±0.7 | 10.6±1.1 | 55.3±2.8 | 2.6±0.5 | 0.6±0.2 | 0.8±0.1 | 6.0±0.9 | 0.9±0.1 | 13.9±1.4 | 92.6 |
| Calculated "soil-free rock" | 2.6±1.5 | 2.0±0.7 | 10.6±0.7 | 62.0±2.7 | 0 | 0.2±0.2 | 0.7±0.2 | 7.3±1.1 | 0.7±0.1 | 12.0±1.3 | |

Tableau 4 : Composition élémentaire (en pourcentage massique) de la poussière sur le sol et sur la surface des roches, sur le site d'atterrissage de la mission Pathfinder, mesurée par l'instrument APXS. Source : (Rieder et al., 1997)

Cette composition est très proche de celle des deux sites d'atterrissage des sondes Viking (Tableau 5), ce qui tendrait à confirmer que de la poussière serait distribuée de manière homogène à la surface de Mars, par les vents, les dust devils et les tempêtes, et qu'elle aurait pour origine des roches volcaniques, composées de feldspaths plagioclases, de pyroxènes et d'olivine (Banin et al., 1992; Rieder et al., 1997).

| | VL-1 | VL-2 | Pathfinder |
|--------------------------------|-------|-------|------------|
| Oxide | Wt%* | Wt%* | Wt%** |
| SiO ₂ | 43 | 43 | 44.0 |
| Al ₂ O ₃ | 7.3 | 7 | 7.5 |
| TiO ₂ | 0.66 | 0.56 | 1.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 18.5 | 17.8 | 16.5 |
| MnO | n.a. | n.a. | n.a. |
| CaO | 5.9 | 5.7 | 5.6 |
| MgO | 6 | 6 | 7.0 |
| K ₂ O | <0.15 | <0.15 | 0.3 |
| Na ₂ O | n.a. | n.a. | 2.1 |
| P ₂ O ₅ | n.a. | n.a. | n.a. |
| SO ₃ | 6.6 | 8.1 | 4.9 |
| Cl | 0.7 | 0.5 | 0.5 |
| LOI | n.a. | n.a. | n.a. |
| Total | 89 | 89 | 89.5 |

Tableau 5 : Composition élémentaire du sol de Mars sur le site d'atterrissage de la mission Pathfinder (colonne de droite), exprimée en pourcentage massique d'oxydes (moyenne de 5 mesures, normalisée à 44 % en masse de SiO₂). Cette composition est similaire à celles des sites de mesures des deux sondes Viking. Il semble donc que la composition élémentaire de la poussière de Mars soit homogène. Sources : (Banin et al., 1992; Rieder et al., 1997)

Plus récemment, en 2004, les deux rovers de la mission Mars Exploration Rover (MER), Spirit et Opportunity (apparentés à Sojourner le petit rover de la mission Pathfinder), atterrissaient à la surface de Mars (Figure 13 et Figure 15). Ils sont capables d'explorer la surface de Mars et de parcourir en moyenne une quarantaine de mètres par jour. Ce sont des rovers « géologues » dotés d'un ensemble d'instruments scientifiques appelé ATHENA (5 instruments), capable d'analyser la composition élémentaire, la composition minéralogique et la morphologie du sol de Mars (Squyres et al., 2004a; Squyres et al., 2004b). Pour cela ils disposent chacun d'un mât sur lequel deux instruments sont fixés à 1,55 m du sol et d'un bras robotique au bout duquel trois instruments et un système d'abrasion sont montés sur un barillet en croix. Le rover Spirit a atterri le premier à la surface de Mars, au fond du cratère Gusev (Figure 13), et le second rover Opportunity a atterri dans la région de Meridiani Planum (Figure 15).

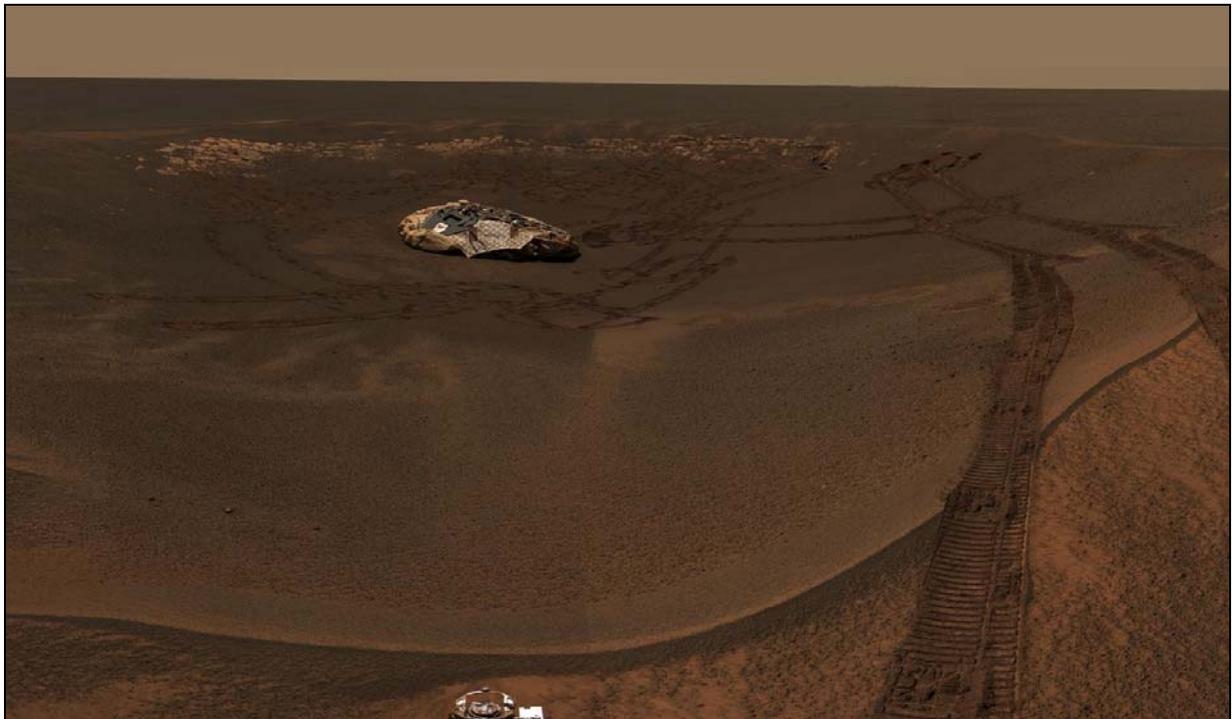


Figure 13 : Cliché du lieu d'atterrissage du rover Opportunity (le cratère Eagle), dans la région de Terra Meridianni. Les instruments du rover ont pu analyser la composition minéralogique des dépôts sédimentaires (les premiers formellement identifiés sur Mars) visibles sur le bord du cratère. Au centre la plateforme d'atterrissage d'Opportunity. Source : NASA

Les instruments scientifiques embarqués sur les deux rovers et dédiés aux analyses de la composition minéralogique, de la composition élémentaire et de la morphologie du sol sont :

- Miniature Thermal Emission Spectrometer (MiniTES) qui est un spectromètre d'émission thermique basé sur la spectroscopie d'émission infrarouge. Cet instrument est capable d'analyser le spectre d'émission infrarouge du sol et des roches. La forme du spectre permet notamment d'obtenir des informations sur la composition minéralogique d'un échantillon. (Christensen et al., 2004a; Christensen et al., 2004b; Squyres et al., 2004a; Squyres et al., 2004b). L'instrument Mini-TES est monté sur le mât des rovers
- Miniaturized Mössbauer Spectrometer (MIMOS II). Monté sur le bras robotique, cet instrument fournit des informations quantitatives sur la distribution du fer selon son degré d'oxydation, l'identification des phases minérales contenant le fer et la distribution du fer parmi ces phases. Par conséquent, seuls les minéraux contenant du fer dans un état d'oxydation sont détectés et caractérisés (Klingelhöfer et al., 2004; Morris et al., 2004)
- Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS). Cet instrument est monté sur le bras robotique. Sur le même principe que celui embarqué à bord du rover de la mission Pathfinder, il permet de déterminer la composition élémentaire du sol et des roches (Gellert et al., 2004; Rieder et al., 2004)
- deux caméras : une caméra panoramique et une caméra microscopique, respectivement Panoramic Camera (Pancam) (Squyres et al., 2004a; Squyres et al., 2004b) et Microscopic Imager (MI) (Herkenhoff et al., 2004a; Herkenhoff et al., 2004b), donnent des informations sur la morphologie des roches et sur les processus de formation des minéraux. Pancam est montée sur le mât et MI est monté sur le bras robotique
- le bras robotique dispose également d'un système d'abrasion. Cet outil se nomme le RAT (Rock Abrasion Tool) et est composé de petites « dents » en diamant capables de creuser un matériau (Squyres et al., 2004a; Squyres et al., 2004b). Sur la Terre, la surface des roches subit une altération importante due à l'érosion mécanique, physique et chimique, et/ou biologique qui « dénature » la roche. Il se forme alors une patine qui ne reflète pas toujours la composition minéralogique et élémentaire de la roche dans son ensemble. Il est possible que ces mêmes phénomènes aient lieu à la surface de Mars et qu'une patine masque la véritable composition minéralogique et élémentaire

du sol et des roches. De plus, l'instrument APXS du rover de la mission Pathfinder a permis de mettre en évidence la présence de poussière à la surface des roches qui a fortement perturbé les analyses. Le RAT permet donc d'atteindre la matrice fraîche de la roche en dégageant une zone de 4,5 cm de diamètre sur une profondeur de 5 mm, ce qui annule le biais dans les mesures dues aux poussières et à la patine d'altération.

Le rover Opportunity a atterri dans la région de Meridiani Planum car elle supposée avoir été recouverte par de l'eau liquide (Chapitre 1). L'un des premiers clichés pris par la caméra Pancam embarquée à bord du rover Opportunity montre des dépôts sédimentaires affleurant à quelques mètres de la sonde (chapitre 1). Les données minéralogiques de ces dépôts sédimentaires les plus intéressantes ont été collectées grâce aux instruments MiniTES (Tableau 6) et MIMOS II (Tableau 7). Ces instruments ont détecté alors deux groupes de minéraux.

| Mineral group | Guadalupe | Gills | Last Chance Lower | Last Chance Left | Hippo | Pilbara | Tamanend Park | Chantry Flats | Tres Creek | Rhino Horn | Bunny Slope | Dolphin | Hammersley |
|-----------------|-----------|-------|-------------------|------------------|-------|---------|---------------|---------------|------------|------------|-------------|---------|------------|
| Sulfate | 25 | 25 | 10 | 15 | 25 | 30 | 35 | 30 | 35 | 30 | 25 | 25 | 15 |
| Hematite | 25 | 25 | 0 | 20 | 35 | 0 | 35 | 30 | 45 | 45 | 10 | 40 | 5 |
| Sheet silicate | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 20 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 |
| Glass | 25 | 15 | 15 | 20 | 10 | 20 | 10 | 10 | 5 | 5 | 20 | 15 | 20 |
| Oxide/hydroxide | 0 | 5 | 20 | 20 | 5 | 10 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 |
| Feldspar | 10 | 15 | 25 | 10 | 15 | 20 | 0 | 0 | 0 | 5 | 15 | 0 | 45 |
| Olivine | 10 | 10 | 20 | 10 | 5 | 10 | 10 | 10 | 5 | 10 | 15 | 5 | 0 |
| Pyroxene | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 0 | 5 | 0 | 5 | 15 | 5 | 15 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 95 | 100 | 105 | 95 | 105 | 105 | 95 | 100 |

Tableau 6 : Déconvolution numérique des résultats des spectres des affleurements, obtenus par l'instrument MiniTES du rover Opportunity, dans Eagle Crater. Les résultats sont donnés en abondance volumique et ont été arrondis, à 5 % près, à la valeur la plus proche fournie par la déconvolution numérique. Source : (Christensen et al., 2004b)

| Echantillon | Jarosite | Fe3D3 | Hématite | Pyroxène | np-Ox | Olivine |
|---------------------------|----------|-------|----------|----------|-------|---------|
| Average outcrop matrix | x | x | x | x | | x |
| B048_BerryBowl_Moessberry | x | x | x | x | | x |
| Average hematitic soil | | | x | x | x | x |
| Average basaltic soil | | | x | x | x | x |
| B023_HematiteSlope_Hema2 | | | x | x | x | x |
| Bounce rock | | | | x | | |

Tableau 7 : Résultats de la composition minéralogique (en minéraux contenant du fer) du sol et des affleurements rocheux de la région de Meridiani Planum, obtenus par l'instrument MIMOS II. Fe3D3 : phase Fe³⁺ non identifiée, np-Ox : oxyde ferrique nanophasique. Source : (Klingelhöfer et al., 2004)

- **Des minéraux supposés d'origine magmatique ou volcanique dans le sol de Mars** essentiellement des pyroxènes, de l'olivine, des feldspaths, des silicates en feuillets (micas ou phyllosilicates), des oxydes de fer, de l'hématite (Christensen et al., 2004b; Klingelhöfer et al., 2004).
- **Des minéraux dans les dépôts sédimentaires** tels que de l'hématite également mais sous forme de sphérules d'environ 3 mm de diamètre en moyenne, des **phosphates** (Rieder et al., 2004), et des **sulfates** dont la jarosite et des sulfates de calcium et de magnésium, certainement du gypse, de l'epsomite et de la kiéserite (Christensen et al., 2004b; Klingelhöfer et al., 2004; Squyres et al., 2004b).

Pour finir certains auteurs ont suggéré que des structures géomorphologiques, observables sur certains clichés pris par l'instrument Pancam, pourraient indiquer la présence de dépressions karstiques, c'est-à-dire de couches de **roches carbonatées** traversées par des eaux météoritiques (Figure 14) (Bérczi, 2005).

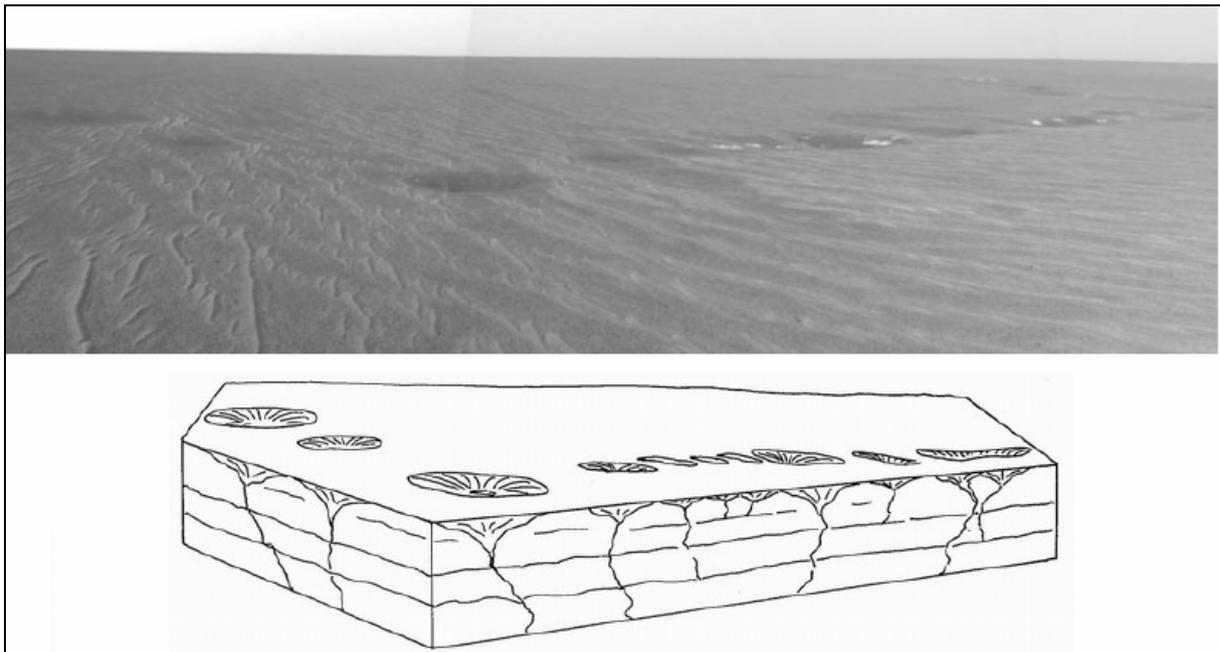


Figure 14 : En haut, image prise par l'instrument Pancam du rover Opportunity. Les dépressions observables semblent caractéristiques de cavités karstiques terrestres. En bas, schéma des probables cavités karstiques sur Mars, obtenu en se basant sur des équivalents terrestres (Bükk mountain, Hongrie). Source : (Bérczi, 2005)

Les instruments MiniTES et MIMOS II du rover Spirit, ont également fourni des données minéralogiques du sol et des roches présents au fond du cratère Gusev (Figure 15). Le choix de ce cratère a été justifié par le fait qu'il est possible qu'une ancienne étendue d'eau liquide y ait été présente au début de l'histoire de Mars, lui permettant de devenir un milieu de sédimentation.



Figure 15 : Cliché du fond du cratère Gusev découvert par le rover Spirit. Le sol est jonché de blocs de roches basaltiques. Sur l'horizon, les « Columbia Hills » que Spirit a gravies et analysées. Source : NASA

Les instruments du rover Spirit ont mis également en évidence des minéraux d'origine volcanique tels que l'olivine, des pyroxènes, des plagioclases, de l'hématite et de la magnétite (Morris et al., 2004) mais également des sels de sulfates, de chlore et de brome et une quantité faible de phosphates (Gellert et al., 2004). L'instrument MiniTES a également permis la détection de **carbonates** (Figure 16) dont la composition massique dans le sol serait inférieure à 5 % (Christensen et al., 2004a). Toutefois le spectre supposé des carbonates pourrait être celui d'autres minéraux (Christensen et al., 2004a). Sur les « Columbia Hills », l'instrument MIMOS II a permis de détecter des sulfates de fer qui seraient notamment un indice d'altération ancienne par de l'eau liquide (Morris et al., 2006).

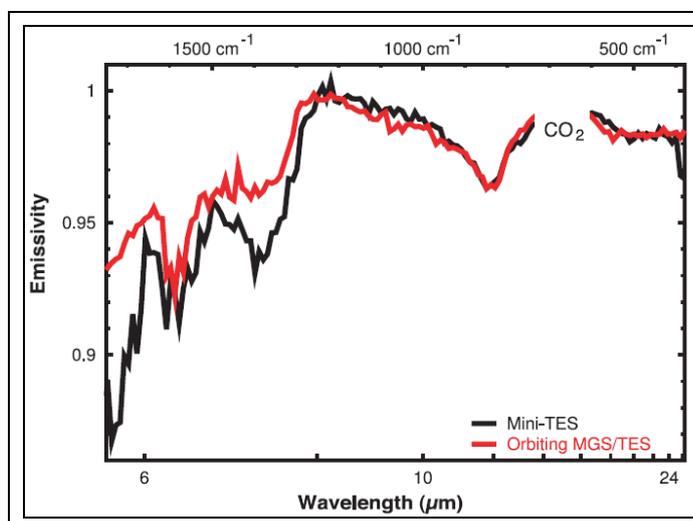
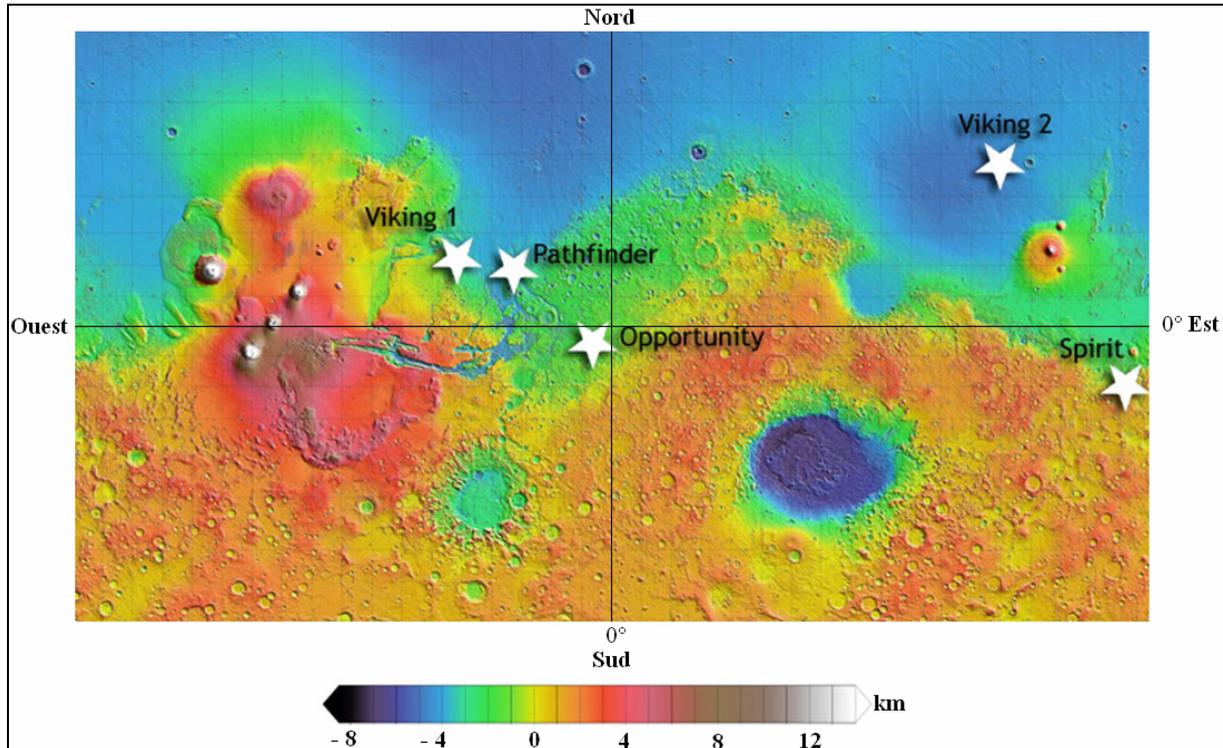


Figure 16 : Spectre infrarouge du sol de Mars dans le cratère Gusev, obtenu par l'instrument MiniTES à bord du rover Spirit. Ce spectre est comparé à un spectre infrarouge moyen de l'atmosphère de Mars, obtenu par l'instrument TES (Thermal Emission Spectrometer) embarqué à bord de la sonde Mars Global Surveyor, en orbite autour de Mars. Les carbonates produiraient une forte émission dont le pic serait centré autour de 1480 cm^{-1} , visible sur la figure. Source : (Christensen et al., 2004a)

Quelques données de terrains sur la minéralogie de la surface de Mars ont été collectées (Figure 17). Toutefois ces données ont fourni de précieuses informations : **les roches volcaniques sont les roches les plus communément rencontrées à la surface de Mars et quelques minéraux (sulfates, phosphates, carbonates, sels...) semblent indiquer d'anciens milieu sédimentaire en présence d'eau liquide** au début de l'histoire de Mars.



2.2. Cartographie minéralogique de la surface de Mars

Le satellite Mars Global Surveyor, en orbite autour de Mars depuis 1997, a été la première sonde à disposer d'un instrument de mesure capable d'étudier la composition minéralogique globale de la surface de Mars. À cette fin, la sonde était équipée de l'instrument Thermal Emission Spectrometer (TES) similaire au MiniTES qui a permis de fournir la première carte géologique de la planète Mars (Bandfield et al., 2000). L'objectif principal des analyses de l'instrument TES a été de déterminer et cartographier la surface martienne afin de comprendre la formation et l'histoire géologique de Mars. Les spectres de la surface de Mars, corrigés des spectres des composants atmosphériques, ont révélé la présence quasi systématique de roches volcaniques ou magmatiques (Figure 18).

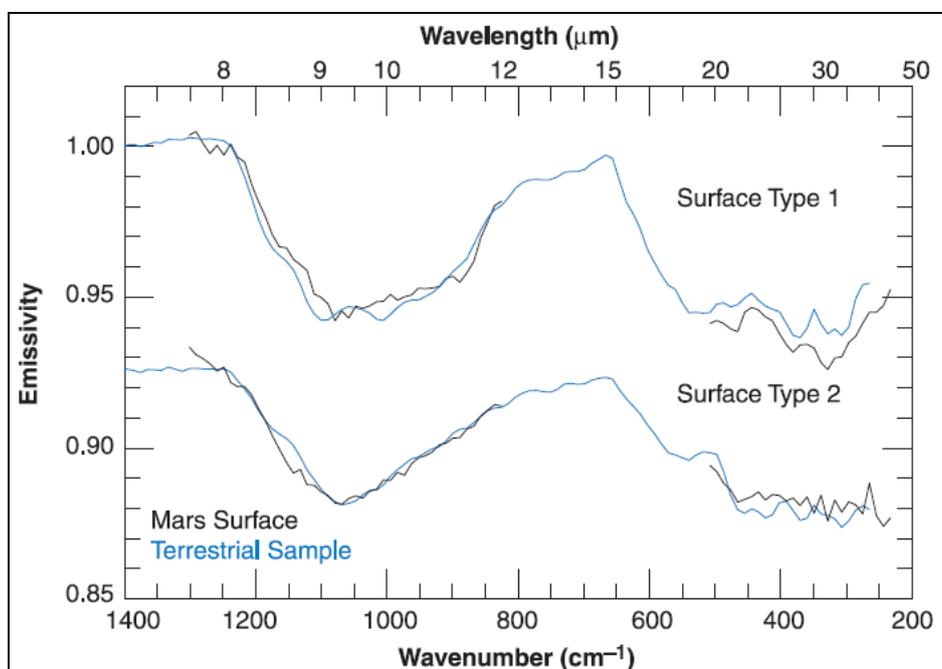


Figure 18 : Spectres infrarouge d'émission de la surface de Mars corrigés des composants atmosphériques. Ces spectres semblent indiquer la présence de deux types de surface distincts. Par comparaison avec des spectres d'émission d'échantillons terrestres obtenus en laboratoire, ces deux types de surface correspondraient à des roches volcaniques ou magmatiques. Le type 1 est comparé à un basalte terrestre et le type 2 est comparé à une andésite/andésite basaltique terrestre. Source : (Bandfield et al., 2000)

Les spectres de la surface de Mars semblent indiquer deux régions géologiquement très différentes :

- **la forme des spectres des roches de la première région est similaire à celle des spectres des basaltes** présents dans les trapps du Décan, en Inde (Figure 18). Ces basaltes se concentrent essentiellement sur les hauts plateaux cratérisés de l'hémisphère sud dans des régions telles que Terra Cimmeria, Noachis Terra et Syrtis Major (Figure 19). Les minéraux détectés dans ces roches sont des feldspaths principalement plagioclases et des clinopyroxènes principalement de l'augite dont les compositions en surface respectives sont de l'ordre de 50% et 25% (Tableau 8)

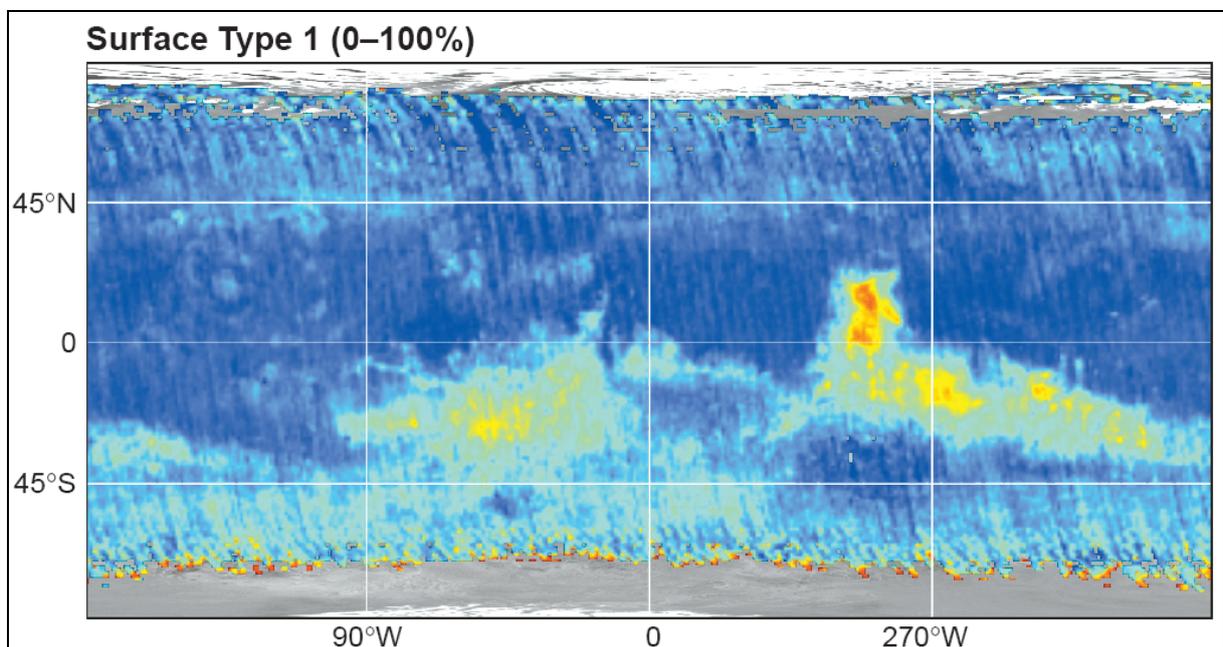


Figure 19 : Répartition des basaltes à la surface de Mars obtenue par l'instrument TES de la sonde Mars Global Surveyor. Ils occupent principalement les hauts plateaux cratérisés de l'hémisphère sud. Les couleurs indiquent en bleu une concentration surfacique de 0%, en bleu clair 25%, en vert clair 50%, en jaune 75% et en rouge 100%. Source : (Bandfield et al., 2000)

- **la forme des spectres de la seconde région indique que les roches présentes sont similaires à des andésites basaltiques ou andésites.** Il a été également suggéré que ces roches ne soient pas des andésites mais des basaltes altérés au contact d'eau liquide ayant les mêmes signatures spectrales (Figure 18). Toutefois ces roches de type andésite ont la particularité d'être plus riches en silice par rapport aux basaltes et se concentrent essentiellement dans les plaines de l'hémisphère nord dans des régions telles que Acidalia Planitia, le nord-ouest de Syrtis Major et Vastitas Borealis mais également en plus faible concentration dans l'hémisphère sud

dans des régions telles que Sinus Meridiani et Margaritifer Terra (Figure 20). Les andésites détectées sur Mars seraient composées de feldspaths principalement plagioclases et de verre volcanique (similaire à l'obsidienne) dont les compositions en surface respectives sont de l'ordre de 35% et 25%. Les données suggèrent également que les clinopyroxènes pourraient être présents cependant la composition surfacique ne dépasserait pas 10% ce qui est en dessous du seuil de détection fiable du TES (Tableau 8)

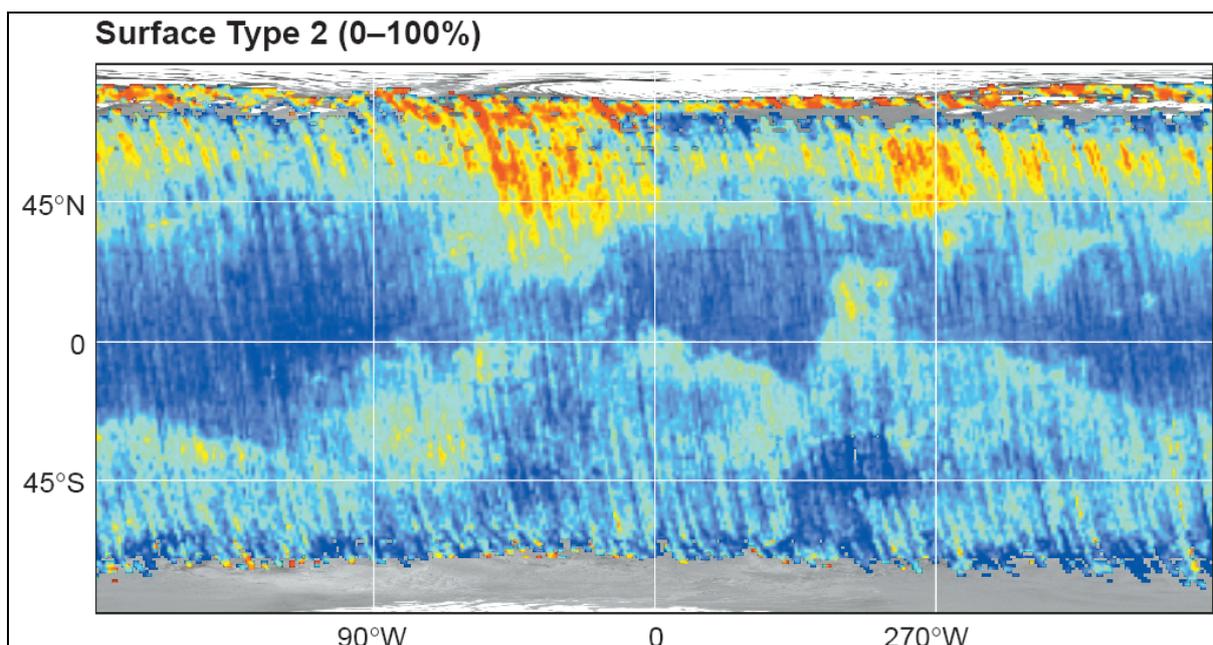


Figure 20 : Répartition des andésites ou basaltes altérés à la surface de Mars obtenue par l'instrument TES de la sonde Mars Global Surveyor. Ils occupent principalement les basses plaines de l'hémisphère nord. Les couleurs indiquent en bleu une concentration surfacique de 0%, en bleu clair 25%, en vert clair 50%, en jaune 75% et en rouge 100%. Source : (Bandfield et al., 2000)

Les données des spectres ont également suggéré que les deux régions étaient composées en surface d'environ 15% de **silicates en feuillet (argiles, micas)** cependant cette concentration est à la limite de détection fiable du TES (Tableau 8).

| Surface type 1 | Concentration (%) | Surface type 2 | Concentration (%) |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Feldspar* | 50 | Feldspar | 35 |
| Clinopyroxene† | 25 | Glass | 25 |
| (Sheet silicates) | 15 | (Sheet silicates) | 15 |
| | | (Clinopyroxene) | 10 |

*Plagioclase is the dominant feldspar. †Augite is the dominant clinopyroxene.

Tableau 8 : Présentation de la concentration surfacique des minéraux détectés par l'instrument TES. Les minéraux entre parenthèses indiquent une concentration en surface à la limite de détection ou sous cette limite (la valeur de cette limite est autour de 10 - 15 %). Source : (Bandfield et al., 2000)

Dans des zones très localisées comme Nili Fossae, Ganges Chasma et sur les parois des bassins Argyre et Hellas, d'autres minéraux liés à une activité volcanique ont été détectés telle que l'**olivine** (Figure 21) (Hoefen et al., 2003).

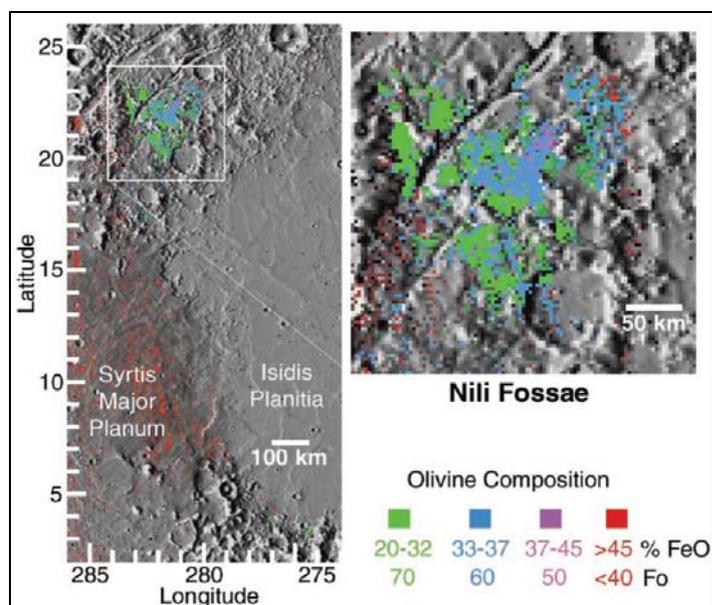


Figure 21 : Cartographie de la composition en olivine de la région de Nili Fossae obtenue par l'instrument TES de la sonde Mars Global Surveyor. Les données sont exprimées en pourcentage d'oxyde de fer qui correspond au pôle ferreux de l'olivine, la fayalite et en pourcentage de Fo (la forstérite), le pôle magnésien de l'olivine. Source : (Hoefen et al., 2003)

L'instrument TES a également identifié de l'**hématite « grise »** dans une région appelée Terra Meridiani (Christensen et al., 2001). Cette variété d'hématite est de même formule chimique que l'hématite « rouge », à la différence que l'hématite grise se forme généralement en présence d'eau liquide alors que l'hématite rouge, c'est-à-dire la rouille, se forme par exemple par oxydation en présence d'oxygène et de vapeur d'eau (Figure 22).

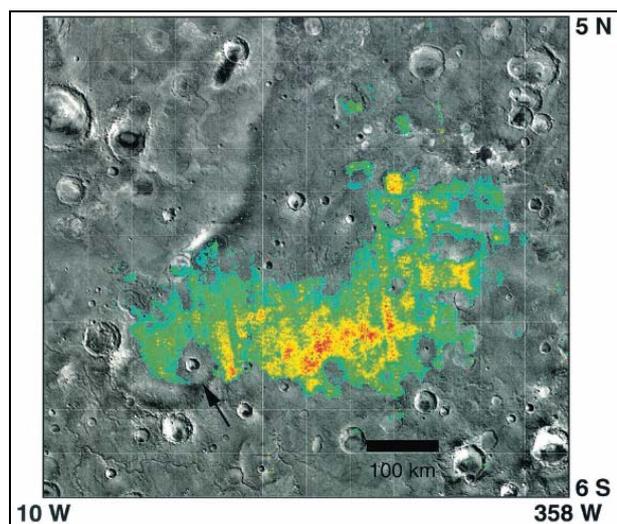


Figure 22 : Cartographie de la composition en hématite « grise » de la région de Sinus Meridiani obtenue par l'instrument TES de la sonde Mars Global Surveyor sur une mosaïque d'images prises par les sondes Viking. La composition en hématite est comprise entre 0 et 15 % (zone rouge). Source : (Christensen et al., 2001)

La dernière découverte minéralogique de l'instrument TES a été effectuée dans la poussière atmosphérique de Mars. Celle-ci contiendrait entre 2 et 5 % de **carbonates** en masse (Bandfield et al., 2003). Cette détection a été possible car la limite de détection dans l'atmosphère martienne est de 5%, par comparaison avec la limite de détection à la surface de Mars qui est de 10 -15%. Ces carbonates seraient essentiellement dominés par la **magnésite**, un carbonate de magnésium, et seraient largement distribués dans la poussière martienne (Figure 23). La présence de minéraux de carbonates pourrait venir de l'érosion et la dispersion de roches carbonatées dont la ou les sources, à ce jour, n'ont pas été identifiées.

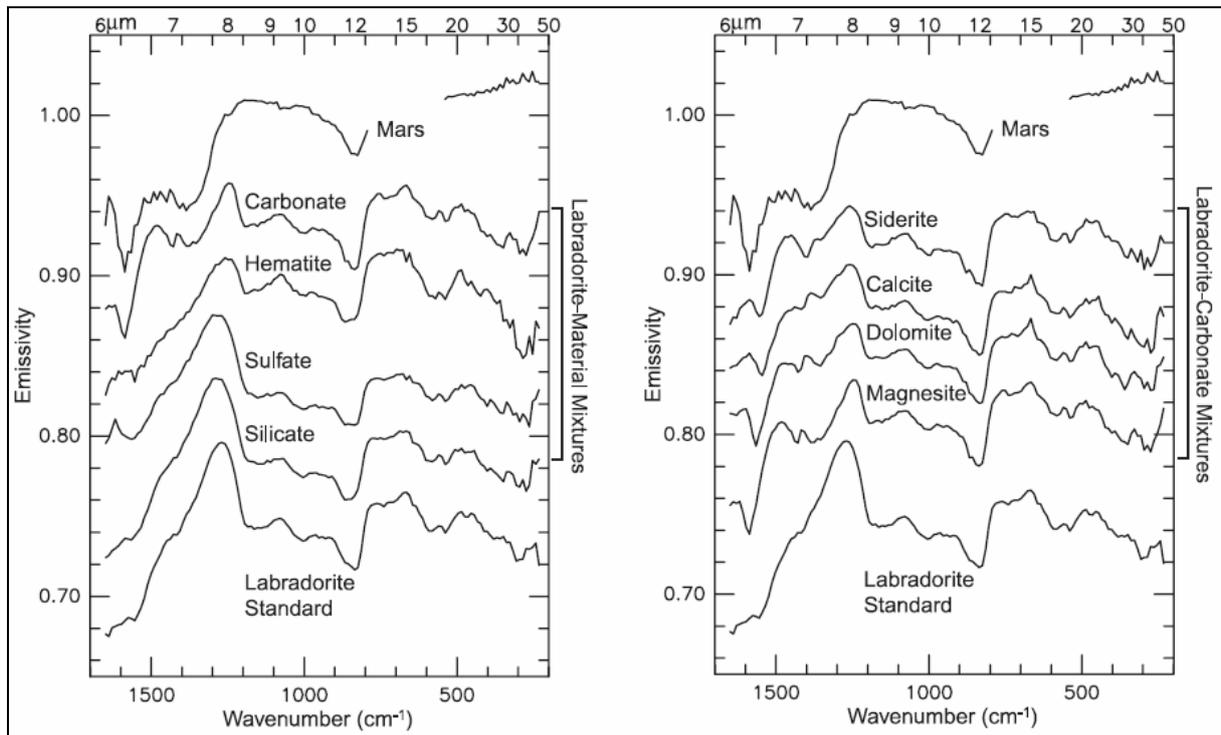


Figure 23 : À gauche, comparaison du spectre d'émission infrarouge de la poussière de Mars mesuré grâce à l'instrument TES, avec les spectres d'un standard analogue à la poussière de Mars (labradorite) et de plusieurs mélanges entre ce standard et différentes familles de minéraux, obtenus en laboratoire. Seul le spectre du mélange labradorite et carbonates a une forme similaire au spectre de la poussière de Mars pour un nombre d'onde supérieur à 1300 cm^{-1} . À droite, comparaison du spectre d'émission infrarouge de la poussière de Mars avec les spectres de plusieurs mélanges entre ce standard et différents carbonates. La forme du spectre est dépendante du cation présent dans le carbonate et semble indiquer que les carbonates dans la poussière de Mars seraient dominés par la magnésite. Source : (Bandfield et al., 2003)

Depuis 2001, une seconde sonde, Mars Odyssey, en orbite autour de Mars dispose également d'un instrument dédié à l'étude de la minéralogie de la surface de Mars, l'instrument THEMIS (Thermal Emission Imaging System). Cet instrument est un spectro-imageur c'est-à-dire un spectromètre fonctionnant dans l'infrarouge couplé à une caméra capable de prendre des clichés de la surface dans le visible

(Christensen et al., 2003). Les données collectées n'ont pas apporté de nouvelles informations comparativement aux résultats de l'instrument TES de la sonde Mars Global Surveyor. La résolution du spectromètre, nettement supérieure par rapport au TES de Mars Global Surveyor, devait pourtant fournir une cartographie de la minéralogie de la surface de Mars beaucoup plus fine. Les données de l'instrument THEMIS couplées aux données de l'instrument TES ont notamment confirmé la présence de minéraux traces telle que l'olivine sur les parois de Ganges Chasma dans des roches basaltiques.

Une troisième sonde, Mars Express, dispose aussi d'un instrument dédié à l'étude de la minéralogie de la surface de Mars. Cette sonde est en orbite autour de Mars depuis la fin de l'année 2003 et dispose de l'instrument OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Acticité). Cet instrument est également un spectro-imageur. Les nouveautés de l'instrument OMEGA, comparativement aux expériences précédentes, sont qu'en plus de sonder dans le domaine infrarouge, le spectromètre fonctionne aussi dans le visible, et il combine spectrométrie et imagerie pour déterminer, notamment, la composition minéralogique de la surface (Bibring et al., 2005). Les données d'OMEGA ont révélé une minéralogie de surface diverse et complexe. Elles ont en effet montré **que la surface est composée de roches riches en silicates, mafiques et ultramafiques d'origine magmatiques ou volcaniques, de minéraux altérés sous forme d'oxyde de fer et de minéraux hydratés**, qui semblent indiquer la présence d'eau liquide au début de l'histoire de Mars :

- l'instrument OMEGA a permis également de détecter des pyroxènes (Figure 24). Les terrains cratérisés de l'hémisphère sud, datant du Noachien, sont caractérisés par la présence de pyroxènes pauvres en calcium (orthopyroxènes), absents de l'hémisphère nord (Bibring et al., 2005). D'autres minéraux typiques des roches volcaniques, comme des pyroxènes riches en calcium (clinopyroxènes) et l'olivine sont présents un peu partout : les clinopyroxènes dominent les régions volcaniques de faible albédo datant de l'Hespérien, les sols sombres et les éjectas de cratères ; l'olivine se concentre au fond de cratères d'impacts et sur leurs parois, dans les hauts plateaux de l'hémisphère sud et en association avec des roches volcaniques dans et autour de Syrtis Major. La concentration la plus élevée d'olivine se trouve dans la région de Nili Fossae (Bibring et al., 2005).

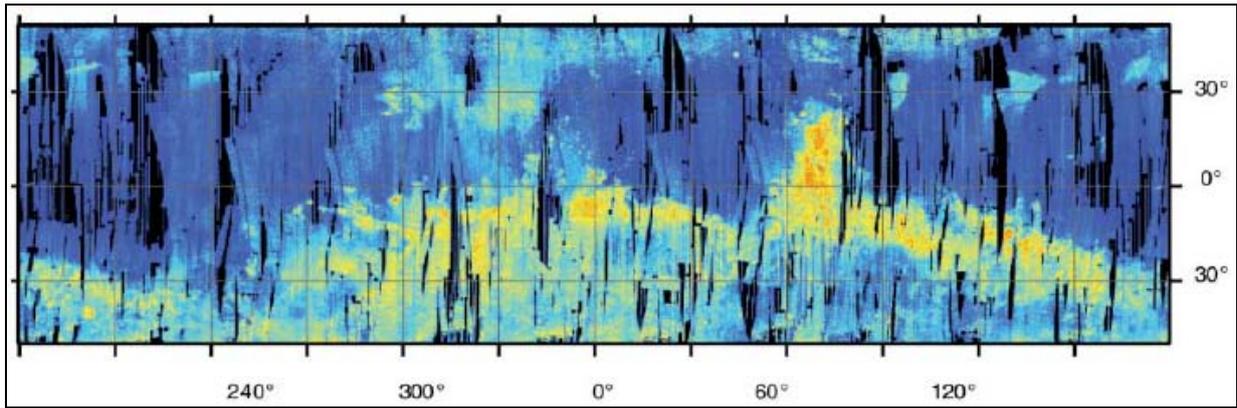


Figure 24 : Cartographie des pyroxènes à la surface de Mars, obtenue par l'instrument OMEGA de la sonde Mars Express. Les zones contenant des pyroxènes sont constituées de basaltes mafiques et ultramafiques. En rouge et jaune, forte concentration surfacique de pyroxènes, en bleu concentration surfacique faible ou nulle. Source : (Bibring et al., 2006)

- les grains de poussières de la surface de Mars sont composés d'oxydes de fer anhydres, et ils dominent les zones claires (Figure 25). Les données d'OMEGA suggèrent que ces grains sont formés de nanocristaux d'hématite rouge ou bien de maghémite, un oxyde de fer de même composition chimique que l'hématite mais de structure cristalline différente (structure de la magnétite) (Bibring et al., 2006).

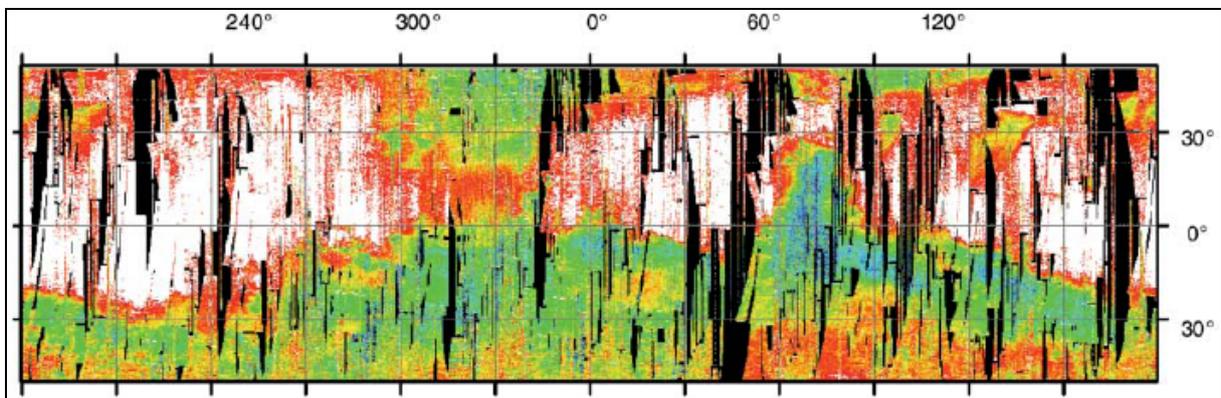


Figure 25 : Cartographie des minéraux altérés composés d'oxydes de fer, obtenue par l'instrument OMEGA de la sonde Mars Express. Les zones contenant beaucoup de minéraux altérés (blanc et rouge) sont l'inverse des zones contenant des pyroxènes (Figure 24). Source : (Bibring et al., 2006)

L'instrument OMEGA a permis de mettre en évidence la **présence de minéraux hydratés** (Bibring et al., 2006). Toutefois seulement quelques régions isolées sont concernées. Ces minéraux hydratés sont des phyllosilicates (des **argiles** dans ce cas) et des **sulfates**. Les phyllosilicates (Figure 26) présentent deux pôles minéraux : un pôle riche en fer qui correspondrait à de la chamosite et de la nontronite ; un pôle riche en aluminium qui correspondrait à de la montmorillonite

(Bibring et al., 2005; Poulet et al., 2005). Ces minéraux d'argiles ont été détectés dans des régions au nord de Syrtis Major, Nili Fossae et Marwth Vallis. La présence d'argile a également été mise en évidence dans le cratère Holden par l'instrument CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) à bord de la sonde Mars Reconnaissance Orbiter (Milliken et al., 2007)

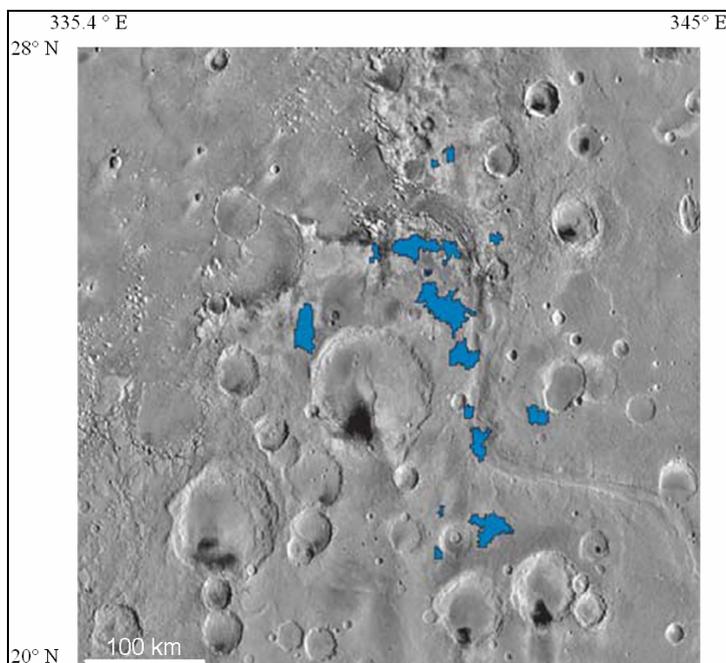


Figure 26 : Carte des minéraux hydratés en bleu sur une image Viking obtenue à partir de l'instrument OMEGA de la sonde Mars Express. Des argiles d'aluminium, de fer et de magnésium sont présentes. Source : (Poulet et al., 2005)

Les sulfates (Figure 27) ont la particularité de former de vastes affleurements de dépôts sédimentaires. Les minéraux de sulfates présentent un pôle minéral riche en magnésium telle que la kieselérite (Bibring et al., 2005; Gendrin et al., 2005) et l'epsomite (Gendrin et al., 2005), et un pôle minéral riche en calcium tel que le gypse (Bibring et al., 2005; Gendrin et al., 2005; Langevin et al., 2005). Ces trois minéraux ont été détectés dans Valles Marineris, Margaritifer Sinus, Juventae Chasma et Terra Meridiani. Le gypse (Figure 28) occupe également une large zone au niveau de la calotte polaire boréale (Langevin et al., 2005)

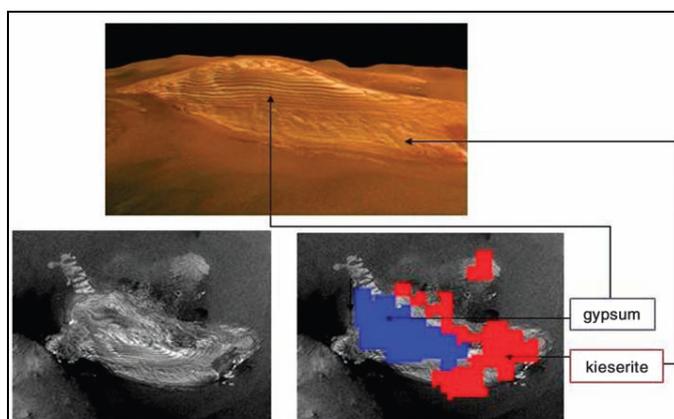


Figure 27 : Dépôts sédimentaires riches en sulfates. Dans Valles Marineris, Juventae Chasma est un dépôt de 2,5 km de haut et de 40 km de long. L'image du haut a été prise par la caméra HRSC (High Resolution Stereo Camera) de la sonde Mars Express. Sur l'image d'en bas obtenue grâce à l'instrument OMEGA, en bleu des dépôts de gypse et en rouge de kieselérite. Source : (Bibring et al., 2005)

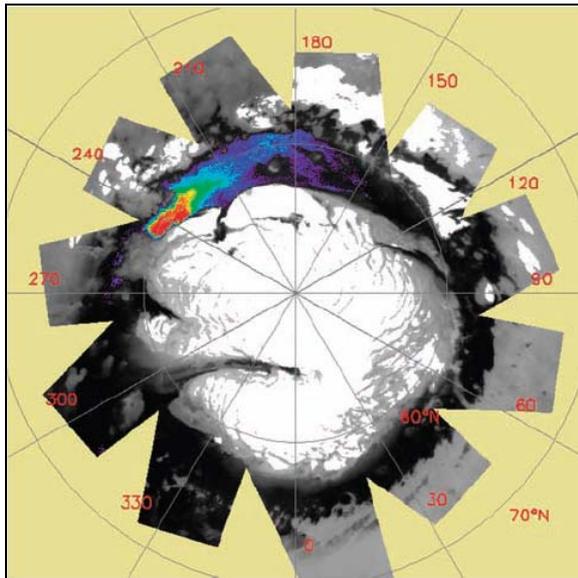


Figure 28 : Les dépôts du pôle Nord martien, riches en glace, sont entourés par de vastes champs de dunes sombres. L'instrument OMEGA de la sonde Mars Express a permis la détection d'une large zone composée de gypse parmi ces dunes. En rouge la concentration de gypse est élevée et décroît vers le bleu. Source : (Langevin et al., 2005)

Les analyses par spectroscopie d'émission infrarouge depuis les différentes sondes en orbites autour de Mars ont permis de dresser la cartographie minéralogique de la surface de Mars. Toutefois, seulement les premiers micromètres du sol sont analysés et la présence de poussières pourrait masquer la signature de certains minéraux. Toutefois les données collectées semblent confirmer les données in situ : **la minéralogie de la surface de Mars est dominée par les roches d'origines volcaniques et la présence de minéraux hydratés a également été mise en évidence sur des zones très localisées** (Figure 29).

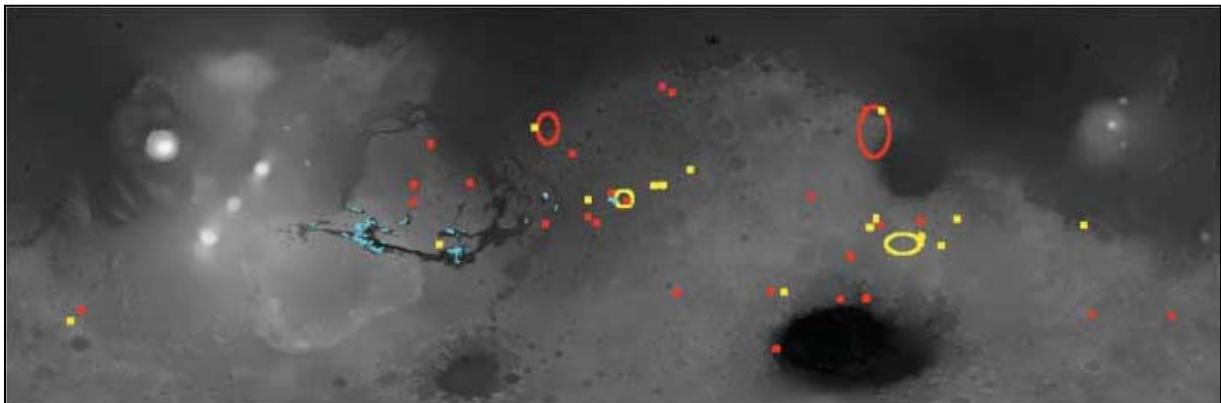


Figure 29 : Cartographie des minéraux hydratés. En couleur rouge, les phyllosilicates (argiles), en couleur bleue, les sulfates et en couleur jaune, d'autres minéraux hydratés non identifiés. Source : (Bibring et al., 2006)

2.3. Détermination de la minéralogie des météorites « martiennes » SNC

Tous les ans, entre 3 et 30 tonnes de météorites (Halliday et al., 1989; Bland et al., 1996) entrent dans l'atmosphère terrestre et atterrissent à la surface de la Terre. Parmi celles qui ont été collectées, quelques très rares sont supposés d'origine martienne (Bogard and Johnson, 1983; Becker and Pepin, 1984; McSween, 1994; Marti et al., 1995). Lors d'impacts gigantesques ou obliques d'objets du système solaire avec la surface de Mars (Nyquist, 1983; Vickery and Melosh, 1987), l'énergie dégagée est parfois suffisante pour vaincre la force de gravitation de la planète et éjecter des morceaux de la croûte martienne dans le milieu interplanétaire. La plupart des morceaux éjectés se perdent dans le système solaire notamment sous l'influence gravitationnelle de Jupiter. Cependant des modèles numériques (Gladman and Burns, 1996; Gladman et al., 1996) prédisent qu'environ 5 % de ces morceaux tomberaient à la surface de la Terre. Les météorites martiennes sont appelées des SNC pour Shergottite (Inde), Nakhilite (Egypte), Chassignite (France), du nom des lieux de découvertes des trois premières météorites supposées martiennes (McSween, 1994). Quels sont les paramètres pris en compte par les scientifiques pour déterminer si une météorite est d'origine martienne ?

- Les météorites SNC se caractérisent par une composition isotopique de l'oxygène particulière. Cette composition et la richesse relative des différents isotopes de l'oxygène sont identiques dans toutes les SNC, et ils constituent une signature qui leur est propre (Clayton and Mayeda, 1983, 1986). De plus cette signature indique qu'elles proviennent d'un même corps parent (Clayton and Mayeda, 1986).

| Meteorite | Class | ¹⁶ O excess (‰) |
|---------------|-------------|----------------------------|
| Shergotty | shergottite | -0.70 |
| | | -0.31) |
| | | -0.21) |
| Zagami | shergottite | -0.80 |
| EETA 79001 | shergottite | -0.54 |
| | | -0.63 |
| Nakhla | nakhlite | -0.50 |
| | | -0.33) |
| | | -0.43) |
| Lafayette | nakhlite | -0.62 |
| | | -0.33 |
| | | -0.61) |
| Chassigny | chassignite | -0.62 |
| Brachina | chassignite | +0.37 |
| | | +0.42 |
| Ibitira | eucrite | +0.44 |
| | | +0.13) |
| | | +0.15) |
| Juvinas | eucrite | +0.58 |
| | | +0.73) |
| | | +0.45) |
| Moore County | eucrite | +0.32 |
| Pasamonte | eucrite | +0.31 |
| Serra de Magé | eucrite | +0.51 |
| ALHA 76005,17 | eucrite | +0.34 |
| ALHA 76005,20 | eucrite | +0.33 |
| ALHA 77302,27 | eucrite | +0.53 |
| ALHA 78132,50 | eucrite | +0.29 |

Tableau 9 : Composition isotopique de l'oxygène de différentes météorites SNC (Shergottite, Nakhlite, Chassignite) et d'eucrites (météorites pierreuses de la classe des achondrites et sont parmi les plus vieilles météorites connues du système solaire). Un excès de ¹⁶O est observé dans les eucrites, alors que les SNC sont appauvries en ¹⁶O par rapport aux eucrites. Source : (Clayton and Mayeda, 1983)

- Des mesures de leur âge de cristallisation par décroissance radioactive ont donné une datation comprise entre 180 et 1300 millions d'années (McSween, 1994) à l'exception d'une, ALH84001, qui aurait cristallisé il y a environ 4,5 milliards d'années (Jagoutz et al., 1994). Leur âge (exceptée pour ALH84001) est relativement faible par comparaison avec l'âge des météorites témoins (telle que l'eucrite Juvinas) de la formation du système solaire, entre 4,56 et 4,48 milliards d'années (Manhes et al., 1984). Toutefois l'âge de certaines de ces météorites (Zagami, Los Angeles et Shergotty) supposées provenir de Mars est débattu : elles seraient beaucoup plus anciennes et auraient été formés il y a environ 4 milliards d'années (Bouvier et al., 2005).
- Toutes les SNC sont des roches magmatiques ou volcaniques (McSween, 1994) cependant en regardant plus finement la matrice minérale, certains minéraux dans les fissures de la roche suggèrent une formation en présence d'eau liquide ce qui indique l'existence d'écoulements d'eau liquide sur le corps parent (Gooding, 1992; McKay et al., 1996; Bridges et al., 2001). La ceinture d'astéroïdes qui constitue la source principale de météorites dans le système solaire n'a pu fournir ces roches hydratées du fait que les astéroïdes ont une masse trop faible pour à la fois conserver une activité volcanique (Figure 30) et éventuellement de l'eau liquide pendant des milliards d'années (McSween, 1994).

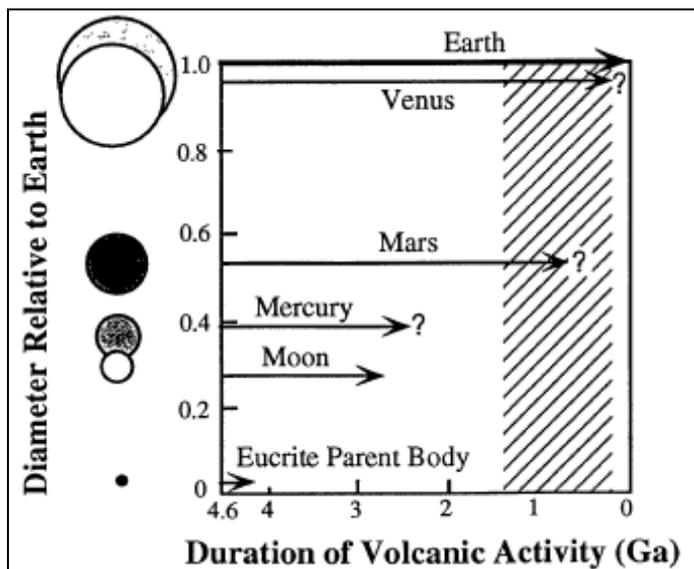


Figure 30 : Relation entre la taille du corps planétaire et de la durée de l'activité volcanique. Les flèches indiquent l'histoire volcanique d'après le comptage des cratères des plaines volcaniques ou à partir de mesures de la datation par décroissance radioactive sur des échantillons. Le corps parent pour les météorites eucrites serait l'astéroïde 4 Vesta. La zone hachurée indique l'âge de cristallisation des météorites SNC (exceptée ALH84001) comprise entre 1,3 Ga et 180 Ma. Sources : (McSween, 1994)

- En procédant par élimination parmi les corps du système solaire : les planètes géantes gazeuses ne peuvent être les corps parents des SNC car elles n'ont pas de surface rocheuse, leurs satellites non plus car tout débris éjecté depuis leur surface dans l'espace serait attiré par la force gravitationnelle des planètes géantes autour desquelles ils gravitent. Les activités géologiques de Mercure et de la Lune ont cessé depuis plusieurs milliards d'années (McSween, 1985; McSween, 1994) ce qui est incompatible avec l'âge des SNC (Figure 30). Quant à Vénus, bien qu'il ait été suggéré que cette planète possède encore une activité volcanique, cette planète a une atmosphère trop dense et une gravité trop forte, empêchant l'échappement de débris. Reste donc Mars qui possède à la fois une gravité faible, une atmosphère ténue (Kliore et al., 1969), un passé supposé humide (Bibring et al., 2006) avec peut-être des épisodes d'eau liquide en surface ou en sous sol contemporains (Dickson et al., 2007) et une activité volcanique géologiquement encore récente, dont les dernières traces dateraient de moins de 10 millions d'années (Hartmann and Berman, 2000; Hartmann and Neukum, 2001).
- Le principal argument en faveur d'une origine martienne des SNC est venu de la découverte de la météorite EETA 79001 en Antarctique, en 1983 (Figure 31). Des analyses des gaz enfermés dans des inclusions de verre dans la matrice rocheuse de la météorite ont montré que l'abondance et la composition isotopique de ces gaz piégés et les mesures in situ des compositions atmosphériques sur Mars des atterrisseurs Viking ont une corrélation directe (Bogard and Johnson, 1983; Becker and Pepin, 1984; McSween, 1994). Cet accord remarquable est donc l'indice le plus important,

qui indiquerait que les météorites SNC proviennent de la surface de Mars. Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par l'étude des gaz emprisonnés dans la météorite Zagami (Marti et al., 1995).

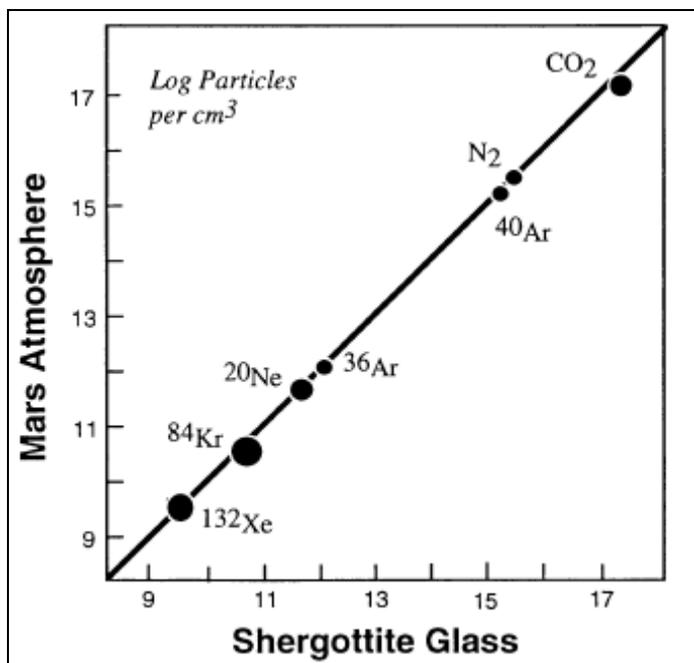


Figure 31 : Comparaison de la composition de l'atmosphère martienne au niveau du sol et des gaz piégés dans les inclusions de verre de la météorite shergottite EET79001. Cette corrélation est l'un des principaux arguments en faveur d'une origine martienne des météorites SNC. Source : (Pepin, 1991; McSween, 1994)

- Pour finir, les instruments du rover Opportunity ont permis de détecter et d'analyser une roche isolée, nommée Bounce (Figure 32), qui a la particularité d'être composée à presque 70% de pyroxènes (Klingelhöfer et al., 2004; Rieder et al., 2004; Squyres et al., 2004b). D'après les relevés effectués par la sonde Mars Odyssey, Bounce serait un débris provenant d'un cratère d'impact de 25 kilomètres situé à environ 75 kilomètres du site d'atterrissage du rover Opportunity (Christensen et al., 2001). Outre le fait que sa présence serait due au choc d'un corps du milieu interplanétaire capable d'éjecter des débris hors du champ gravitationnel de Mars, sa composition minéralogique très proches des météorites SNC laisse supposer que ces dernières ont bien une origine martienne.



Figure 32 : Image de la roche nommée Bounce, prise par la caméra Pancam du rover Opportunity. La composition de la roche Bounce est unique sur les sites d'atterrissage des rovers Opportunity et Spirit : l'instrument MIMOS II n'a détecté que des pyroxènes, ce qui rappelle la composition de certaines météorites SNC. Source : NASA

Par conséquent, en s'appuyant sur ces données et en supposant que les météorites SNC proviennent bien de la surface de Mars, elles sont d'une importance capitale pour l'étude scientifique martienne. En effet des analyses fines de leurs différentes propriétés apportent de précieux indices notamment sur l'évolution géochimique de la croûte martienne, l'âge des terrains dont elles sont issues, et la minéralogie de la surface de Mars. L'avantage principal de l'analyse de la composition minéralogique des météorites réside dans le fait de la très grande diversité d'instruments disponibles, capables d'effectuer des analyses précises et sensibles. De plus, le plupart de ces analyses sont actuellement technologiquement impossible à réaliser par les sondes envoyées à destination de Mars, en orbite ou in situ.

Seul un retour d'échantillons de surface martiens pourrait concurrencer la masse de données obtenues grâce à ces météorites car d'une part, seule une comparaison entre ces météorites et un échantillon de la surface de Mars conclurait de manière définitive sur leur origine martienne, et d'autre part, en supposant qu'elles proviennent de Mars, il est très difficile de déterminer le contexte de leurs formations, de leurs évolutions au cours de l'impact, ainsi que leurs lieux de provenances précis à la surface de Mars. Des observations depuis l'orbite martienne par les sondes spatiales ont tout juste permis de faire l'hypothèse que certaines d'entre elles sont issues des hauts plateaux cratérisés anciens de l'hémisphère sud, tandis que d'autres seraient des fragments des terrains plus jeunes des plaines du nord, en se basant sur l'âge des météorites, leurs compositions élémentaires et

minéralogique (Hamilton et al., 2003) et les cratères d'impact : les plus larges, témoins de chocs suffisamment violents (Vickery and Melosh, 1987) ou en « papillon » (ovales), témoins d'impacts obliques (Nyquist, 1983), capables d'expulser des morceaux de roches dans le milieu interplanétaire. De plus les météorites SNC sont toutes des roches ignées qui ne se sont peut être par formées en surface donc qui n'échantillonnent ni le sol, ni les roches sédimentaires récemment détectées. Mais en l'absence actuelle de projet de retour d'échantillons, les SNC risquent fort de rester durant les 10 ou 20 prochaines années la seule source d'échantillons de la surface de Mars.

Parmi les différents instruments capables de caractériser la minéralogie d'un échantillon, le Microscope Electronique à Transmission (MET) a été le plus utilisé pour l'étude des météorites SNC. Cette méthode présente l'avantage de fournir à la fois l'image et la minéralogie d'une lame mince d'un échantillon de roche. Les météorites SNC sont toutes des roches magmatiques ou volcaniques produites par cristallisation d'une lave (McSween, 1994) dont certaines sont proches de roches magmatiques ou volcaniques terrestres (en l'occurrence les basaltes). Deux groupes de minéraux ont été identifiés au sein de la matrice rocheuse et se différencient selon leurs processus de formation :

- **le premier groupe concerne les minéraux formés lors de la cristallisation de la roche à partir d'un liquide silicaté** (McSween, 1994). Les principaux minéraux identifiables sont l'olivine, les pyroxènes et les feldspaths (McSween, 1994). Les pyroxènes présents sont des clinopyroxènes tels que l'augite et la pigeonite, et des orthopyroxènes. Les feldspaths présents sont des feldspaths potassiques, plagioclases et alcalins. Certaines des météorites sont d'ailleurs quasiment monominérales telles que les météorites Chassignite composée à plus de 90% d'olivine (Floran et al., 1978), Shergotty composée à 70% de clinopyroxènes, augite et pigeonite (Smith and Hervig, 1979), ou encore ALH84001 composée à presque 100% d'orthopyroxènes (Mittlefehldt, 1994). Sont également présents du quartz, des oxydes notamment de fer tels que la magnétite, des sulfures tels que la pyrite et des phosphates tels que l'apatite mais aussi des minéraux hydratés tels que des amphiboles et des micas (McSween, 1994)

- **le second groupe de minéraux détectés dans la matrice rocheuse des météorites SNC est issu de précipitations secondaires lors de la présence, probablement épisodique, d'eau liquide à travers les fissures des roches déjà constituées** (Gooding, 1992; McKay et al., 1996; Bridges et al., 2001). Ces minéraux se sont formés soit à partir d'un fluide riche en éléments dissous qui ont précipité après évaporation soit à partir de l'altération des minéraux primaires de la roche par l'eau liquide (Gooding, 1992; Bridges et al., 2001). Ces minéraux formés en présence d'eau liquide sont des **argiles** telles que la smectite et l'illite, des **oxydes de fer hydratés** ou **hydroxydes de fer** telles que la goethite et la ferrihydrite, des **sels** telle que la halite, des **sulfates** tels que le gypse et l'epsomite et des **carbonates** telles que la calcite, la sidérite, la magnésite et la rhodochrosite (Gooding, 1992; Bridges et al., 2001). Dans le cas de la météorite ALH84001, la **magnétite** peut être rajoutée parmi les minéraux secondaires (McKay et al., 1996) bien que son origine soit encore ouverte à débat, il semble qu'elle provient d'une précipitation secondaire en présence d'eau liquide. De nombreuses analyses ont pu déterminer que ces minéraux secondaires ont bien été formés sur Mars, notamment en observant finement leurs interactions avec la matrice minérale primaire des météorites et en déterminant leur âge ou leur composition isotopique (C, H, O, S) (Gooding, 1992; Bridges et al., 2001). À ce titre les carbonates de la météorite ALH84001, qui représentent environ 1% du volume de la météorite, en sont un exemple parfait : les valeurs de leurs rapports isotopiques D/H sont trop élevées pour être d'origine terrestre (Boctor et al., 1998) mais certaines valeurs sont identiques à celles mesurées dans l'atmosphère de Mars. De plus l'âge des globules de carbonates serait d'environ 4 milliards d'années (Borg et al., 1999) ce qui est incompatible avec une contamination terrestre, en prenant en compte que le temps de séjour de cette météorite en Antarctique fut de 13000 ans (Gooding, 1992; McKay et al., 1996)

La composition minéralogique des météorites SNC est donc dominée par une origine volcanique ou magmatique. Des processus secondaires de précipitation ou de dissolution/précipitation, en présence d'eau liquide ont induit la formation de minéraux secondaires en plus faible quantité. Par conséquent, cette composition est en accord avec les données collectées par les sondes in situ ou en orbite autour de Mars.

2.4. Minéralogie martienne

A partir des données actuelles, il apparaît que la surface de Mars est composée essentiellement de roches volcaniques ou magmatiques et de quelques roches qui semblent avoir été formées en présence d'eau liquide (Tableau 10).

| Minéral | Formule Chimique | DéTECTÉ | SNC | Supposé |
|---|---|---------|-----|---------|
| Silicates | | | | |
| Pyroxènes | $XY(Si,Al)_2O_6$ | x | x | |
| Feldspaths | $X(Al_{1-2},Si_{3-2})O_8$ | x | x | |
| Olivine | $(Mg,Fe)_2SiO_4$ | x | x | |
| Micas | $XY_{2-3}Z_4O_{10}(OH,F)_2$ | x | | |
| Quartz | SiO_2 | | x | |
| Argiles | | | | |
| Montmorillonite | $(Na,Ca)(Al,Mg)_6(Si_4O_{10})(OH)_6 \cdot nH_2O$ | x | x | |
| Nontronite | $Na_{0,3}Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$ | x | | |
| Saponite | $(Ca_{0,5},Na)_{0,3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$ | | | x |
| Chamosite | $(FeII,Mg,FeIII)_5Al(Si_3,Al)O_{10}(OH,O)_8$ | x | | |
| Illite | $(K,Na,Ca_{0,5},H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,H_2O]$ | x | | |
| Oxydes | | | | |
| Hématite rouge | $\alpha-Fe_2O_3$ | x | | |
| Hématite grise | Fe_2O_3 | x | | |
| Maghémite | $\gamma-Fe_2O_3$ | x | | |
| Magnétite | Fe_3O_4 | x | x | |
| Ilménite | $FeTiO_3$ | | x | |
| Rutile | TiO_2 | | x | x |
| Baddeleyite | ZrO_2 | | x | |
| Chromite | $FeCr_2O_4$ | | x | |
| Hydroxydes & Oxydes Hydratés | | | | |
| Ferrihydrite | $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ | | x | |
| Goëthite | $\alpha-FeOOH$ | | x | |
| Sulfates | | | | |
| Kiéserite | $MgSO_4 \cdot H_2O$ | x | | |
| Epsomite | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | x | x | |
| Gypse | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | x | x | |
| Jarosite | $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ | x | | |
| Anhydrite | $CaSO_4$ | | x | |
| Sulfures | | | | |
| Pyrrhotite | $Fe_{1-x}S$ ($x = 0-0.17$) | | x | |
| Troilite | FeS | | x | |
| Marcasite | FeS_2 | | x | |
| Pentlandite | $(Fe,Ni)_9S_8$ | | x | |
| Greigite | Fe_3S_4 | | x | |

| Phosphates | | | | |
|-------------------------|--|---|---|---|
| Phosphates indéterminés | | x | | |
| Apatite | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ | | x | |
| Whitlockite | $\text{Ca}_9(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ | | x | |
| Chlorapatite | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ | | x | |
| Halogénures | | | | |
| Halite | NaCl | | x | |
| Carbonates | | | | |
| Calcite | CaCO_3 | | x | x |
| Magnésite | MgCO_3 | x | x | |
| Rhodochrosite | MnCO_3 | | x | x |
| Sidérite | FeCO_3 | | x | x |

Tableau 10 : Liste des minéraux détectés ou potentiellement présents à la surface de Mars et détectés dans les météorites SNC. En rouge les minéraux qui ont été formés sur Mars et sur les météorites SNC par des processus volcaniques, magmatiques et/ou d'altération et qui semblent exclurent tout processus de formation biologique. En bleu, les minéraux formés exclusivement en présence d'eau liquide. En rose les minéraux formés par les deux voies de formation.

Plusieurs de ces minéraux sont à la fois supposés former en présence d'eau liquide, à la surface de Mars ou sur les météorites SNC, et connus pour être en partie produits par l'activité biologique sur la Terre.

2.5. Inventaire des minéraux martiens d'intérêt exobiologique

En comparant la liste des biominéraux terrestres connus (Tableau 1) et la minéralogie martienne (Tableau 10), des minéraux communs apparaissent, répertoriés dans le Tableau 11. Ces minéraux peuvent donc constituer des cibles d'intérêt dans le cadre de l'étude de Mars, afin de tenter de mettre en évidence une forme d'activité biologique présente ou passée.

| Minéral | Formule chimique | Producteur |
|-------------------|--|------------|
| Carbonates | | |
| Calcite | CaCO ₃ | E et P |
| Magnésite | MgCO ₃ | P |
| Rhodochrosite | MnCO ₃ | P |
| Sidérite | FeCO ₃ | P |
| Sulfates | | |
| Gypse | CaSO ₄ ·2H ₂ O | P |
| Jarosite | KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | P |
| Sulfure | | |
| Greigite | Fe ₃ S ₄ | P |
| Oxydes | | |
| Magnétite | Fe ₃ O ₄ | E et P |
| Hydroxydes | | |
| Ferrihydrite | 5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O | E et P |
| Gœthite | α-FeOOH | E et P |

Tableau 11 : Liste des minéraux produits par des systèmes biologiques et présents ou susceptibles d'être présents sur Mars. Tous ces minéraux sont supposés être formés en présence d'eau liquide à la surface de Mars ou sur les météorites SNC, et peuvent être produits par une activité biologique terrestre de type procaryote.

Cinq familles de minéraux qui sont susceptibles de représenter des minéraux martiens d'intérêt biologique, sont identifiables : les carbonates, les sulfates, les sulfures, les oxydes et les hydroxydes. Il est également à noter que :

- la formation de ces minéraux nécessiterait la présence d'eau liquide lors de leur formation sur Mars ou dans les météorites SNC. Cette donnée est importante puisque la présence d'eau liquide est un paramètre essentiel à l'apparition et au maintien d'une activité biologique telle que nous la connaissons
- tous ces minéraux peuvent être formés par des systèmes biologiques primitifs de type procaryote. Précédemment l'hypothèse a été faite que les biominéraux produits par de tels organismes auraient la plus grande probabilité d'être présents sur Mars.

3. Les carbonates : des références pertinentes pour cette étude ?

Pour tester la pertinence et la validité de la méthode de mise en évidence d'une activité biologique à partir de l'étude de minéraux, en particulier martiens, un minéral de référence devait être étudié. Parmi les minéraux martiens qui pourraient avoir une origine biologique, le choix s'est porté en premier sur l'étude des carbonates pour les raisons suivantes :

- **les carbonates sont en partie formés par biominéralisation induite et contrôlée par des organismes vivants à la fois eucaryotes et procaryotes sur la Terre** (voir p. 54), qui jouent un rôle fondamental dans le cycle actuel du carbone (Tucker and Wright, 1990; Weiner and Dove, 2003). Les premières formes de vie primitives terrestres ont formé des carbonates sous forme de stromatolites (Figure 5) (Lowe, 1980; Walter et al., 1980; Byerly et al., 1986; Allwood et al., 2006). Actuellement leur production par les organismes vivants, principalement dans les océans et les milieux lacustres, se chiffre en centaines de milliards de tonnes chaque année (Tucker and Wright, 1990). Cette production de carbonates dans l'hydrosphère est exclusivement sous le contrôle de l'activité biologique (Lowenstam, 1981; Tucker and Wright, 1990). Les carbonates formés au fond des océans ont donc la particularité d'avoir une origine purement biologique dont une partie est directement imputable à une activité biologique primitive de type bactérien (Lowenstam and Weiner, 1983; Tucker and Wright, 1990). Par des processus de diagenèse (voir p.102), ces carbonates subissent une maturation qui conduit à la formation de calcaires. Ces calcaires peuvent alors être émergés suite à des phénomènes d'eustatisme (variation du niveau moyen marin) et de tectonique des plaques. Ils constituent d'ailleurs une part très importante des terrains géologiques à la surface et dans le sous-sol de la Terre. Par conséquent, les carbonates sont parmi les minéraux les plus abondants sur la Terre et les plus produits par l'activité biologique terrestre (Lowenstam, 1981; Tucker and Wright, 1990). Cette particularité offre l'accessibilité à un large éventail de carbonates biologiques différents, formés par une grande diversité d'organismes vivants, selon différentes voies métaboliques, dans différents environnements, datant de diverses ères géologiques. Cette pluralité permet d'obtenir un échantillonnage très hétéroclite de carbonates biologiques. Compte tenu de l'absence d'indices sur la nature d'une potentielle forme de vie martienne, différents cas de figure pourront être étudiés dans le but de reconnaître d'éventuels biominéraux carbonatés martiens.

- **des carbonates ont été détectés dans certaines météorites SNC supposées originaires de Mars, ainsi que dans les poussières de l'atmosphère martienne et ils sont supposés être présents au sol.** Des planétologues ont d'ailleurs suggéré qu'une partie du CO₂ de l'atmosphère passée de Mars, par réaction avec l'eau liquide, auraient pu former des carbonates (Stephens and Stevenson, 1990a, b, c; Sumner, 1997). À partir de l'abondance des carbonates dans les météorites SNC, une extrapolation a été réalisée par Bridges et al. 2001 qui suggère que pas moins de 0,25 bar de CO₂ atmosphérique serait présent sous forme de carbonates dans le premier kilomètre du sous-sol martien.

3.1. Le système des carbonates terrestres

Les carbonates d'intérêt martien sont au nombre de quatre : la calcite, la magnésite, la rhodochrosite et la sidérite. Dans un premier temps **les carbonates de calcium ont été sélectionnés. Leur formule chimique (calcite et aragonite) est CaCO₃. Ce sont les carbonates les plus abondants.** L'aragonite n'est pas incluse dans l'inventaire des minéraux martiens d'intérêt biologique, toutefois les processus de formation et d'évolution de la calcite et de l'aragonite sont très liés. De plus ils sont les principaux carbonates produits par minéralisation biologiquement induite et contrôlée sur la Terre (Tucker and Wright, 1990). Par conséquent il est tout à fait pertinent d'étudier à la fois les propriétés physico-chimiques de la calcite et de l'aragonite.

La formation de carbonate par la plupart des systèmes biologiques, et par des processus abiotiques, nécessite obligatoirement la présence d'eau liquide. Tout d'abord, le dioxyde de carbone gazeux (CO_{2g}) est soluble dans l'eau. Sur Terre, il est présent dans l'hydrosphère sous forme de molécules neutres solubilisées (CO_{2aq}) (Weiss, 1974). La dissolution du CO_{2g} répond à l'équation :



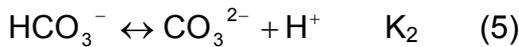
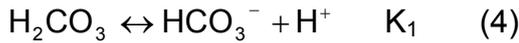
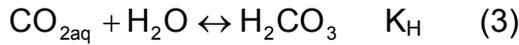
et l'équilibre entre CO_{2g} et CO_{2aq} obéit à la loi d'Henry :

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = K_0 \cdot p\text{CO}_2 \quad (2)$$

avec pCO₂ la pression partielle du CO₂ dans la phase gazeuse, et K₀ le coefficient de solubilité du CO₂ qui dépend de la température et de la salinité de la solution aqueuse. Cependant dans les conditions naturelles, l'équilibre hydrosphère-atmosphère n'est presque jamais réalisé. Dans les eaux de surface,

des phénomènes physiques et biologiques provoquent des écarts à la saturation que la lenteur des échanges avec l'atmosphère ne parvient pas à compenser.

Le $\text{CO}_{2\text{aq}}$ existe en fait sous forme d'un diacide (H_2CO_3 , acide carbonique). Il va se dissocier d'abord en ions hydrogénocarbonates HCO_3^- , puis en ions carbonates CO_3^{2-} (Lueker et al., 2000). La première étape correspond aux réactions :



avec K_H , la constante de réaction d'hydratation ($\sim 10^{-3}$ (Millero, 1995)), K_1 et K_2 les constantes d'équilibre des équations (4) et (5) respectivement. Ces deux constantes s'expriment, en fonction des concentrations des espèces dans l'eau, selon les expressions suivantes :

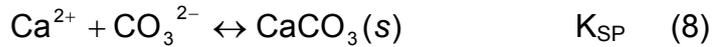
$$\frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}} = K_1 \quad (6)$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 \quad (7)$$

Contrairement aux vitesses d'échanges gaz-liquide qui s'effectuent à l'échelle de temps de quelques jours, les cinétiques des réactions entre les espèces dissoutes se déroulent à l'échelle du centième de seconde. L'eau de mer dont le pH varie de 7,5 à 8,6 (Wolff, 2006) constitue un milieu dans lequel $\text{CO}_{2\text{aq}}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} sont en équilibre permanent (Weiss, 1974; Tucker and Wright, 1990).

En géologie, le terme de carbonate désigne donc le composé formé : d'un ion constitué d'un atome de carbone et de trois atomes d'oxygène portant une double charge électrique négative (CO_3^{2-}) ; d'un cation, généralement un métal divalent. Dans l'ion CO_3^{2-} , chaque atome de carbone se trouve au centre d'un triangle équilatéral dont chaque sommet est occupé par un atome d'oxygène. Lorsque l'ion carbonate est combiné avec les cations divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} en général), il forme des composés de structures cristallines géométriques simples, généralement rhomboédriques (calcite) ou orthorhombiques (aragonite) (Tucker and Wright, 1990). Les cations divalents (le calcium dans le cas de la calcite et de l'aragonite) vont

alors réagir, selon les conditions du milieu environnant : pH, $p\text{CO}_2$ et alcalinité, avec les ions carbonates (Mucci, 1983; Tucker and Wright, 1990; Millero, 1995) :



avec K_{SP} la constante de solubilité de l'équation (8). La formation de carbonates de calcium sous forme solide nécessite obligatoirement un pH basique pour que l'équilibre se déplace vers la calcite ou l'aragonite.

Dans le cas particulier de la production de carbonate de calcium par minéralisation biologiquement induite, très présente chez les algues et les procaryotes, la réaction la plus importante affectant l'équilibre des carbonates de calcium est la fixation du CO_2 par ces organismes (Tucker and Wright, 1990) :



Les algues, par exemple, affectent cette réaction durant la photosynthèse lorsque H_2Z est de l'eau liquide. Le CO_2 étant consommé, le pH augmente ce qui entraîne la précipitation secondaire de carbonate de calcium, si la réduction du CO_2 a lieu dans une eau contenant des ions carbonates (8). Cependant le CO_2 peut être également fixé en l'absence d'oxygène, lorsque H_2Z est un sulfure inorganique, ou bien un composé organique, et en l'absence de lumière par nitrification, ou bien par oxydation du fer par des organismes telles que les bactéries (Tucker and Wright, 1990).

3.2. La calcite

Divers types de calcites peuvent être différenciées selon leur processus de formation dans les conditions environnementales terrestres : **la calcite biogénique, la calcite abiotique et la calcite diagénétique** (Berner, 1980; Tucker and Wright, 1990).

3.2.1. La calcite biogénique

La calcite peut être produite par les organismes vivants terrestres par minéralisation biologiquement induite ou contrôlée (Tableau 12). La production de calcite biogénique est d'ailleurs la première source de calcite dans l'hydrosphère. Cette calcite va alors sédimenter et former une partie des dépôts carbonatés sur la plupart des planchers océaniques. Par conséquent une partie du matériau d'origine des roches sédimentaires carbonatées est constitué de calcite biogénique (Tucker and Wright, 1990). La calcite biogénique, dans le cas de la minéralisation biologiquement contrôlée, se présente généralement sous forme de coquilles ou de tests (coraux, mollusque, foraminifères, coccolites, bivalves...). Dans le cas de la minéralisation biologiquement induite, la calcite se présente sous forme de stromatolites, de microbialites ou de bioconcrétion (algues, procaryotes).

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|---|
| Monera | | C A M | |
| | Dinoflagellata | C | |
| Protoctista | Haptophyta | C ? | |
| | Phaeophyta | A | |
| | Rhodophyta | C A V | |
| | Chlorophyta | A | |
| | Siphonophyta | C A | |
| | Charophyta | C | |
| | Foraminifera | C A | |
| | Mixomycota | C | X |
| Plantae | Bryophyta | C | |
| | Tracheophyta | C A V | |
| Animalia | Porifera | C A | |
| | Cnidaria | C A | X |
| | Platyhelminthes | C | X |
| | Bryozoa | C A | |
| | Brachiopoda | C | |
| | Annelida | C A V | |
| | Mollusca | C A V M | |
| | Arthropoda | C A V | X |
| | Sipuncula | C A | |
| | Echinodermata | C | D |
| | Chordata | C A V M | X |

Tableau 12 : Inventaire des biominéraux en carbonates de calcium. C : calcite, A : aragonite, V : vatérite, M : monohydrocalcite, D : dolomite, X : carbonate de calcium amorphe, et ? : identification incertaine. Les monéra correspondent à l'ancienne appellation des procaryotes et les protoctista correspondent à l'ancienne appellation des organismes eucaryotes unicellulaires ou multicellulaires sans tissu diversifié. Sources : (Lowenstam and Weiner, 1983; Tucker and Wright, 1990)

3.2.2. La calcite abiotique

La surface de la Terre est constituée d'une hydrosphère et d'une atmosphère constituée de CO₂, c'est-à-dire qu'elle regroupe les paramètres essentiels pour la formation de carbonates. Actuellement cette production est à mettre sur le compte de l'activité biologique, mais il est tout à fait envisageable qu'en l'absence d'activité biologique, des dépôts de carbonates auraient pu se former. Cette hypothèse est également valable pour Mars. Les dépôts de carbonate sédimentaires terrestres ne sont pas constitués de cristaux de calcite abiotiques. Toutefois plusieurs processus qui peuvent conduire à la production de calcite en l'absence de tout organisme vivant :

- il existe des calcites ignées produites lors d'activités volcaniques très particulières. Des laves essentiellement composées de carbonates (fusion de sédiments carbonatés) vont alors former des carbonatites, en particulier dans les systèmes de rifts continentaux
- la calcite abiotique peut se former lors d'une activité géothermale liée également au volcanisme. Les cristaux formés sont généralement des Spaths d'Islande et sont les cristaux de calcite les plus purs
- les calcaires formés peuvent également être enfouis profondément dans la croûte continentale et subir des processus de métamorphisme (augmentation de pression et de température qui transforme la roche). Cette transformation conduit à la formation de marbres
- enfin il existe quelques cas rares de précipitations chimiques de calcite dans des environnements plutôt propices à la production de calcite biogénique. Il s'agit de précipitations autour de particules en suspension qui forment des oolites ou bien de précipitations soudaines lors de la résurgence d'une source d'eau souterraine chargée en CO₂ qui forment des travertins (exemple des fontaines pétrifiantes). Lorsque cette source atteint la pression atmosphérique, le CO₂ est relâché très rapidement, ce qui entraîne la précipitation chimique de calcite. Toutefois, la présence d'organismes photosynthétiques pourrait être en partie responsable de cette précipitation, ce qui serait alors un cas de minéralisation biologiquement induite

3.2.3. La calcite diagénétique

Ce dernier type de calcite est généralement présent dans les calcaires. Ces derniers peuvent subir des phénomènes de diagénèse dans trois grands environnements diagénétiques (Choquette and Pray, 1970) :

- l'éogénèse ou sédimentogénèse (diagénèse précoce) : processus qui se produisent dans la tranche superficielle des sédiments parcourus par des fluides en connexion avec la tranche d'eau
- la mésogénèse (diagénèse d'enfouissement): processus qui prennent place au cours de l'enfouissement, loin de la zone où interagissent sédiments et tranche d'eau
- la télogénèse (diagénèse tardive): processus qui se produisent lors de la remontée des roches à la surface et qui résultent d'une interaction entre la roche et les eaux météoriques.

Les principaux processus diagénétiques observés dans les roches carbonatées sont alors :

- la cimentation et la précipitation d'une nouvelle phase minérale dans la porosité ce qui entraîne la lithification (induration du sédiment)
- le remplacement par dissolution (microdissolution) d'une phase minérale et précipitation concomitante d'une nouvelle phase à la place, soit de même nature soit de nature différente. Il n'y donc pas de création d'une porosité secondaire lié à la dissolution
- la compaction mécano-chimique qui entraîne la dissolution sous contrainte conduisant à une réduction de la porosité et à une diminution du volume de la roche
- la recristallisation qui est un processus consistant en une modification de la taille et/ou de l'orientation des cristaux d'un élément figuré, d'une matrice ou d'un ciment. La recristallisation correspond à un type particulier de remplacement

- la transformation isochimique des éléments ou néomorphisme. Certains éléments chimiques sont alors lessivés de la matrice minérale originelle.

La transformation minéralogique et/ou chimique de la roche est d'autant plus importante que les processus de diagénèse sont actifs et que la roche ou le sédiment sont anciens. Dans le cas de la calcite biogénique originelle, constituant les sédiments carbonatés, celle-ci est alors partiellement dissoute, et elle recristallise sous forme de calcite abiotique (Figure 33). Cette recristallisation entraîne, dans le cas de calcite magnésienne, la précipitation de calcite peu magnésienne en grands cristaux irréguliers car les atomes de magnésium des grains en calcite magnésienne sont progressivement lessivés. Par conséquent la calcite diagénétique représente le passage entre une calcite biogénique et une calcite abiotique. Elle est donc intermédiaire entre le domaine biologique et le domaine abiotique.

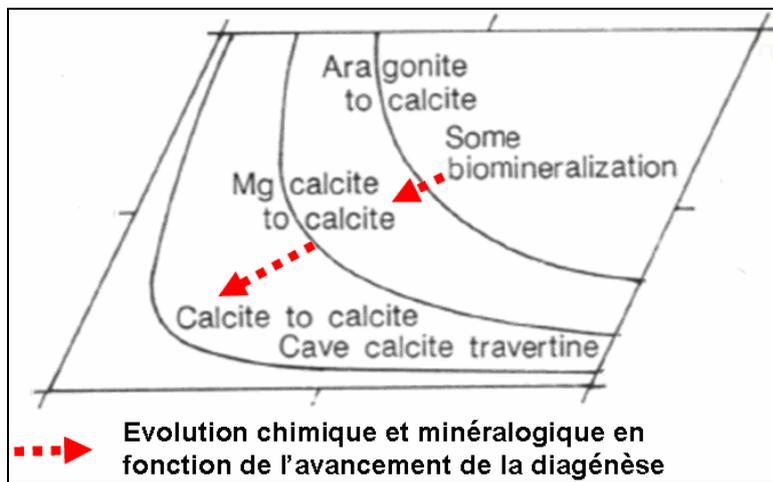


Figure 33 : Evolution qualitative - chimique et minéralogique - de la calcite biogénique en fonction de l'avancement de la diagénèse. Les échelles sont arbitraires. Source : (Tucker and Wright, 1990)

3.3. L'aragonite

L'aragonite est le second carbonate de calcium le plus produit en quantité, et le plus abondant à la surface de la Terre. Les processus de formation, notamment biologiques sont très liés à ceux de la calcite. Il est d'ailleurs très courant d'observer, chez certains organismes, la production simultanée de calcite et d'aragonite. L'évolution de l'aragonite est également étroitement en relation avec la production de calcite. Le choix a donc été fait d'étudier également l'aragonite compte tenu des interconnexions entre ces processus de formation et d'évolution, avec ceux de la calcite. **Il existe principalement de l'aragonite biogénique et abiotique.**

3.3.1. L'aragonite biogénique

La production d'aragonite biogénique, tout comme celle de la calcite biogénique, est produite par minéralisation biologiquement induite ou contrôlée (Tableau 12). Lors de sa production dans l'hydrosphère, elle va sédimenter et former une partie des dépôts carbonatés sur la plupart des planchers océaniques. Par conséquent une partie du matériau d'origine des roches sédimentaires carbonatées est constitué également d'aragonite biogénique (Tucker and Wright, 1990). L'aragonite biogénique, dans le cas de la minéralisation biologiquement contrôlée, se présente généralement sous forme de coquille (Figure 34) ou de tests (coraux, mollusque, bivalves...). Dans le cas de la minéralisation biologiquement induite, l'aragonite se présente sous forme de stromatolites ou de microbialites (algues, procaryotes).



Figure 34 : Coquille de nautilus en aragonite

3.3.2. L'aragonite abiotique

Quelques processus abiotiques sont à l'origine de l'aragonite :

- l'aragonite formée près d'une source thermale ou de geysers, liée également au volcanisme. Les cristaux formés sont très purs
- la formation de spéléothèmes (dépôts minéraux précipités dans une grotte) qui sont des concrétions dans les karsts
- la précipitation dans les fissures de vacuoles volcaniques de basalte liée à des circulations hydrothermales
- quelques cas d'aragonites oolitiques précipités autour de grains en solution.

3.3.3. L'aragonite diagénétique

La présence d'aragonite diagénétique, c'est-à-dire d'aragonite abiotique qui précipiterait à partir d'aragonite biogénique, reste encore débattue. Quelques cas rares ont été décrits (Reuning et al., 2006). Il est possible que de l'aragonite diagénétique se forme lorsque l'organisme qui produit de l'aragonite biogénique est encore vivant. Toutefois il n'existe pas d'aragonite diagénétique à l'échelle géologique. En effet lors des divers processus diagénétiques, l'aragonite biogénique dissoute va généralement recristalliser en calcite abiotique pour la simple raison que la calcite est la forme de carbonate de calcium la plus stable (De Yoreo and Vekilov, 2003). Par conséquent la diagénèse d'un faciès aragonitique entraîne un changement de la minéralogie originelle (Figure 35).

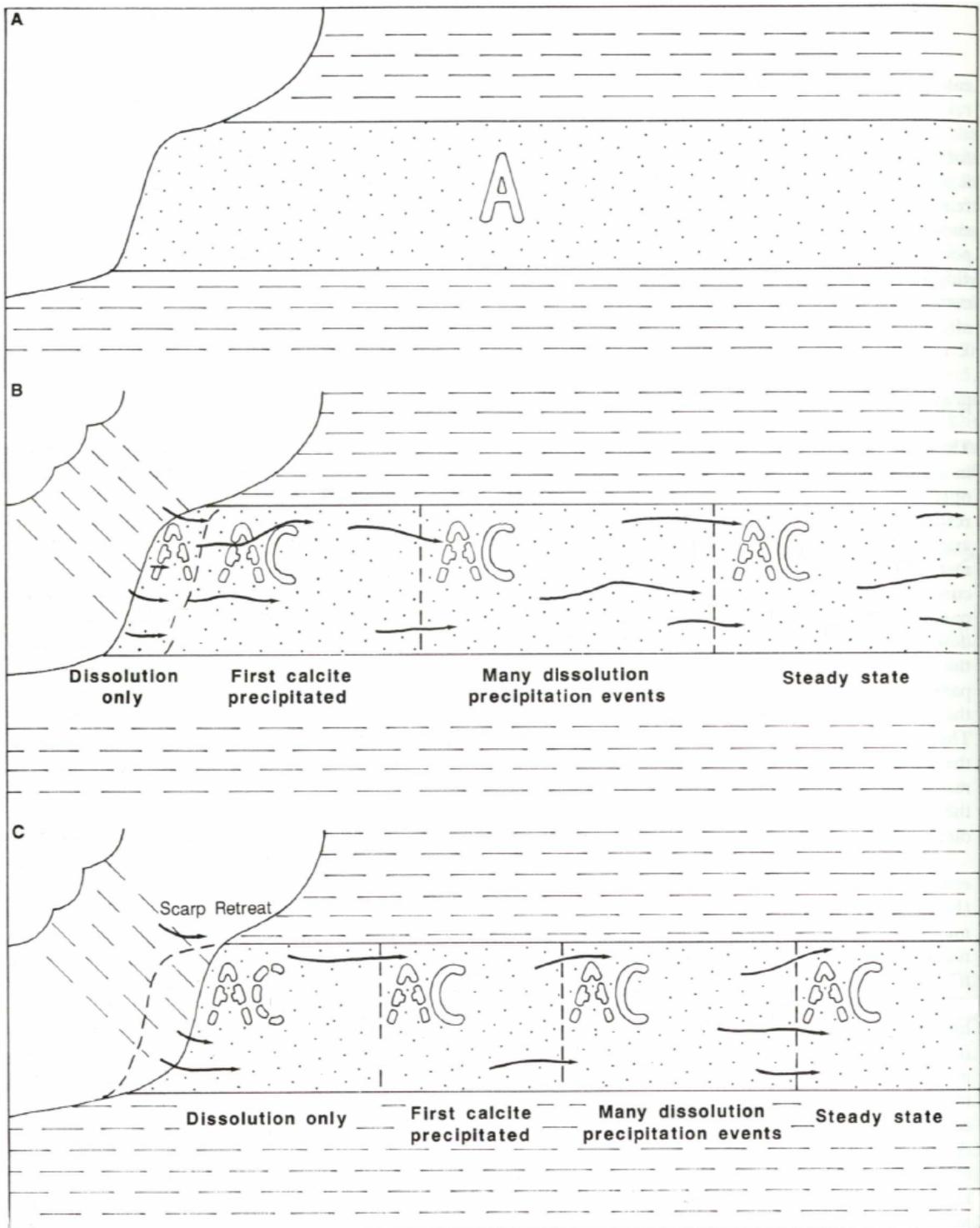


Figure 35 : Diagenèse de la transformation de l'aragonite biogénique A en calcite abiotique C. (A) : Couche d'aragonite initiale avant que l'eau ne pénètre. (B) : Les effets du passage de la première unité d'eau à travers la couche. (C) : Les effets du passage de la seconde unité d'eau à travers la couche. Les limites des zones sont arbitraires. Source : (Tucker and Wright, 1990)

3.4. Les carbonates sur Mars

Malgré les nombreux indices laissant supposer que des carbonates ont pu se former sur Mars et être encore présents, à ce jour, aucun dépôt de carbonate n'a été clairement identifié à la surface de Mars par l'ensemble des sondes en orbite ou in situ. De nombreuses hypothèses ont été formulées pour expliquer leur absence, axées principalement autour des conditions environnementales de la surface de Mars et des capacités analytiques des instruments de détection embarqués à bord des sondes.

3.4.1. Non formation des carbonates

- Une des explications s'appuie sur la chimie de formation des carbonates (voir p.97). Une eau pure en équilibre avec l'atmosphère martienne devrait être acide. La dissolution de CO₂ dans l'eau liquide acidifie le milieu par production d'ions H⁺. Or un milieu aqueux acide dissout les carbonates et déplace l'équilibre de dissolution de CO₂ vers la phase gazeuse (Tucker and Wright, 1990). Par conséquent la production de carbonates sur Mars serait impossible dans ces conditions. Cependant sur la Terre, la production de carbonates a lieu essentiellement dans les océans dont le pH est de 8,1 (Wolff, 2006). Ce pH basique a deux origines principales : l'activité biologique photosynthétique qui consomme le CO₂ dissout et augmente le pH ; et une large hydrolyse des roches silicatées (Wolff, 2006). Ce dernier processus est dominant (Schott and Berner, 1985) du fait que la surface de la Terre est composée en très grande partie de roches silicatées. La surface de Mars est elle-même composée de roches silicatées d'origine volcanique (Bandfield et al., 2000; Bibring et al., 2005; Bibring et al., 2006) ce qui laisse suggérer que si de l'eau liquide fut présente sur Mars, l'altération de ces roches a pu conduire à l'augmentation du pH. Par conséquent, la production de carbonates n'aurait pas été bloquée.

- L'atmosphère de Mars aurait contenu peu de CO₂ au début de son histoire compte tenu notamment de la formation d'argiles et du taux d'échappement du CO₂ atmosphérique dans l'espace (Chevrier et al., 2007). Par conséquent, la faible teneur en CO₂ dans l'atmosphère de Mars aurait empêché la formation de carbonates en surface. Toutefois la présence d'eau liquide passée aurait nécessité un effet de serre important pour la maintenir compte tenu notamment de l'éloignement de Mars au Soleil. Bien que plusieurs gaz à effet de serre aient été proposés, tel que le méthane (Brown and Kasting, 1993; Justh and Kasting, 2002; Kasting, 2002), le CO₂ reste le plus probable. En effet il est l'un des rares gaz à effet de serre qui ne soit pas détruit par des processus de photodissociation et il est également probable que la composition atmosphérique de planètes comme Vénus et Mars ait peu évolué depuis leur formation (Lewis and Prinn, 1984).

3.4.2. Destruction des carbonates

- D'après les données minéralogiques couplées de la sonde Mars Express et des rovers Spirit et Opportunity, la formation des argiles et des sulfates aurait eu lieu durant deux périodes bien distinctes (Bibring et al., 2006). La formation des sulfates, postérieure à celles des argiles, serait le résultat d'une activité volcanique accrue libérant de grandes quantités de dioxyde de soufre. Ce dioxyde de soufre se serait alors dissout dans l'eau liquide, formé de l'acide sulfurique et aurait diminué le pH. La production de carbonates aurait alors été impossible et les dépôts éventuellement formés auraient été dissous (Fairén et al., 2004). Les auteurs de cette théorie postulent également que des pluies acides d'eau liquide chargées en SO₂ auraient pu détruire les dépôts de carbonates éventuellement émergés.
- Des études de laboratoire ont montré que des carbonates se dégradent en émettant du CO₂ sous forme gazeuse, lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement ultraviolet simulant l'environnement ultraviolet de la surface de Mars (Mukhin et al., 1996; Fonti et al., 2001; Quinn et al., 2006). Ceci laisse donc penser que le rayonnement ultraviolet à la surface de Mars peut être responsable de la photodécomposition partielle, voire totale, des carbonates. Toutefois les sources de rayonnement ultraviolet utilisées ne sont pas les mieux adaptées pour cette étude.

3.4.3. Des carbonates sous la surface

- La surface de Mars semble recouverte de manière homogène d'une poussière (composée de la désagrégation de roches volcaniques) (Baird et al., 1976; Banin et al., 1992; Rieder et al., 1997). À ce jour, seules les missions spatiales en orbite autour de Mars sont capables de cartographier toute la surface et donc de déterminer la présence de dépôts minéraux. Les carbonates pourraient être masqués par cette poussière. Par conséquent les instruments embarqués seraient incapables les mettre en évidence. Toutefois certains dépôts anciens (argiles, sulfates) affleurent à la surface de Mars, mis à jour notamment lors d'impacts météoritiques, creusant la croûte de Mars sur des profondeurs pouvant atteindre plusieurs kilomètres. Si des carbonates étaient enfouis en profondeur, il est alors tout à fait envisageable que ces impacts aient pu les révéler également. Leur non détection actuelle pourrait indiquer alors qu'aucun dépôt de carbonate ne soit présent sur Mars.
- Il est également possible que lors de la perte de l'atmosphère de Mars, l'eau liquide se soit évaporée. Par comparaison avec la Terre, si toute l'eau de mer s'évapore, la séquence de précipitation des minéraux serait dans cet ordre : les carbonates, puis les sulfates (gypse) et pour finir les sels (halite) (Wolff, 2006). En effet, les carbonates sont des minéraux très peu solubles dans l'eau liquide, ils sont donc les premiers à précipiter si l'eau vient à manquer. Par conséquent des dépôts de carbonates pourraient être enfouis en profondeur dans le sous-sol de Mars.

3.4.4. Capacités analytiques des instruments de détection

- La minéralogie globale de la surface de Mars a été fournie par des instruments embarqués à bord de sonde en orbite autour de Mars. Toutefois une simulation basée sur la détection de carbonates au sol semble montrer les difficultés que rencontreraient ces instruments pour les détecter (Fonti et al., 2001). Une étude plus récente sur les données fournies par l'instrument OMEGA indique d'ailleurs les difficultés à détecter des carbonates à la surface de Mars dans la limite de détection de la méthode employée pour les mettre en évidence (Jouglet et al., 2007).
- Des données collectées en vol de la région de Mormon Mesa (Etats-Unis) par un spectro-imageur infrarouge montre que les principales bandes d'émission infrarouge des carbonates sont fortement atténuées (Kirkland et al., 2000b), alors que cette région est principalement composée de quartz et de larges dépôts de carbonates, notamment de calcite. Les auteurs de cette étude indiquent que cette atténuation est tellement importante, que ni l'instrument TES, ni l'instrument THEMIS n'auraient pu permettre de les mettre en évidence. Par conséquent, si des carbonates étaient présents sur Mars sous forme de dépôts, leur non détection pourrait être attribuée à l'atténuation de l'intensité de leurs bandes d'émission infrarouge. Cette atténuation serait notamment due à la rugosité des dépôts de carbonates (Kirkland et al., 2000a).

4. Conclusions relatives aux carbonates sur Mars

Par conséquent de nombreuses raisons pourraient expliquer l'absence actuelle de carbonates à la surface de Mars. Toutefois, même en supposant que la production de carbonate ait été bloquée ou bien que divers processus de destruction, passés et présents, aient eu lieu, ils auraient pu se former sur Mars en se basant sur leur présence dans certaines météorites SNC, dans les poussières atmosphériques martiennes et plus hypothétiquement au sol. Une théorie possible qui ne peut raisonnablement pas être écartée serait que les carbonates soient présents en grande quantité dans le sous-sol, peut être même très près de la surface (à quelques centimètres de profondeur). Dans ce cas, les méthodes d'analyses en orbite autour de la planète ne peuvent détecter les carbonates. Seuls des analyses in situ couplées à des méthodes de forage pourraient apparemment trancher la question des carbonates sur Mars.

Maintenant par analogie avec la Terre et en faisant l'hypothèse qu'une partie de ces éventuels carbonates martiens soit directement imputable à une activité biologique, même rudimentaire, alors l'un des enjeux prioritaires d'intérêt exobiologique serait justement de mettre en évidence leur signature biologique. Divers processus, biologiques et abiotiques, conduisent à la formation de carbonates. Toutefois, en se basant sur les propriétés des biominéraux, certaines différences avec leurs homologues abiotiques permettraient éventuellement de les discriminer, notamment leurs vitesses de croissance. Par conséquent, la seconde partie de ces travaux, portant sur les signatures spécifiques de biominéraux, sera donc de mettre au point une méthode analytique capable de discriminer des carbonates d'origine biologique et des carbonates d'origine abiotique dans le cadre d'une analyse in situ à la surface de Mars ou lors d'analyses d'un échantillon martien lors d'un retour d'échantillons.

5. Bibliographie

- Allwood, A. C., Walter, M. R., Kamber, B. S., Marshall, C. P. and Burch, I. W. (2006) Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature*, 441, 714-718.
- Baird, A. K., Toulmin, P., III, Rose, H. J., Jr., Christian, R. P., Clark, B. C., Keil, K. and Gooding, J. L. (1976) Mineralogic and petrologic implications of Viking geochemical results from Mars - Interim report. *Science*, 194, 1288-1293.
- Baldauf, S. L. (2003) The Deep Roots of Eukaryotes. *Science*, 300, 1703-1706.
- Bandfield, J. L., Glotch, T. D. and Christensen, P. R. (2003) Spectroscopic Identification of Carbonate Minerals in the Martian Dust. *Science*, 301, 1084-1087.
- Bandfield, J. L., Hamilton, V. E. and Christensen, P. R. (2000) A Global View of Martian Surface Compositions from MGS-TES. *Science*, 287, 1626-1630.
- Banin, A., Clark, B. C. and Waenke, H. (1992) In *Mars*, pp. 594-625.
- Bazylinski, D. A. and Frankel, R. B. (2003) Biologically Controlled Mineralization in Prokaryotes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 54, 217-247.
- Becker, R. H. and Pepin, R. O. (1984) The case for a Martian origin of the shergottites - Nitrogen and noble gases in EETA 79001. *Earth and Planetary Science Letters*, 69, 225-242.
- Bérczi, S. (2005) Possibility of Karst Morphology on the Martian Surface at the Meridiani Landing Site from Comparison with Terrestrial Analogs. *Journal*, 36, 1051.
- Berner, R. A. (1980) *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*, Princeton university press.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gendrin, A., Gondet, B., Poulet, F., Berthé, M., Soufflot, A., Arvidson, R., Mangold, N., Mustard, J., et al. (2005) Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science*, 307, 1576-1581.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F. A. ç. A. o., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P. and Forget, F. (2006) Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, 312, 400-404.
- Bland, P. A., Smith, T. B., Jull, A. J. T., Berry, F. J., Bevan, A. W. R., Cloudt, S. and Pillinger, C. T. (1996) The flux of meteorites to the Earth over the last 50,000 years. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 283, 551.
- Boctor, N. Z., Wang, J., Alexander, C. M. O. d., Hauri, E., Bertka, C. M. and Fei, Y. (1998) Hydrogen Isotope Studies of Carbonate and Phosphate in Martian Meteorite Allan Hills 84001001. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 33, p. A18, 33, 18.
- Bogard, D. D. and Johnson, P. (1983) Martian gases in an Antarctic meteorite? *Science*, 221, 651-654.
- Borg, L. E., Connelly, J. N., Nyquist, L. E. and Shih, C.-Y. (1999) Pb-Pb Age of the Carbonates in the Martian Meteorite ALH84001. *Journal*, 30, 1430.
- Borowitzka, M. A. (1982) Morphological and cytological aspects of algal calcification. *Intl Rev Cytology*, 74, 127-160.
- Bouvier, A., Blichert-Toft, J., Vervoort, J. D. and Albarède, F. (2005) The age of SNC meteorites and the antiquity of the Martian surface [rapid communication]. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 221-233.
- Bridges, J. C., Catling, D. C., Saxton, J. M., Swindle, T. D., Lyon, I. C. and Grady, M. M. (2001) Alteration Assemblages in Martian Meteorites: Implications for Near-Surface Processes. *Space Science Reviews*, 96, 365-392.
- Brown, L. L. and Kasting, J. F. (1993) A carbon dioxide/methane greenhouse atmosphere on early Mars. *Journal*, 3.
- Byerly, G. R., Lower, D. R. and Walsh, M. M. (1986) Stromatolites from the 3,300-3,500-Myr Swaziland Supergroup, Barberton Mountain Land, South Africa. *Nature*, 319, 489-491.
- Chevrier, V., Poulet, F. and Bibring, J.-P. (2007) Early geochemical environment of Mars as determined from thermodynamics of phyllosilicates. *Nature*, 448, 60-63.
- Choquette, P. W. and Pray, L. C. (1970) Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG Bulletin*, 54, 207-250.
- Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Bell, J. F., Gorelick, N., Hamilton, V. E., Ivanov, A., Jakosky, B. M., Kieffer, H. H., Lane, M. D., Malin, M. C., et al. (2003) Morphology and Composition of the Surface of Mars: Mars Odyssey THEMIS Results. *Science*, 300, 2056-2061.
- Christensen, P. R., Morris, R. V., Lane, M. D., Bandfield, J. L. and Malin, M. C. (2001) Global mapping of Martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early Mars. *Journal of Geophysical Research*, 106, 23873-23886.

- Christensen, P. R., Ruff, S. W., Fergason, R. L., Knudson, A. T., Anwar, S., Arvidson, R. E., Bandfield, J. L., Blaney, D. L., Budney, C., Calvin, W. M., et al. (2004a) Initial Results from the Mini-TES Experiment in Gusev Crater from the Spirit Rover. *Science*, 305, 837-842.
- Christensen, P. R., Wyatt, M. B., Glotch, T. D., Rogers, A. D., Anwar, S., Arvidson, R. E., Bandfield, J. L., Blaney, D. L., Budney, C., Calvin, W. M., et al. (2004b) Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES Experiment on the Opportunity Rover. *Science*, 306, 1733-1739.
- Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1983) Oxygen isotopes in eucrites, shergottites, nakhlites, and chassignites. *Earth and Planetary Science Letters*, 62, 1-6.
- Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1986) Oxygen isotopes in Shergotty. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 979-982.
- Davis, K. J., Dove, P. M. and De Yoreo, J. J. (2000) The Role of Mg²⁺ as an Impurity in Calcite Growth. *Science*, 290, 1134-1137.
- De Yoreo, J. J. and Vekilov, P. G. (2003) Principles of crystal nucleation and growth. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 54, 57-93.
- Devouard, B., Pósfai, M., Hua, X., Bazylinski, D. A., Frankel, R. B. and Buseck, P. R. (1998) Magnetite from magnetotactic bacteria: size distributions and twinning. *Am Mineral*, 83, 1387-1398.
- Dickson, J. L., Head, J. W., Marchant, D. R., Morgan, G. A. and Levy, J. S. (2007) Recent Gully Activity on Mars: Clues from Late-Stage Water Flow in Gully Systems and Channels in the Antarctic Dry Valleys. *Journal*, 38, 1678.
- Fairén, A. G., Fernández-Remolar, D., Dohm, J. M., Baker, V. R. and Amils, R. (2004) Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. *Nature*, 431, 423-426.
- Floran, R. J., Prinz, M., Hlava, P. F., Keil, K., Nehru, C. E. and Hinthorne, J. R. (1978) The Chassigny meteorite - A cumulate dunite with hydrous amphibole-bearing melt inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1213-1219.
- Fonti, S., Jurewicz, A., Blanco, A., Blecka, M. I. and Orofino, V. (2001) Presence and detection of carbonates on the Martian surface. *Journal of Geophysical Research*, 106, 27815-27822.
- Frankel, R. B. and Bazylinski, D. A. (2003) Biologically induced mineralization by bacteria. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 54, 95-114.
- Frey, H. V. (2006) Impact constraints on the age and origin of the lowlands of Mars. *Geophysical Research Letters*, 33.
- Frey, H. V., Roark, J. H., Shockey, K. M., Frey, E. L. and Sakimoto, S. E. H. (2002) Ancient lowlands on Mars. *Geophysical Research Letters*, 29, 22-1.
- Gellert, R., Rieder, R., Anderson, R. C., Brückner, J., Clark, B. C., Dreibus, G., Economou, T., Klingelhöfer, G., Lugmair, G. W., Ming, D. W., et al. (2004) Chemistry of Rocks and Soils in Gusev Crater from the Alpha Particle X-ray Spectrometer. *Science*, 305, 829-833.
- Gendrin, A., Mangold, N., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gondet, B., Poulet, F., Bonello, G., Quantin, C., Mustard, J., Arvidson, R., et al. (2005) Sulfates in Martian Layered Terrains: The OMEGA/Mars Express View. *Science*, 307, 1587-1591.
- Giribet, G. (2002) Current advances in the phylogenetic reconstruction of metazoan evolution. A new paradigm for the Cambrian explosion? *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 24, 345-357.
- Gladman, B. J. and Burns, J. A. (1996) Mars Meteorite Transfer: Simulation. *Science*, 274, 161-162.
- Gladman, B. J., Burns, J. A., Duncan, M., Lee, P. and Levison, H. F. (1996) The exchange of impact ejecta between terrestrial planets. *Science*, 271, 1387-1392.
- Golombek, M. P. (1997) The Mars Pathfinder mission. *Journal of Geophysical Research*, 102, 3953-3966.
- Golombek, M. P., Cook, R. A., Economou, T., Folkner, W. M., Haldemann, A. F. C., Kallemeyn, P. H., Knudsen, J. M., Manning, R. M., Moore, H. J., Parker, T. J., et al. (1997) Overview of the Mars Pathfinder Mission and Assessment of Landing Site Predictions. *Science*, 278, 1743.
- Gooding, J. L. (1992) Soil mineralogy and chemistry on Mars - Possible clues from salts and clays in SNC meteorites. *Icarus*, 99, 28-41.
- Halliday, I., Blackwell, A. T. and Griffin, A. A. (1989) The flux of meteorites on the earth's surface. *Meteoritics*, 24, 173-178.
- Hamilton, V. E., Christensen, P. R., McSween, H. Y., Jr. and Bandfield, J. L. (2003) Searching for the source regions of martian meteorites using MGS TES: Integrating martian meteorites into the global distribution of igneous materials on Mars. *Meteoritics and Planetary Science*, 38, 871-885.
- Hartmann, W. K. and Berman, D. C. (2000) Elysium Planitia lava flows: Crater count chronology and geological implications. *Journal of Geophysical Research*, 105, 15011-15026.
- Hartmann, W. K. and Neukum, G. (2001) Cratering Chronology and the Evolution of Mars. *Space Science Reviews*, 96, 165-194.

- Herkenhoff, K. E., Squyres, S. W., Arvidson, R., Bass, D. S., Bell, J. F., Bertelsen, P., Cabrol, N. A., Gaddis, L., Hayes, A. G., Hviid, S. F., et al. (2004a) Textures of the Soils and Rocks at Gusev Crater from Spirit's Microscopic Imager. *Science*, 305, 824-827.
- Herkenhoff, K. E., Squyres, S. W., Arvidson, R., Bass, D. S., Bell, J. F., Bertelsen, P., Ehlmann, B. L., Farrand, W., Gaddis, L., Greeley, R., et al. (2004b) Evidence from Opportunity's Microscopic Imager for Water on Meridiani Planum. *Science*, 306, 1727-1730.
- Hoefen, T. M., Clark, R. N., Bandfield, J. L., Smith, M. D., Pearl, J. C. and Christensen, P. R. (2003) Discovery of Olivine in the Nili Fossae Region of Mars. *Science*, 302, 627-630.
- Jagoutz, E., Sorowka, A., Vogel, J. D. and Wanke, H. (1994) ALH 84001: Alien or progenitor of the SNC family? *Meteoritics*, 29, 478-479.
- Jouglet, D., Poulet, F., Bibring, J. P., Langevin, Y. and Gondet, B. (2007) Search for Carbonates on Mars with the OMEGA/Mars Express Data. *LPI Contributions*, 1353, 3153.
- Justh, H. L. and Kasting, J. F. (2002) Warming Early Mars With CH₄. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 52, 0371.
- Kasting, J. F. (2002) Greenhouse Models of Early Mars Climate. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 51, 0345.
- Kirkland, L. E., Herr, K. C., Adams, P. M., Salisbury, J. W. and Treiman, A. (2000a) A Laboratory Study of Weathered Carbonates, with Implications for the Infrared Remote Sensing of Carbonates on Mars. *Journal*, 31, 1915.
- Kirkland, L. E., Herr, K. C., Keim, E. R., Salisbury, J. W. and Hackwell, J. A. (2000b) A Field Study of Thermal Infrared Spectra of Carbonates, with Implications for Studies of Mars. *Journal*, 31, 1876.
- Klingelhöfer, G., Morris, R. V., Bernhardt, B., Schröder, C., Rodionov, D. S., de Souza, P. A., Yen, A., Gellert, R., Evlanov, E. N., Zubkov, B., et al. (2004) Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer. *Science*, 306, 1740-1745.
- Kliore, A., Fjeldbo, G., Seidel, B. L. and Rasool, S. I. (1969) Mariners 6 and 7: Radio Occultation Measurements of the Atmosphere of Mars. *Science*, 166, 1393-1397.
- Knoll, A. (2003) Biomineralization and evolutionary history. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 54, 329-356.
- Langevin, Y., Poulet, F., Bibring, J.-P. and Gondet, B. (2005) Sulfates in the North Polar Region of Mars Detected by OMEGA/Mars Express. *Science*, 307, 1584-1586.
- Lewis, J. S. and Prinn, R. G. (1984) Planets and their atmospheres - Origin and evolution. *Orlando FL Academic Press Inc International Geophysics Series*, 33.
- Lowe, D. R. (1980) Stromatolites 3,400-Myr old from the Archean of Western Australia. *Nature*, 284, 441-443.
- Lowenstam, H. (1981) Minerals formed by organisms. *Science*, 211, 1126-1131.
- Lowenstam, H. and Goldberg, E. (1974) *The Sea*. Ed. (Wiley, New York), 5, 715.
- Lowenstam, H. and Weiner, S. (1989) *On Biomineralization*. Oxford University Press, New York.
- Lowenstam, H. A. and Weiner, S. (1983) In *Biomineralization and Biological Metal Accumulation*(Ed, DeJong, P. W. a. E. W.) Reidel Pub. Co., Dordrecht, pp. 191-203.
- Lueker, T. J., Dickson, A. G. and Keeling, C. D. (2000) Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, 70, 105-119.
- Manhes, G., Allegre, C. J. and Provost, A. (1984) U-Th-Pb systematics of the eucrite 'Juvinas' - Precise age determination and evidence for exotic lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2247-2264.
- Mann, S. (1983) Mineralization in biological systems. *Struct Bonding*, 54, 125-174.
- Mann, S. (2001) *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. Oxford University Press, New York.
- Marti, K., Kim, J. S., Thakur, A. N., McCoy, T. J. and Keil, K. (1995) Signatures of the Martian Atmosphere in Glass of the Zagami Meteorite. *Science*, 267, 1981.
- McKay, D. S., Gibson, E. K., Thomas-Keprta, K. L., Vali, H., Romanek, C. S., Clemett, S. J., Chiller, X. D. F., Maechling, C. R. and Zare, R. N. (1996) Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001. *Science*, 273, 924-930.
- McSween, H. Y. (1985) SNC meteorites - Clues to Martian petrologic evolution? *Reviews of Geophysics*, 23, 391-416.
- McSween, H. Y., Jr. (1994) What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics*, 29, 757-779.
- Millero, F. J. (1995) Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 661-677.
- Milliken, R. E., Grotzinger, J., Grant, J., Murchie, S. and Team, C. S. (2007) Clay Minerals in Holden Crater as Observed by MRO CRISM. *LPI Contributions*, 1353, 3282.

- Mishler, B. D., Lewis, L. A., Buchheim, M. A., Renzaglia, K. S., Garbary, D. J., C.F., D., F.W., Z., Kantz, T. S. and Chapman, R. L. (1994) Phylogenetic relationships of the "green algae" and "bryophytes". *Ann Missouri Bot Gard*, 81, 451-483.
- Mittlefehldt, D. W. (1994) ALH84001, a cumulate orthopyroxenite member of the Martian meteorite clan. *Meteoritics*, 29, 214-221.
- Morris, R. V., Klingelhöfer, G., Bernhardt, B., Schröder, C., Rodionov, D. S., de Souza, P. A., Yen, A., Gellert, R., Evlanov, E. N., Foh, J., et al. (2004) Mineralogy at Gusev Crater from the Mössbauer Spectrometer on the Spirit Rover. *Science*, 305, 833-837.
- Mucci, A. (1983) The solubility of calcite and aragonite in sea water at various salinities, temperatures and one atmosphere total pressure. *Am J Sci*, 285, 780-799.
- Mukhin, L. M., Koscheevi, A. P., Dikov, Y. P., Huth, J. and Wänke, H. (1996) Experimental simulations of the photodecomposition of carbonates and sulphates on Mars. *Nature*, 379, 141-143.
- Neukum, G., Ivanov, B. A. and Hartmann, W. K. (2001) Cratering Records in the Inner Solar System in Relation to the Lunar Reference System. *Space Science Reviews*, 96, 55-86.
- Nyquist, L. E. (1983) Do oblique impacts produce Martian meteorites? *Journal of Geophysical Research*, 88, 785.
- Pepin, R. O. (1991) On the origin and early evolution of terrestrial planet atmospheres and meteoritic volatiles. *Icarus*, 92, 2-79.
- Perry, C. C. (2003) Silicification: the processes by which organisms capture and mineralize silica. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 54, 291-327.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J. F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R. E., Gondet, B. and Gomez, C. (2005) Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, 438, 623-627.
- Quinn, R., Zent, A. P. and McKay, C. P. (2006) The Photochemical Stability of Carbonates on Mars. *Astrobiology*, 6, 581-591.
- Reuning, L., Reijmer, J. G. J. and Mattioli, E. (2006) Aragonite cycles: diagenesis caught in the act. *Sedimentology*, 53, 849-866.
- Rieder, R., Economou, T., Wanke, H., Turkevich, A., Crisp, J., Breckner, J., Dreibus, G. and McSween, H. Y., Jr. (1997) The Chemical Composition of Martian Soil and Rocks Returned by the Mobile Alpha Proton X-ray Spectrometer: Preliminary Results from the X-ray Mode. *Science*, 278, 1771.
- Rieder, R., Gellert, R., Anderson, R. C., Brückner, J., Clark, B. C., Dreibus, G., Economou, T., Klingelhöfer, G., Lugmair, G. W., Ming, D. W., et al. (2004) Chemistry of Rocks and Soils at Meridiani Planum from the Alpha Particle X-ray Spectrometer. *Science*, 306, 1746-1749.
- Schott, J. and Berner, R. A. (1985) In *The Chemistry of Weathering* (Ed, Drever, J. I.) Reidel, Dordrecht, pp. 35-54.
- Simkiss, K. and Wilbur, K. (1989) Biomineralization. Cell Biology and Mineral Deposition. *Academic Press, Inc., San Diego*.
- Smith, J. V. and Hervig, R. L. (1979) Shergotty Meteorite: Mineralogy, Petrography and Minor Elements. *Meteoritics*, 14, 121.
- Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Bell, J. F., Brückner, J., Cabrol, N. A., Calvin, W., Carr, M. H., Christensen, P. R., Clark, B. C., Crumpler, L., et al. (2004a) The Spirit Rover's Athena Science Investigation at Gusev Crater, Mars. *Science*, 305, 794-800.
- Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Bell, J. F., Brückner, J., Cabrol, N. A., Calvin, W., Carr, M. H., Christensen, P. R., Clark, B. C., Crumpler, L., et al. (2004b) The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars. *Science*, 306, 1698-1703.
- Stephens, S. K. and Stevenson, D. J. (1990a) Dry Carbonate Formation on Mars: A Plausible Sink for an Early Dense CO₂ Atmosphere? *LPI Contributions*, 740, 56.
- Stephens, S. K. and Stevenson, D. J. (1990b) Dry Carbonate Formation on Mars: A Plausible Sink for an Early Dense CO₂ Atmosphere? *Journal*, 21, 1198.
- Stephens, S. K. and Stevenson, D. J. (1990c) Dry Carbonate Formation on Mars: A Plausible Sink for an Early Dense CO₂ Atmosphere? *Journal*, 275.
- Sumner, D. Y. (1997) Carbonate Precipitation in Anoxic Environments: Implications for Atmospheric CO₂ Removal on Early Mars. *Journal*, 916, 72.
- Swift, D. and Wheeler, A. (1992) Evidence of an organic matrix from diatom biosilica. *J Phycol*, 28, 202-209.
- Tucker, E. M. and Wright, V. P. (1990) Carbonate Sedimentology. *Blackwell Scientific, Oxford*, 482.
- Van Enckevort, W. J. P. and Van Den Berg, A. C. J. F. (1998) Impurity blocking of crystal growth: A Monte Carlo study. *Journal of Crystal Growth*, 183, 441-455.
- Vickery, A. M. and Melosh, H. J. (1987) The large crater origin of SNC meteorites. *Science*, 237, 738-743.

- Walter, M. R., Buick, R. and Dunlop, J. S. R. (1980) Stromatolites 3,400-3,500 Myr old from the North Pole area, Western Australia. *Nature*, 284, 443-445.
- Weiner, S. and Addadi, L. (2002) At the Cutting Edge. *Science*, 298, 375-376.
- Weiner, S. and Dove, P. M. (2003) An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 54, 1-29.
- Weiner, S., Traub, W. and Lowenstam, H. (1983) Organic matrix in calcified exoskeletons. *D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, Holland*.
- Weiss, R. F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2, 203-215.
- Wilt, F. (2002) Biomineralization of the spicules of sea urchin embryos. *Zool Sci*, 19, 253-261.
- Wolff, G. (2006) The Oceans and Marine Geochemistry. *Treatise on Geochemistry Series*, 6, 646.

Chapitre 3 (résumé) :

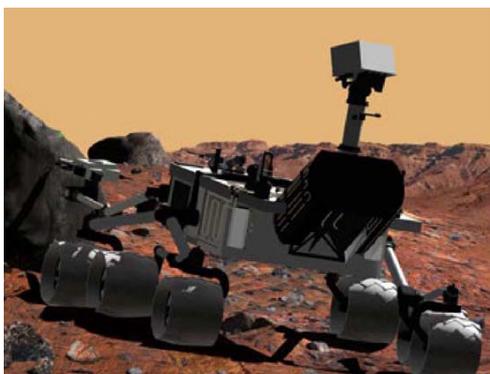
Une des propriétés des biominéraux par rapport à leurs homologues abiotiques concerne leur vitesse de croissance cristalline plus rapide. Or plus cette vitesse de croissance est grande, plus la cristallinité du minéral diminue, c'est-à-dire que son réseau cristallin va incorporer un nombre plus importants d'impuretés (défauts cristallins, éléments traces/mineurs et éventuellement de la matière organique). Ces impuretés distordent ce réseau, ce qui augmente l'entropie du cristal et l'énergie nécessaire pour le stabiliser : le cristal est donc thermodynamiquement moins stable. Par conséquent la différence de cristallinité entre les biominéraux et leurs homologues abiotiques peut induire des comportements physico-chimiques spécifiques.

Parmi les techniques d'analyses capables de caractériser les propriétés d'un minéral, le choix s'est porté sur des analyses TG-ATD (thermogravimétrie couplée à une analyse thermique différentielle), basées sur la pyrolyse d'échantillons. L'hypothèse a été faite que la cristallinité est un paramètre majeur qui joue sur la résistance thermique des minéraux. L'augmentation de température pourrait se révéler être un agent « stressant » sur les réseaux cristallins et pourrait entraîner une différence de comportement entre les biominéraux et leurs homologues abiotiques. Le but a donc été de quantifier cette différence en comparant la résistance thermique de différents échantillons de calcite et d'aragonite dont l'origine est soit biologique, abiotique ou diagénétique (mêlant origine biologique et évolution abiotique) afin d'observer une éventuelle discrimination entre un domaine biologique et un domaine abiotique.

Cette étude a commencé avec des échantillons de calcite. Différents échantillons de calcite biogéniques actuels et fossiles, produits par minéralisation biologiquement induite et contrôlée, d'échantillons de calcite sédimentaires (composés de calcite biologique et/ou diagénétique) et d'échantillons de calcite abiotiques étaient à disposition. Il apparaît que les températures des résistances thermiques de tous les échantillons de calcite biogéniques actuels sont inférieures de $15,18 \pm 2,92$ °C par rapport à celles des échantillons de calcite abiotiques, tandis que cet écart est de $18,77 \pm 2,92$ °C entre les échantillons de calcite biogéniques actuels induits et le domaine abiotique.

Cette étude a été poursuivie avec des échantillons d'aragonite biogéniques actuels et fossiles produits par minéralisation biologiquement induite et contrôlée et d'échantillons d'aragonite abiotiques. Un écart de $23,89 \pm 1,86$ °C sépare le domaine biologique et le domaine abiotique et un écart de $31,54 \pm 1,86$ °C sépare les échantillons d'aragonite biogéniques actuels induits et ce même domaine abiotique.

Par conséquent la comparaison des résistances thermiques de carbonate biogéniques et abiotiques donne accès à une signature biologique non ambiguë. L'autre point intéressant de cette méthode discriminatoire réside dans le fait qu'elle pourrait être appliquée lors d'une mission d'exploration *in situ* de la surface de Mars, soit directement par ATD (instrument TEGA sur la mission Phoenix Lander, 2007), soit indirectement par analyses par Pyr-GC-MS (expériences SAM sur MSL 2009 ou MOMA sur ExoMars 2013).



MSL 2009

Chapter 3 (abstract):

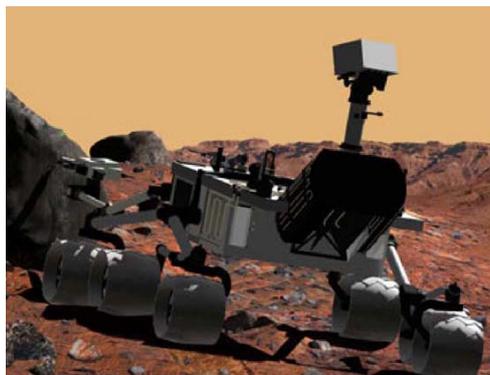
One of the properties of the biominerals compared to their abiotic counterparts is their faster crystalline speed of growing. More this speed is high, more the mineral crystallinity decreases, i.e. its crystal lattice will incorporate a significant number of impurities (crystalline defects, trace/minor elements and maybe organic matter). These impurities increase the crystal entropy and also the required energy to stabilize it: the crystal is then thermodynamically less stable. We then propose that the crystallinity differences between the biominerals and their abiotic counterparts induce specific physico-chemical behaviours.

Among the analytical techniques capable to characterize the mineral properties, we select on DTA-TG analysis (thermogravimetry coupled to differential thermal analysis). We suggest that the crystallinity is an influent parameter for the mineral thermal resistance. The temperature increase could be a "stressing" agent for the crystal lattices and could involve behaviour differences between the biominerals and their abiotic counterparts. We then quantify this difference by comparing thermal resistance of various calcite and aragonite samples in order to observe a possible discrimination between a biological domain and an abiotic domain. The samples are biogenic, abiotic and diagenetic (combining a biological origin and an abiotic evolution),

We started this study with calcite samples, including current biogenic samples (produced by biologically induced or controlled mineralization), fossil biogenic samples (produced by biologically induced mineralization), sedimentary samples (composed of biological calcite and/or maybe diagenetic calcite) and abiotic samples. We observed that the thermal resistance temperatures of all current biogenic calcite samples are at least 15.18 ± 2.92 °C lower compared to those of abiotic calcite samples.

The second part of the study was based on aragonite samples, including current biogenic samples (produced by biologically induced or controlled mineralization), fossil biogenic samples (produced by biologically controlled mineralization) and abiotic samples. We also observed a 23.89 ± 1.86 °C difference between the biological domain and the abiotic domain.

We then have access to a non-ambiguous biological signature via the thermal resistance comparison of biogenic and abiotic carbonates. This discriminatory method could be used in the framework of several *in situ* Mars exploration mission: directly by differential thermal analysis (TEGA instrument, Phoenix Lander mission, 2007) or indirectly by analysis in gas chromatography coupled to mass spectrometry (SAM experiment on MSL 2009 or MOMA experiment on ExoMars 2013).



MSL 2009

Chapitre 3 : Détermination d'une signature spécifique de biominéraux

Le principal objectif de cette étude est de trouver expérimentalement une signature spécifique de biominéraux de carbonates de calcium dans le cadre de la recherche d'indices d'une activité biologique passée à la surface de Mars. Pour cela une méthode analytique capable de discriminer les biominéraux carbonatés de leurs homologues de même composition chimique et minéralogique mais formés par des processus abiotiques, doit être développée. Ceci nécessite de sélectionner une technique analytique appropriée, et de mettre en place un protocole expérimental adapté. Une contrainte supplémentaire sera de mettre en place une méthode analytique qui pourrait être exploitée dans le cadre d'une mission spatiale in situ, ou d'analyses d'échantillons collectés à la surface de Mars.

1. TG-ATD : Méthode discriminatoire de minéraux biogéniques et abiotiques

La mise en évidence de signature biologique dans le cadre de la recherche d'indices d'une activité biologique sur Mars par l'intermédiaire de l'étude des biominéraux a été, à ce jour, inexploitée. Dans un premier temps, le choix a été fait d'étudier les propriétés physico-chimiques de la calcite et de l'aragonite parce qu'ils sont :

- produits par minéralisation induite et contrôlée
- produits par les premières formes de vie primitives terrestres
- susceptibles d'être présents sur Mars
- disponibilité d'un large éventail d'échantillons terrestres

Une seule étude d'intérêt martien a été menée jusqu'à aujourd'hui sur l'aragonite et la calcite biogéniques et abiotiques, et sur les biominéraux en général (Blanco et al., 2005; Blanco et al., 2006; Blanco et al., 2007; Orofino et al., 2007). Des échantillons d'aragonite et de calcite biogéniques et abiotiques étaient chauffés à différentes températures, et leurs spectres d'émission infrarouge étaient alors analysés après chaque chauffage. Les auteurs de cette étude constatèrent que tous les échantillons d'aragonite subissaient une transition de phase et se transformaient en calcite à une certaine température. Toutefois, cette température de transition variait selon l'origine biologique ou abiotique de l'échantillon. La transition aragonite-calcite, mise en évidence par spectroscopie infrarouge, avait lieu à 420 °C pour les échantillons d'aragonite biogénique, et à 485 °C pour les échantillons d'aragonite abiotique. Par contre aucune différence n'a été observée entre les échantillons de calcite biogénique et abiotique après chauffage. Par conséquent il est possible de déterminer l'origine biologique d'un minéral tel l'aragonite par des méthodes de spectroscopie infrarouge. Toutefois les auteurs de cette étude conclurent que ce protocole expérimental (notamment la préparation des échantillons) n'est pas exploitable dans le cadre de la recherche d'indices d'une activité biologique lors d'une mission d'exploration in situ de la surface de Mars.

En se basant sur les propriétés des biominéraux (éventuelle présence de matière organique, cristallinité supposée plus faible, due à la présence plus importante d'impuretés sous formes de défauts cristallins et d'éléments mineurs/traces) par rapport aux minéraux abiotiques, et notamment celles des carbonates de calcium biogéniques, l'hypothèse a été faite que ces propriétés

pourraient changer, même légèrement, la structure du réseau cristallin et augmenter l'entropie du cristal, c'est-à-dire son état de désordre (Van Enckevort and Van Den Berg, 1998; Davis et al., 2000; De Yoreo and Vekilov, 2003). Il est donc possible que l'énergie requise pour stabiliser le biominéral soit plus grande que celle requise pour un minéral abiotique. Par conséquent, la résistance thermique des carbonates de calcium biogéniques devrait en être affectée et serait différente (plus faible) de celle des carbonates de calcium abiotique. A l'instar de ce qu'ont montré Blanco et al. (2007), l'augmentation de température pourrait donc se révéler être un agent stressant sur ces réseaux cristallins, et pourrait entraîner une différence de comportement entre les biominéraux et leurs homologues abiotiques. Une technique analytique capable de détecter cette différence a été recherchée, qui pourra effectuer la comparaison de la résistance thermique de différents échantillons de calcite et d'aragonite dont l'origine est biologique, abiotique, ou diagénétique, avec pour objectif de pouvoir mettre en évidence une possible discrimination entre un domaine biologique et un domaine abiotique.

Parmi les techniques d'analyse capables de caractériser les propriétés thermiques d'un minéral, le choix s'est porté sur des analyses par Thermo-Gravimétrie et Analyse Thermique Différentielle (TG-ATD), qui sont basées sur le suivi des propriétés de transition de phase de l'échantillon selon la température, jusqu'à des températures élevées (~1000°C). Par conséquent, un échantillon de calcite et un échantillon d'aragonite chauffés, auront une signature qui leur est particulière et qui sera notamment fonction de leur transition de phase et leur résistance thermique (Mackenzie, 1970).

2. Techniques analytiques et protocoles expérimentaux

2.1. Analyses de résistance thermique par thermogravimétrie-analyse thermique différentielle

2.1.1. Principe

L'analyse par TG-ATD consiste à mesurer les variations de masse et les transitions de phase d'un échantillon au cours de son chauffage. Il convient de préciser que cette méthode est destructrice pour l'échantillon, d'une part, car un broyage fin du matériau est indispensable, d'autre part, l'augmentation de température peut conduire notamment à sa décomposition. Le suivi de l'évolution de la masse se fait par pesée continue (au moyen d'une microbalance) et les échanges de flux de chaleur sont mesurés par rapport à une référence inerte. Le chauffage de l'échantillon est lent pour obtenir une détermination fine de la température à laquelle les processus observés ont lieu. Lors du chauffage d'un matériau, l'analyse produit un thermogramme exprimé en fonction du temps ou de la température. Ce thermogramme fournit 3 informations :

- l'évolution de la température en fonction du temps. Ceci permet de déterminer à quelles températures interviennent les variations de masse et les effets thermiques.
- la variation de masse de l'échantillon (par TG). Cette variation de masse peut être une perte de masse (cas le plus fréquent) associée aux transformations suivantes : déshydratation, déhydroxylation, pyrolyse, décomposition, combustion... ou bien un gain de masse associé à des réactions de type oxydation, corrosion, passivation, adsorption d'une façon générale.
- les effets thermiques de l'échantillon (par ATD, mesure de l'enthalpie associée aux transitions de phases). Trois types de transformation sont possibles : une transformation endothermique de type fusion ou transition de phase, une transformation exothermique de type cristallisation ou réaction, ou bien une transition vitreuse.

Par conséquent sur un thermogramme de type TG-ATD, différents phénomènes de variation de masse et d'effets thermiques sont observables :

- les phénomènes qui associent variation de masse et effets thermiques, soit perte de masse (déshydratation, déhydroxylation, pyrolyse, décomposition, combustion), soit gain de masse (oxydation, corrosion, adsorption).
- les phénomènes ne présentant pas de variation de masse, mais qui sont détectables par un effet endothermique (fusion, transition de phase, transition vitreuse) ou par un effet exothermique (cristallisation).

En observant les courbes de la variation de masse et les effets thermiques des échantillons de calcite et d'aragonite (Figure 1), une perte de masse et une transformation endothermique sur une gamme de température comprise entre 700 °C et 950 °C sont observables. Chaque échantillon perd donc une partie de sa masse par un phénomène de décomposition de la calcite ou de l'aragonite. Cette décomposition est une transformation endothermique qui nécessite donc l'absorption d'énergie. A 1000 °C, il n'y a plus de variations de masse ou d'effets thermiques ce qui signifie que la réaction de décomposition endothermique de la calcite ou de l'aragonite est terminée car tout l'échantillon de calcite ou d'aragonite a été transformé.

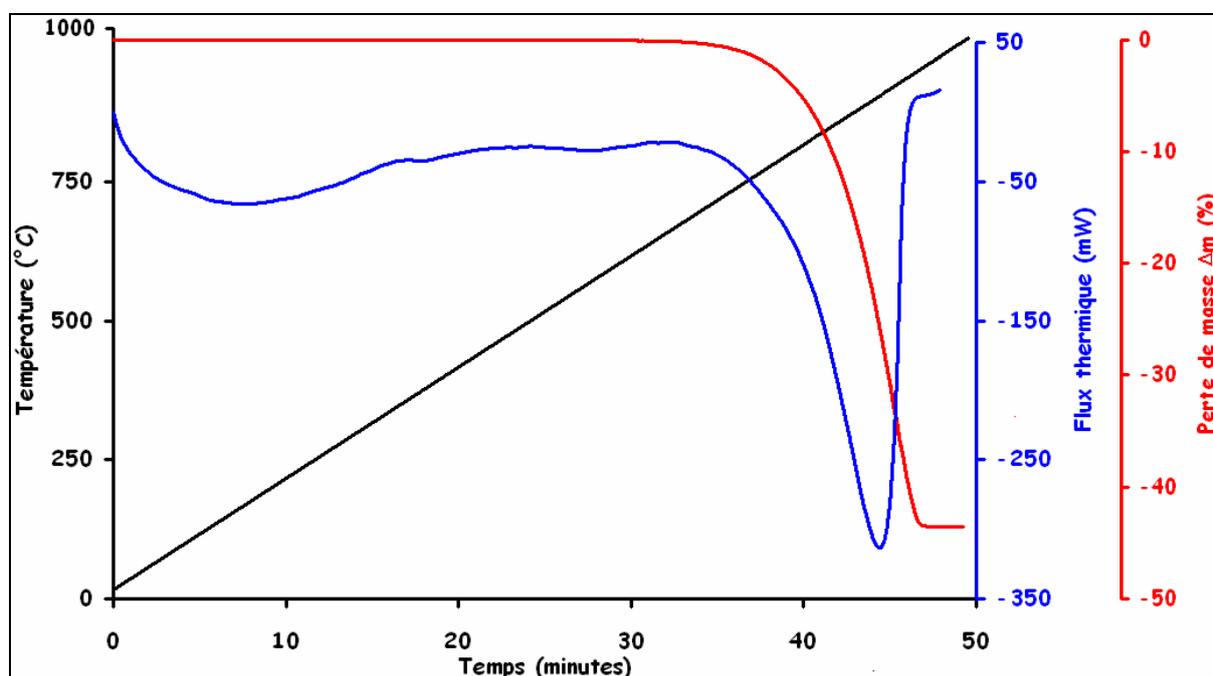
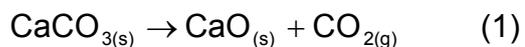


Figure 1 : Thermogramme typique d'un échantillon de calcite ou d'aragonite. En noire, la courbe de programmation de la température (en °C). En rouge, la courbe de la variation de masse (en %), une perte correspond à une variation orientée vers le bas et un gain correspond à une variation orientée vers le haut. En bleu, la courbe des effets thermiques c'est-à-dire le flux thermique absorbé (pic vers le bas) ou émis (pic vers le haut) par l'échantillon (en mW). Ces trois courbes sont données en fonction du temps en abscisse (en minutes). Lorsque la température atteint 1000 °C, l'acquisition des données est arrêtée

L'équation de la décomposition endothermique de la calcite et de l'aragonite, appelée aussi calcination, s'écrit :



Par conséquent, la décomposition de la calcite et de l'aragonite, de formule chimique CaCO_3 , produit de l'oxyde de calcium CaO sous forme solide et du dioxyde de carbone CO_2 sous forme gazeuse. La production de dioxyde de carbone, qui correspond au gaz de structure de la calcite, est donc à l'origine de la perte de masse de chaque échantillon de calcite et d'aragonite.

Les analyses TG-ATD ont été réalisées au laboratoire ITODYS (Université Paris 7).

2.1.2. Thermogramme de type TG

A partir de ce thermogramme enregistré, les premières informations exploitées concernent la perte de masse de chaque échantillon. Les données concernant la perte de masse Δm ont été présentées dans un thermogramme de type TG, en fonction de la température ce qui est beaucoup plus pertinent pour situer les températures de décomposition des échantillons de calcite (Figure 2). La perte de masse s'exprime selon l'équation :

$$\Delta m = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Δm est la perte de masse exprimée en pourcentage, m_i est la masse initiale de l'échantillon (ici $30,50 \pm 0,50$ mg) et m_f est la masse finale de l'échantillon à 1000°C . La perte de masse est suivie en continue grâce à la microbalance.

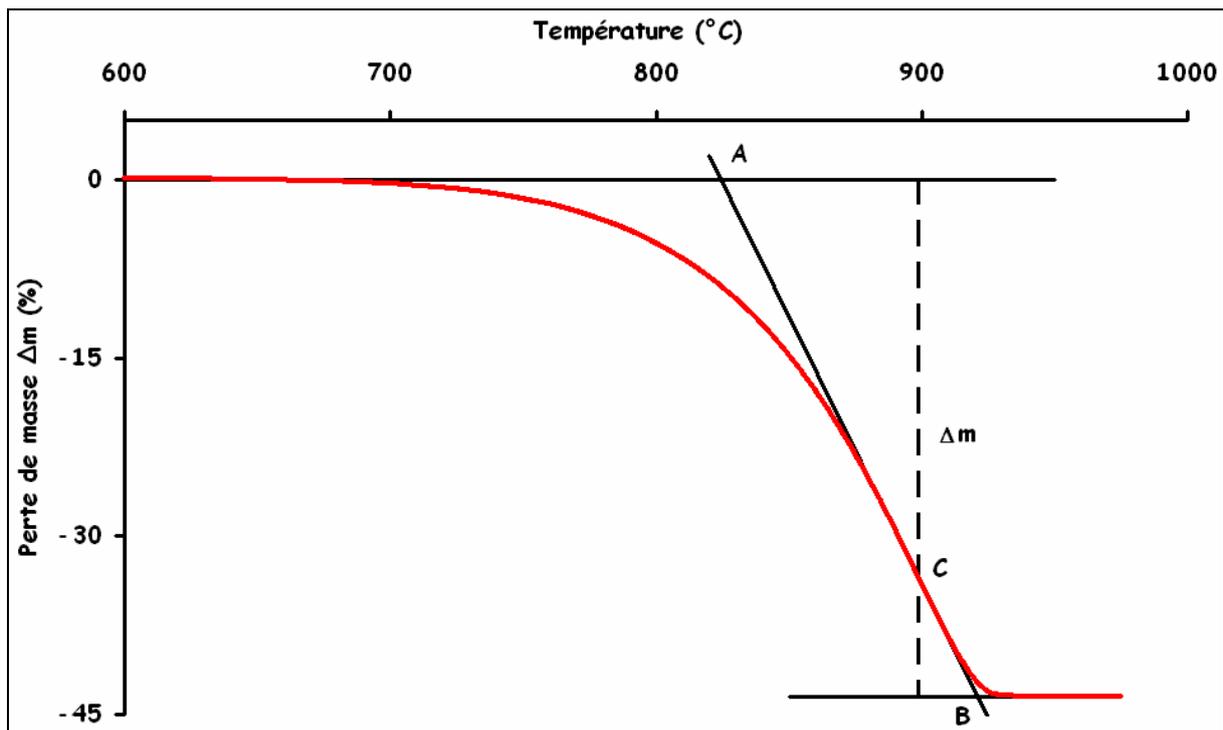


Figure 2 : Thermogramme de type TG d'un échantillon de calcite ou d'aragonite représentant la perte de masse Δm exprimée en pourcentage en fonction de la température (en $^\circ\text{C}$). Le point A est l'intersection de la ligne de base initiale et de la tangente à la courbe TG pendant la perte de masse, ce point correspond aussi à la masse initiale m_i . Le point B est l'intersection de la ligne de base finale, obtenue après la transformation et la tangente à la courbe TG pendant la perte de masse, ce point correspond aussi à la masse finale m_f . C correspond au point d'inflexion sur la courbe TG. La gamme de température débute à 600°C car aucune perte de masse n'est observable à plus basse température

D'après l'équation (1) de la décomposition de la calcite et de l'aragonite, il est possible de déterminer quelle est la perte de masse théorique d'une calcite pure ou d'une aragonite pure à 1000 °C lorsque la transition de phase est terminée. Leurs masses molaires sont respectivement de 100,08 g/mol et 100,09 g/mol tandis que les masses molaires de l'oxyde de calcium et du CO₂ sont respectivement 56,07 g/mol et 44,01 g/mol. L'origine de la perte de masse vient de la production de CO₂ sous forme gazeuse par conséquent les pertes de masse théoriques d'une calcite pure et d'une aragonite pure sont respectivement de - 43,975 % de - 43,980 % ($\Delta m_{\text{théorique}}$). Ces valeurs permettent de contrôler si la réaction de décomposition de la calcite et de l'aragonite est totale.

2.1.3. Thermogramme de type DTG

Une courbe d'un thermogramme de type DTG représente l'évolution de la valeur de la pente de la tangente à la courbe d'un thermogramme de type TG, en fonction de la température. Par définition, elle se calcule par définition de la manière suivante :

$$\frac{dm}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta T} \quad (6)$$

Le calcul DTG est équivalent à $\frac{dm}{dT}$, avec m la masse de l'échantillon à une température T. Il traduit directement la vitesse instantanée de la transformation et il est utilisé pour les études cinétiques. Le tracé de la courbe DTG permet de caractériser par son sommet le point d'inflexion de la courbe TG (le point C, Figure 2) et de définir aussi plus précisément à quelle température commence réellement la transformation (Figure 3).

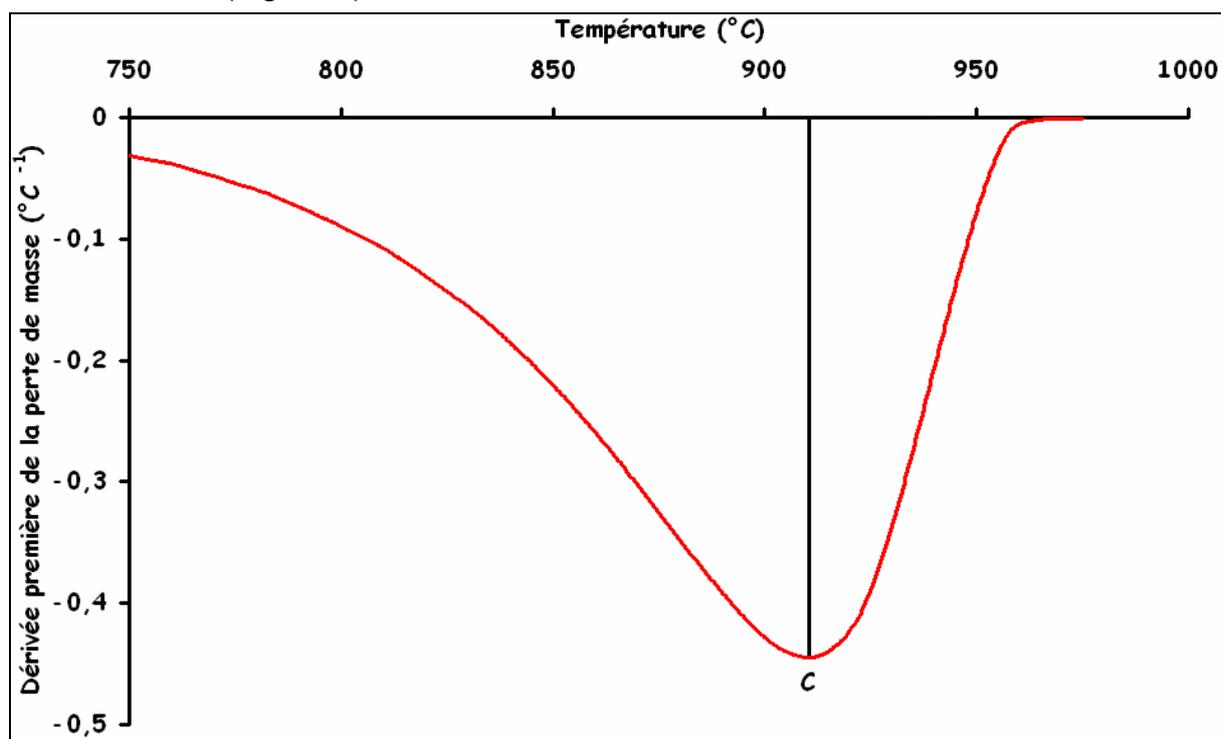


Figure 3 : Thermogramme de type DTG d'un échantillon de calcite ou d'aragonite représentant l'évolution de la valeur de la tangente à la courbe représentative d'un thermogramme de type TG (c'est-à-dire la perte de masse par rapport à la température, dm/dT) en fonction de la température (en °C). Le point C correspond à la fois au sommet de la courbe DTG (asymptote horizontale) mais aussi au point d'inflexion de la courbe TG. Conventionnellement, une courbe DTG dont le sommet pointe vers le bas correspond à une perte de masse et une courbe DTG dont le sommet pointe vers le haut correspond à un gain de masse. La gamme de température montrée commence à 750 °C car les pertes de masse sont négligeables en dessous de cette température

2.1.4. Thermogramme de type ATD

Un thermogramme de type ATD est également obtenu lors du chauffage d'un échantillon. La première opération dans l'exploitation d'un thermogramme de type ATD consiste à identifier les différentes transformations et à caractériser les effets thermiques associés (endothermiques ou exothermiques). Ensuite, ces transformations sont corrélées aux pertes de masse observées par TG. Dans le cas d'un échantillon de calcite ou d'aragonite une perte de masse associée à une transformation endothermique est alors observée (Figure 4).

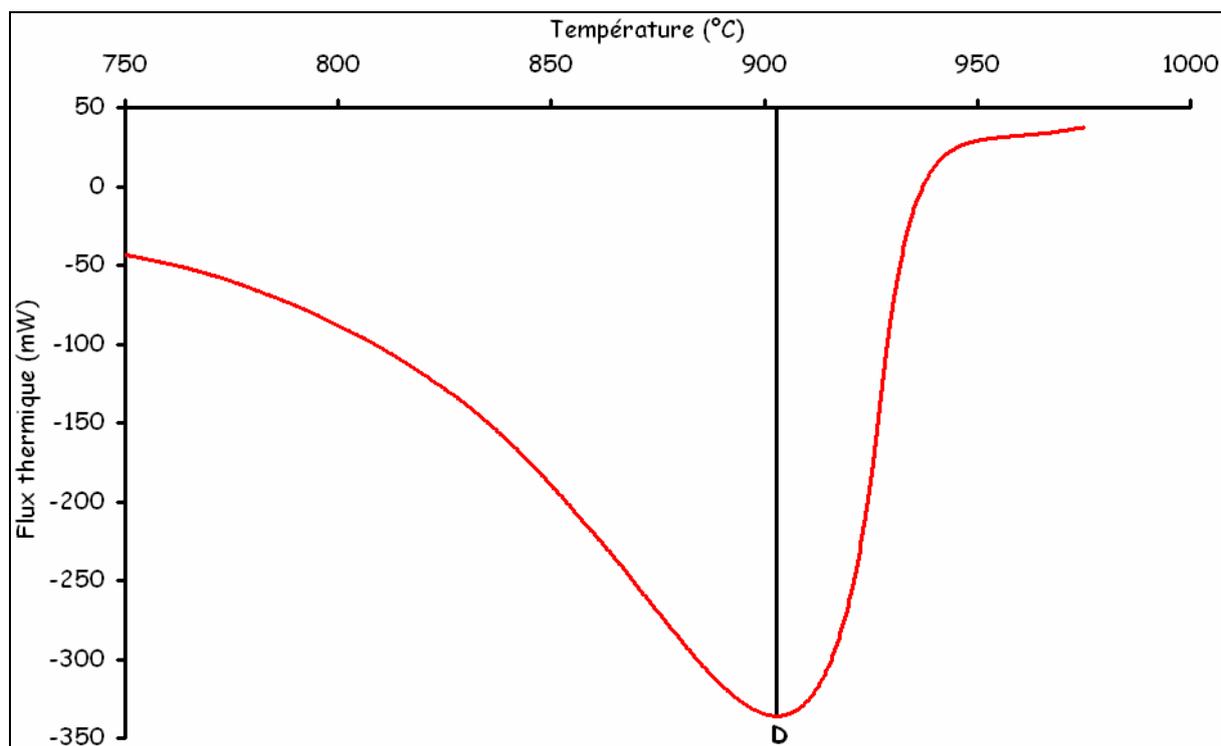


Figure 4 : Thermogramme de type ATD d'un échantillon de calcite ou d'aragonite qui représente le flux de chaleur absorbé par l'échantillon (exprimé en mW) en fonction de la température (en °C). La courbe obtenue traduit un phénomène de transformation endothermique c'est-à-dire d'absorption d'énergie de l'échantillon, car le flux d'énergie absorbé par l'échantillon est négatif. Le point D correspond au sommet de la courbe ATD (asymptote horizontale), et il est obtenu pour la température T_D à laquelle la vitesse de décomposition de l'échantillon de calcite ou d'aragonite est maximale, c'est-à-dire le point qui correspond à l'absorption maximale d'énergie. La gamme de température montrée commence à 750 °C car les transformations endothermiques et/ou exothermiques avant cette température sont négligeables

La courbe d'un thermogramme de type ATD pour un échantillon de calcite ou d'aragonite est très similaire dans la forme à la courbe de son thermogramme de type DTG. Cependant, elles n'apportent pas la même information : variation de masse pour l'une et effets thermiques pour l'autre. Toutefois elles traduisent le même

phénomène, c'est-à-dire la décomposition thermique de la calcite et de l'aragonite, c'est pourquoi elles sont intimement corrélées.

2.1.5. Calculs des valeurs moyennes

Plusieurs analyses en TG-ATD ont été effectuées pour chaque échantillon, par conséquent, pour chacun d'eux, la perte de masse moyenne (Δm_{moyen}) a été calculée, la température du point d'inflexion moyenne des thermogrammes de types TG et DTG (T_{Cm}), et la température d'absorption maximale d'énergie moyenne des thermogrammes ATD (T_{Dm}), à partir de l'équation de la moyenne arithmétique :

$$\Delta m_{\text{moyen}} = \frac{\sum \Delta m_n}{n} \quad (3)$$

$$T_{\text{Cm}} = \frac{\sum T_{\text{Cn}}}{n} \quad (4)$$

$$T_{\text{Dm}} = \frac{\sum T_{\text{Dn}}}{n} \quad (5)$$

$\sum \Delta m_n$ est la somme des mesures de la perte de masse, $\sum T_{\text{Cn}}$ est la somme des mesures des températures du point d'inflexion de la courbe TG, $\sum T_{\text{Dn}}$ est la somme des mesures des températures d'absorption maximale d'énergie et n le nombre de mesures.

L'incertitude sur les valeurs moyennes calculées est choisie comme étant égale au plus grand écart existant entre la valeur moyenne calculée et les différentes mesures effectuées pour chaque échantillon. Elle est déterminée à partir des écarts absolus suivants :

$$|\Delta m_{\text{moyen}} - \Delta m_n| \quad (6)$$

$$|T_{\text{Cm}} - T_{\text{Cn}}| \quad (7)$$

$$|T_{\text{Dm}} - T_{\text{Dn}}| \quad (8)$$

2.1.6. Protocole analytique

Les mesures selon la méthode TG-ATD consistent donc à enregistrer un thermogramme pour chaque échantillon. Le thermogramme fournit deux informations principales : les différents phénomènes de variation de masse et les effets thermiques associés à la chauffe des échantillons. Cette appareil pour les analyses en TG-ATD est un SETARAM 92-01 doté d'une microbalance analytique Y21 N4 SETARAM (Figure 5).

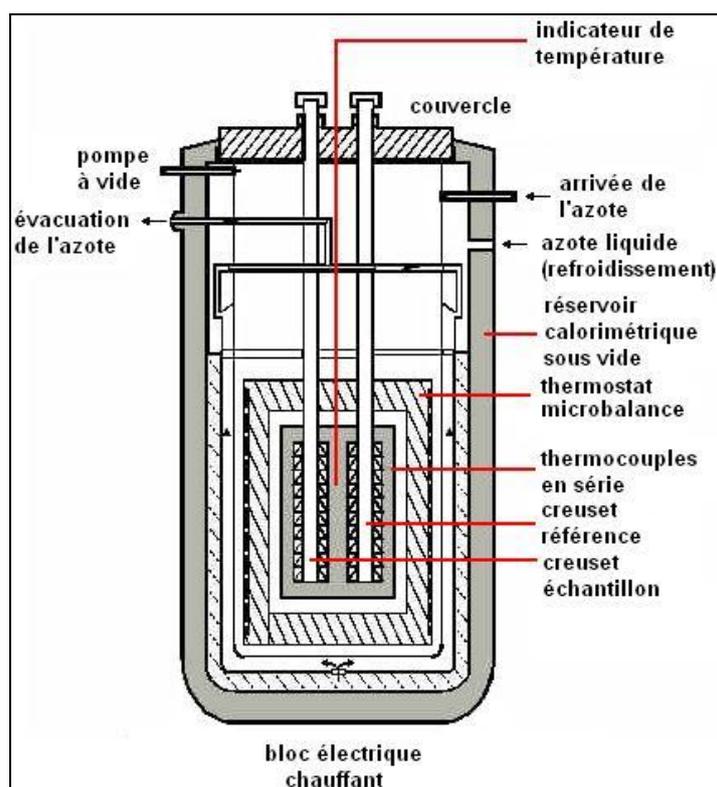


Figure 5 : Schéma de l'instrument d'analyse en TG-ATD SETARAM 92-01 doté d'une microbalance analytique Y21 N4 SETARAM

La première étape consiste à équilibrer la microbalance et étalonner en température et en énergie. La microbalance est directement calibrée grâce à des masses standard. La correction de la température et l'étalonnage en énergie s'effectue par le chauffage d'un étalon dont les températures de transition de phase ou les points de fusion sont parfaitement connus. Pour cela de la poudre d'alumine a été utilisée, et par comparaison avec ses courbes de référence, l'appareil est calibré. La sensibilité de l'analyse thermogravimétrique TG est de 1 μg , celle de la mesure de la température est de 0,01 $^{\circ}\text{C}$, et celle de l'analyse thermique différentielle ATD de 3 μW .

Ensuite les conditions expérimentales qui sont employées pour l'analyse des échantillons, sont fixées, en particulier : la nature du creuset, la nature du débit du gaz de balayage et la vitesse de programmation de température. Une masse de $30,50 \pm 0,50$ mg pour chaque échantillon, mesurée sur la microbalance, est introduite dans un creuset en alumine. L'alumine a la particularité de ne pas être affectée par l'augmentation de température, elle ne subit aucune variation de masse ni d'effet thermique ce qui n'affecte pas les mesures effectuées sur les échantillons. Deux creusets sont déposés dans une enceinte. Le premier contient l'échantillon, le second est vide et sert de référence inerte pour mettre en évidence les différences d'échanges thermiques entre les deux creusets. L'enceinte est alors purgée sous vide primaire. Cette purge est importante notamment lors du chauffage d'un échantillon susceptible de réagir avec l'oxygène ambiant. Une fois la purge terminée, la séquence de mesure commence. La température de départ est fixée à 20 °C et un gaz inerte de balayage circule (ici de l'azote U, pureté 99,995 %, donnée Air Liquide). La pression d'azote est de 1 bar et le flux est de 1 litre par minute. Ce gaz permet l'évacuation d'éventuels produits volatils relâchés lors de la décomposition thermique de l'échantillon (ici le CO₂). Quand la pression est stabilisée à 1 bar, le chauffage s'enclenche et l'augmentation de température est de 20 °C par minute jusqu'à 1000 °C. A 1000 °C, la température est stabilisée durant 300 secondes puis diminue de 90 °C par minute jusqu'à 20 °C. L'acquisition des données s'effectue durant le chauffage de l'échantillon.

2.2. Analyse minéralogique par diffractométrie de rayons X

2.2.1. Principe

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La diffraction de rayons X (ou radiocristallographie) n'a généralement lieu que sur la matière cristalline. Elle peut également avoir lieu sur des matériaux non-cristallins ou amorphes par diffusion. Par conséquent, le principal intérêt de la diffractométrie de rayons X est de déterminer la composition minéralogique d'un matériau. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. Un diffractogramme se compose généralement de plusieurs pics qui représentent chacun une distance interréticulaire entre les plans atomiques à l'intérieur de la maille élémentaire du cristal. Sur le diffractogramme, la hauteur des pics représentent l'intensité de la réflexion des rayons X, c'est-à-dire la probabilité statistique qu'ont les rayons X d'être réfléchis par un plan atomique en fonction des angles de diffraction des plans atomiques. Plus un plan atomique est fréquent dans

la structure cristalline, plus l'intensité sera élevée. L'ensemble des pics forme donc un spectre qui est caractéristique d'un minéral et permet donc son identification (Brindley and Brown, 1980; Bish and Post, 1989).

Chacun des échantillons a été soigneusement sélectionné en fonction de sa composition minéralogique, déterminée par les données bibliographiques. Toutefois afin de confirmer ces données des analyses en diffractométrie de rayons X ont été effectuées pour étudier la minéralogie et la cristallinité des échantillons. Les données ainsi obtenues fournissent plusieurs informations sur les échantillons :

- leur composition minéralogique exacte. Les différents échantillons ont été choisis car ils étaient composés essentiellement de calcite ou d'aragonite. Toutefois cette appréciation qualitative nécessite tout de même une vérification quantitative pour supporter ces travaux. De plus la présence éventuelle de minéraux traces pourraient être mis en évidence.
- leur cristallinité c'est-à-dire le degré d'ordre de la structure de leur matrice solide en lien direct avec l'entropie du cristal. La présence de défauts ou d'éléments mineurs dans la structure cristalline empêche la répétition parfaite de la maille élémentaire du cristal sur de larges domaines et augmente l'entropie du minéral c'est-à-dire son énergie de stabilisation

2.2.2. Protocole analytique

Tout d'abord chaque échantillon est déposé sur un plateau de 1 cm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur. Les mesures effectuées pour déterminer leur composition minéralogique ont été réalisées dans un diffractomètre de rayons X SIEMENS (Cu K α). Les électrons produits sous vide (10^{-8} mmHg) par la cathode sont accélérés par une tension électrique de 35 kV. Ils entrent en collision avec une plaque de cuivre pure dans le tube de l'anticathode. Ces électrons de la cathode arrachent les électrons de la couche interne K α des atomes de cuivre qui entrent alors dans un état excité. Leur désexcitation produit un faisceau monochromatique de rayons X dont la longueur d'onde est de 1,5418 Å. Le faisceau de rayons X traverse sans perte énergétique une fenêtre en béryllium et est focalisé grâce à un système de fentes parallèles. Ce faisceau interagit alors avec les échantillons. Ils sont étudiés sous un angle 2θ compris entre 3° et 72° avec un pas de $0,01^\circ$, chaque analyse par pas durant 4 secondes. Ils émettent des cônes d'onde de rayons X déviés qui sont détectés par un cristal de silicium dopé au lithium. La détection des ces rayons X renseigne sur la composition minéralogique des échantillons.

2.3. Analyses de la composition chimique en MEAB

2.3.1. Principe

La microscopie électronique analytique à balayage (MEAB) couplé à un spectromètre de dispersion d'énergie (SDE) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules. Deux types de rayonnement ont été préférentiellement étudiés :

- le rayonnement électronique. Il s'agit des électrons de la surface de la matière, de la couche externe des atomes, qui sont arrachés par le flux d'électrons incident. Les électrons de la matière éjectés sont appelés des électrons secondaires. Leur énergie est beaucoup plus faible que l'énergie des électrons du flux incident. La détection des électrons secondaires donne accès à une image en pseudo trois dimensions de l'échantillon.
- le rayonnement électromagnétique. Lorsque les électrons sont éjectés de la matière, l'atome est excité. Il se désexcite lorsque les électrons des orbitales hautes passent vers les orbitales basses. Ce passage s'accompagne par l'émission simultanée d'un photon dont la longueur d'onde et l'énergie est dépendante de la nature d'un élément chimique, selon la loi de Debreuil :

$$E = \frac{h \cdot C}{\lambda} \quad (9)$$

E représente l'énergie du photon, h la constante de Planck, C la célérité de la lumière dans le vide (constante) et λ la longueur d'onde du photon. La longueur d'onde des photons est dans le domaine des rayons X. La détection des photons donne accès à la composition semi quantitative de l'échantillon. Les résultats pour chaque échantillon se présentent sous la forme de spectres d'émission d'énergie. Les spectres sont constitués de raies d'émission, chacune correspondant à une énergie caractéristique d'un élément et est comprise entre 0 et 20 keV. La hauteur des raies correspond au nombre de photons émis par la matière par seconde. Plus l'intensité et la surface des raies sont grandes, plus l'élément chimique est présent. Cette analyse chimique par détection du rayonnement électronique par émission de photons X sur le SED n'est valable que pour les atomes de carbone et les atomes plus lourds.

Ainsi, à l'aide de cette technique, deux informations principales sont accessibles, qui sont :

- d'obtenir le grossissement de la surface de l'échantillon permettant d'observer la morphologie de surface des minéraux et de mettre en évidence d'éventuelles structures minérales
- d'obtenir une analyse élémentaire semi quantitative de l'échantillon : ceci offre la possibilité de pouvoir de mettre en évidence la présence éventuelle d'éléments chimiques mineurs, notamment dans la matrice cristalline des biominéraux.

2.3.2. Protocole analytique

Les échantillons sont fixés sur un support en aluminium avec un adhésif double face. L'ensemble est métallisé au platine sous vide. Le platine est utilisé car il permet à la fois un passage optimal des électrons et son signal n'interfère pas avec celui des autres éléments chimiques sur le détecteur. Les échantillons sont ensuite placés sous vide secondaire dans l'enceinte d'analyse du microscope. L'instrument utilisé est un JEOL 6301 F à effet de champ. La tension d'accélération des électrons est de 20 kV et le courant de sonde varie de 6×10^{-10} A à 6×10^{-11} A. L'énergie des électrons accélérés est de 50 keV. Pour chaque échantillon la composition chimique d'une cinquantaine de grains a été déterminée pour obtenir statistiquement sa composition chimique globale. La limite de détection d'un élément chimique est de 1 %.

2.4. Préparation des échantillons

Tous les échantillons de calcite et d'aragonite sont sous forme solide. La plupart de ces échantillons, notamment les biominéraux, contiennent de l'eau interstitielle, qui n'est pas contenue dans la structure cristalline des ces minéraux. Dans un premier temps ils ont été séchés dans un four à 60 °C pendant 48 heures. Puis ils ont été réduits mécaniquement en poudre. Pour cela un mortier en agate, composé de cryptocristaux de quartz de formule chimique SiO_2 , est utilisé. Le choix du mortier est important afin d'éviter toute pollution lors de la mise en contact des échantillons avec le mortier. Tout d'abord le mortier est nettoyé avec de l'acide nitrique (HNO_3) avant chaque broyage : l'acide nitrique va dissoudre tous les grains de carbonate résiduels afin d'éviter toute contamination entre les échantillons. La poudre obtenue est ensuite tamisée au moyen de plusieurs tamis de diamètres

compris entre 1 mm et 40 μm qui sont également nettoyés avec de l'acide nitrique. Pour chaque échantillon la fraction de poudre dont la granulométrie est comprise entre 63 μm et 40 μm a été prélevée. L'importance d'obtenir une fraction fine de granulométrie contrôlée, réside dans les échanges thermiques des échantillons lorsqu'ils sont chauffés lors d'une analyse TG-ATD. En effet les échanges thermiques sont plus ou moins facilités selon la surface disponible de chaque grain de chaque échantillon. Hors cette surface disponible est fonction de la taille des grains. Par conséquent, si la distribution de la taille des grains est trop large, les échanges thermiques avec les différents grains sont inhomogènes. Ce phénomène peut alors introduire des biais importants dans la mesure de la dégradation thermique des échantillons attribuables à la taille du grain et non aux propriétés du minéral qui le compose (des biais importants ont d'ailleurs été constatés expérimentalement pour des fractions d'un même échantillon mais de granulométries différentes). Une poudre de carbonate de calcium dont la fraction est fine et homogène est alors à disposition, ce qui est un paramètre indispensable pour les différentes analyses à effectuer par la suite.

3. Propriétés physico-chimiques des calcites biogéniques contrôlées

3.1. Présentation des échantillons

Tout d'abord, la résistance thermique d'échantillons de calcite produits par minéralisation biologiquement contrôlée, et de calcite abiotiques, a été testée. Pour cela une première lithotèque a été constituée, comprenant 16 échantillons (Tableau 1) séparés en trois groupes :

- le premier groupe concerne les **calcites produites par minéralisation biologiquement contrôlée** (8 échantillons). Ces échantillons ont été soigneusement choisis et leur origine biologique est évidente. Ils se présentent sous forme de coquilles, de carapaces et de tests. Tous ces échantillons sont d'origine actuelle et subactuelle (âge inférieur à 1000 ans) afin d'avoir la certitude qu'il n'y a eu aucune diagenèse et donc, aucune dissolution secondaire qui aurait altéré la matrice du biominéral. Par conséquent l'hypothèse sera faite que la signature biologique est parfaitement préservée.
- le second groupe concerne les **calcites abiotiques** (2 échantillons). Les cristaux de calcite concernés sont des « spaths d'Islande » qui ont la particularité d'être à la fois très purs et considérés comme univoquement abiotiques, formés au contact de sources hydrothermales. Ils représentent donc les meilleures références abiotiques de calcite.
- le dernier groupe concerne les **calcaires sédimentaires** (6 échantillons). Ces échantillons proviennent de dépôts stratigraphiques composés exclusivement de débris de coquilles ou de tests organiques. Tous ces échantillons sont âgés au minimum de 50 millions d'années. Il est possible que des processus de diagenèse aient pu altérer la composition chimique et la matrice minérale originelle lors de leur formation puis leur émergence par des circulations de fluides. Par conséquent certains de ces échantillons doivent être intermédiaire entre une origine biologique et une évolution abiotique.

| Echantillon | Description | Origine | Age |
|-------------|-----------------|------------------------------|--------|
| CB1 | Oursin | Chili (Nord, Côte Pacifique) | Actuel |
| CB2 | Huître | France (Normandie) | Actuel |
| CB3 | Balane | France (Normandie) | Actuel |
| CB4 | Crabe | France (Normandie) | Actuel |
| CB5 | Algue | France (Port Cros) | Actuel |
| CB6 | Coccolites | Sicile (Sud, Punta Piccola) | Actuel |
| CB7 | Cidaris | Tuamotu | Actuel |
| CB8 | Nannococus | France (Marseille) | Actuel |
| CS1 | Calcaire | Chili (Désert d'Atacama) | 50 MA |
| CS2 | Calcaire | Porto Rico (Arecibo) | 90 MA |
| CS3 | Calcaire | États-Unis (Guadalupe) | 70 MA |
| CS4 | Calcaire | Angleterre (Douvres) | 60 MA |
| CS5 | Calcaire | France (Ardèche) | 140 MA |
| CS6 | Calcaire | Nouvelle Zélande | 70 MA |
| CA1 | Spath d'Islande | Islande* | - |
| CA2 | Spath d'Islande | France* | - |

* Galerie des minéraux de l'Université Paris 6

Tableau 1 : Descriptif des échantillons de calcite sélectionnés. En vert, les échantillons de calcite biogéniques « CB », en bleu, sédimentaires « CS » et en rouge abiotiques « CA »

Par conséquent le choix des échantillons a donc été centré sur la connaissance certaine de leur mode de formation – biogénique ou abiotique – afin de pouvoir les comparer et de mettre éventuellement en évidence une signature biologique non ambiguë. Le dernier groupe fournira également des informations sur la signature d'un échantillon mixant origine biologique et évolution abiotique.

3.2. Comparaison de la résistance thermique par TG-ATD

3.2.1. Perte de masse par analyses TG

Pour chacun des échantillons, trois mesures de la perte de masse totale ont été effectuées, obtenues grâce aux analyses des thermogrammes TG (voir p. 127). Toutes les valeurs de perte de masse et les barres d'erreur correspondantes (voir p. 131) sont réunies dans le Tableau 2 :

| Echantillon | Δm_1 (%) | \pm (%) | Δm_2 (%) | \pm (%) | Δm_3 (%) | \pm (%) | Δm_{moyen} (%) | \pm (%) |
|-------------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|-------------------------------|-----------|
| CB1 | -46,365 | 0,008 | -45,640 | 0,008 | -45,063 | 0,008 | -45,689 | 0,684 |
| CB2 | -44,894 | 0,008 | -44,195 | 0,008 | -44,198 | 0,008 | -44,429 | 0,473 |
| CB3 | -46,010 | 0,008 | -46,070 | 0,008 | -45,830 | 0,008 | -45,970 | 0,148 |
| CB4 | -52,397 | 0,008 | -50,508 | 0,008 | -51,495 | 0,008 | -51,466 | 0,967 |
| CB5 | -43,878 | 0,008 | -43,538 | 0,008 | -43,458 | 0,008 | -43,625 | 0,261 |
| CB6 | -35,660 | 0,008 | -35,410 | 0,008 | -35,010 | 0,008 | -35,360 | 0,358 |
| CB7 | -45,410 | 0,008 | -45,690 | 0,008 | -45,370 | 0,008 | -45,490 | 0,208 |
| CB8 | -38,430 | 0,008 | -38,000 | 0,008 | -38,170 | 0,008 | -38,200 | 0,238 |
| CS1 | -39,550 | 0,008 | -39,330 | 0,008 | -40,030 | 0,008 | -39,637 | 0,401 |
| CS2 | -43,690 | 0,008 | -43,430 | 0,008 | -43,450 | 0,008 | -43,523 | 0,175 |
| CS3 | -43,130 | 0,008 | -43,850 | 0,008 | -43,940 | 0,008 | -43,640 | 0,518 |
| CS4 | -42,380 | 0,008 | -41,270 | 0,008 | -42,120 | 0,008 | -41,923 | 0,661 |
| CS5 | -43,050 | 0,008 | -42,950 | 0,008 | -42,820 | 0,008 | -42,940 | 0,128 |
| CS6 | -32,770 | 0,008 | -32,540 | 0,008 | -32,780 | 0,008 | -32,697 | 0,165 |
| CA1 | -43,820 | 0,008 | -43,908 | 0,008 | -43,669 | 0,008 | -43,799 | 0,138 |
| CA2 | -43,373 | 0,008 | -43,469 | 0,008 | -43,769 | 0,008 | -43,537 | 0,240 |

Tableau 2 : Valeurs de la perte de masse (Δm) des trois séries de mesures pour chaque échantillon. La valeur de la perte de masse moyenne (Δm_{moyen}) est calculée à partir de ces trois valeurs pour chaque échantillon. Le calcul de la barre d'erreur de la perte de masse moyenne correspond au plus grand écart absolu avec les trois mesures de la perte de masse de chaque échantillon

La valeur de la perte de masse finale peut être utilisée dans un premier temps comme indicateur de la qualité de la calibration de la microbalance. En effet parmi les échantillons de calcite, deux sont reconnus comme étant des calcites très pures, il s'agit des échantillons de calcites abiotiques CA1 et CA2. En faisant la moyenne des trois valeurs obtenues pour ces deux échantillons, leur perte de masse moyenne respective à 1000 °C, sont de $-43,799 \pm 0,138$ % et $-43,537 \pm 0,240$ % c'est-à-dire un écart absolu par rapport à la valeur théorique de la perte de masse de 0,176 et de 0,438. Le très faible écart de ces deux échantillons confirme donc la qualité de la calibration de la microbalance analytique.

La microbalance étant correctement calibrée grâce aux échantillons CA1 et CA2, l'autre intérêt d'étudier la perte de masse finale pour chaque échantillon réside dans le fait qu'elle fournit une première information qualitative sur la pureté

minéralogique et chimique de l'échantillon. Plus la valeur de la perte de masse d'un échantillon de calcite s'éloigne de la valeur théorique ($\Delta m_{\text{théorique}}$, voir p. 127), plus la présence de minéraux traces qui ne se décomposent pas à 1000 °C est probable, ce qui induit un biais dans la mesure, ou bien la présence d'éléments mineurs dans la structure cristalline des échantillons de calcite, ce qui a pour conséquence de faire varier sa masse molaire initiale et donc sa perte de masse finale. L'écart à la valeur théorique V (Tableau 3) s'exprime selon l'équation :

$$V = \Delta m_{\text{théorique}} - \Delta m_{\text{moyen}} \quad (10)$$

| | | | | | | | | |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| Echantillon | CB1 | CB2 | CB3 | CB4 | CB5 | CB6 | CB7 | CB8 |
| V | 1,714 | 0,454 | 1,995 | 7,491 | -0,350 | -8,615 | 1,515 | -5,775 |
| Echantillon | CS1 | CS2 | CS3 | CS4 | CS5 | CS6 | CA1 | CA2 |
| V | -4,338 | -0,452 | -0,335 | -2,052 | -1,035 | -11,278 | -0,176 | -0,438 |

Tableau 3 : Valeurs de l'écart à la valeur théorique V indique la différence entre la valeur théorique de la perte de masse et la valeur de la perte de masse de l'échantillon. La valeur théorique de la perte de masse de la calcite pure est de 43,975 %

Afin de mieux visualiser cet écart V, les pertes de masse moyennes des échantillons ont été comparées avec la perte de masse théorique de la calcite (Figure 6).

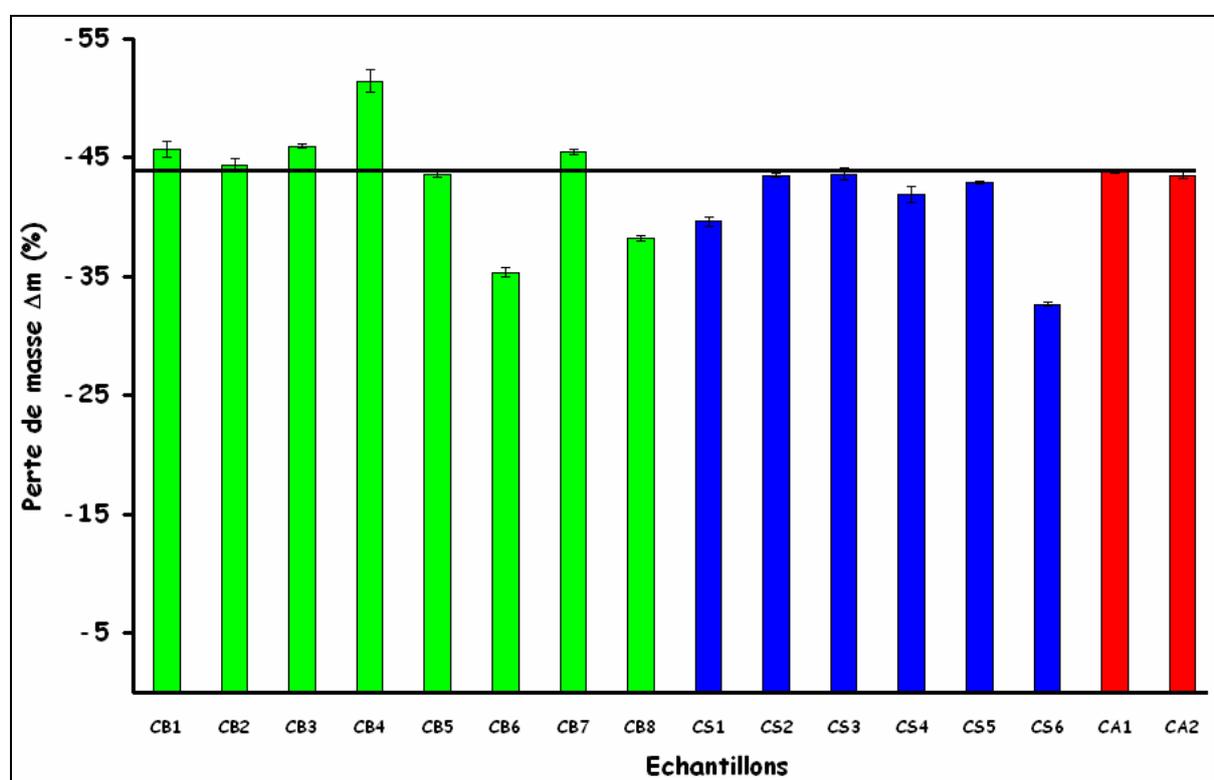


Figure 6 : Comparaison de la perte de masse moyennes des échantillons (en %) avec la perte de masse théorique de la calcite (trait noir horizontal)

En calculant l'écart V de la perte de masse moyenne de chaque échantillon avec la perte de masse théorique, trois groupes apparaissent (Tableau 3, Figure 6) :

- plusieurs échantillons sont relativement purs tels que CB2, CB5, CS2, CS3, CA1 et CA2. Ils doivent donc être composés exclusivement de calcite
- d'autres ont une perte de masse supérieure à la valeur théorique – CB1, CB3, CB4 et CB7 – ce qui serait un indicateur de la présence d'éléments mineurs dans la matrice minérale de la calcite. La substitution d'atomes de calcium par des atomes de magnésium dans la calcite est la plus largement répandue (Tucker and Wright, 1990). Or cette substitution va diminuer la masse molaire de la calcite. En effet le magnésium a une masse molaire de 24,305 g/mol plus faible que celle du calcium qui est de 40,078 g/mol. La perte de masse de chaque échantillon étant toujours due à la production de CO_2 gazeux, par conséquent si la masse molaire de la calcite diminue, la perte de masse augmente. Il est à noter que tous les échantillons concernés sont des calcites biogéniques
- le dernier groupe d'échantillons a une perte de masse inférieure à la valeur théorique – CB6, CB8, CS1, CS4, CS5, CS6 – ce qui serait un indicateur de la présence de minéraux traces réfractaires qui ne se décomposent pas lors du chauffage jusqu'à 1000 °C. En effet la présence de ce type de minéraux influe sur le bilan de masse et diminue la perte de masse des échantillons. La plupart des calcites concernées sont les calcites sédimentaires, ce qui est compatible avec le mode de formation des calcaires qui vont inclure d'autres minéraux (quartz, argiles...) lors de l'étape de sédimentation

Les résultats obtenus en analysant la perte de masse ont donc apporté deux renseignements : la qualité de la calibration de la microbalance de l'instrument TG-ATD, et les premières indications sur la pureté chimique et minéralogique des échantillons. Ces dernières données qualitatives nécessiteront néanmoins d'autres analyses dédiées à la mise en évidence de minéraux traces et d'éléments traces pour les confirmer.

3.2.2. Comparaison des pertes de masse par analyses TG

Ensuite la comparaison entre les pertes de masse de chaque échantillon a été effectuée. L'hypothèse a été faite que les particularités des biominéraux –éléments mineurs/traces et/ou défauts cristallins – vont avoir une influence sur l'énergie de stabilisation du cristal et donc, faire varier leur résistance thermique par comparaison avec leurs homologues abiotiques. Le but a donc été de quantifier cette variation en comparant la résistance thermique des différents échantillons de calcite biogéniques, abiotiques ou sédimentaires afin d'observer une éventuelle discrimination entre un domaine biologique et un domaine abiotique.

Les pertes de masse des 16 échantillons ont donc été incluses dans un même thermogramme de type TG (Figure 7).

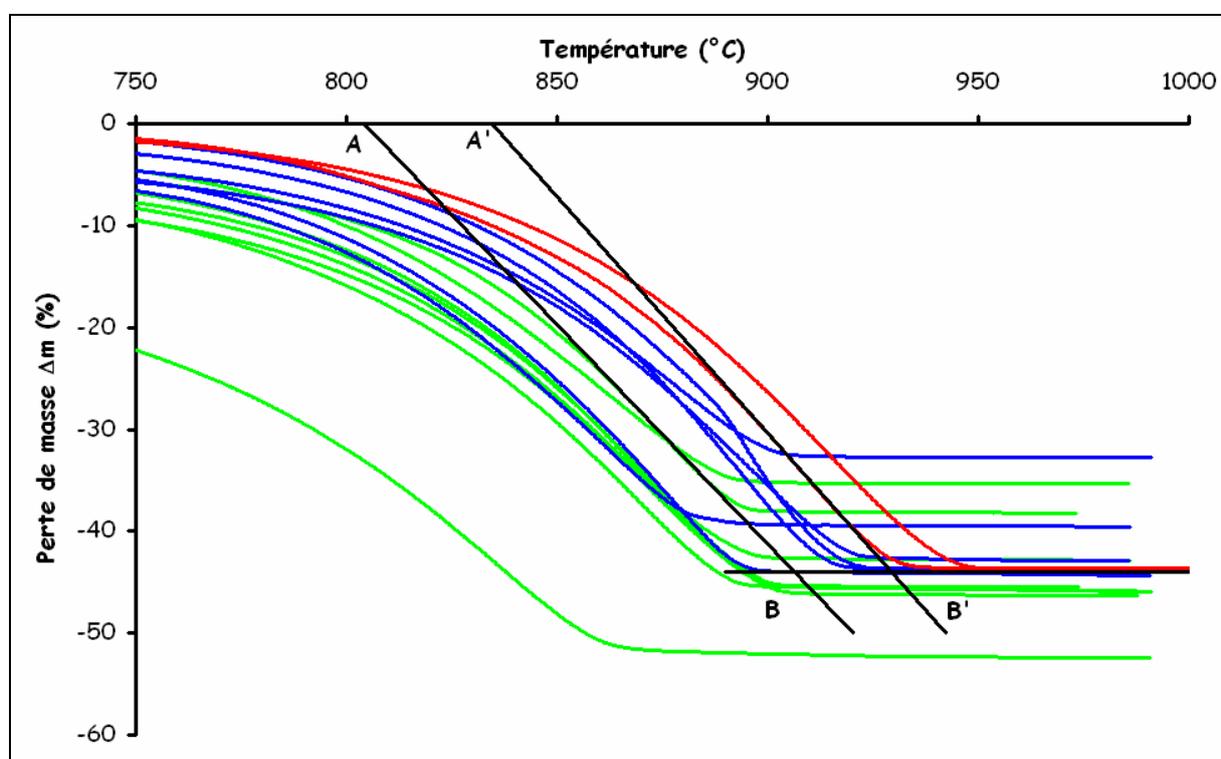


Figure 7 : Thermogramme de type TG représentant la perte de masse des échantillons de calcite biogéniques (couleur verte), sédimentaires (couleur bleue) et abiotiques (couleur rouge) de la première série d'analyse en fonction de la température. La droite (AB) correspond à la tangente à la courbe de perte de masse de l'échantillon CB8, dont la résistance thermique est la plus élevée comparativement aux autres échantillons de calcite biogéniques. Cela délimite le domaine biologique. La droite (A'B') correspond à la tangente à la courbe de perte de masse de l'échantillon CA1, dont la résistance thermique est la plus faible comparativement aux autres échantillons de calcite abiotiques. Cela délimite le domaine abiotique. Pour ce premier thermogramme, les différences de températures entre les deux tangentes sont représentées par les segments [AA'] et [BB'] et sont respectivement $30,16 \pm 0,02$ °C et $21,89 \pm 0,02$ °C

Le thermogramme de type TG obtenu pour la première série d'analyse des échantillons indique clairement une séparation du domaine de dégradation thermique, en fonction de la température, entre les échantillons de calcite biogénique et les échantillons de calcite abiotique. Cette séparation est visualisée grâce aux segments [AA'] et [BB']. Les points du segment [AA'] correspondent à l'intersection entre la ligne de base initiale pour une perte de masse nulle et les deux droites (AB) et (A'B'). Les points du segment [BB'] correspondent à l'intersection entre la ligne de base finale pour une perte de masse théorique de - 43,975 % et ces deux droites. La droite (AB) est la tangente à la courbe de perte de masse de l'échantillon CB8 et la droite (A'B') est la tangente à la courbe de perte de masse de l'échantillon CA1. Ces deux tangentes ont été choisies car l'échantillon CB8 a la résistance thermique la plus élevée par comparaison avec les autres échantillons biogéniques tandis que l'échantillon CA1 a la résistance thermique la plus faible par comparaison avec l'autre échantillon abiotique. Ces deux tangentes, (AB) et (A'B'), correspondent donc respectivement à la limite supérieure du domaine de dégradation thermique des calcites biogéniques, et à la limite inférieure du domaine de dégradation thermique des calcites abiotiques.

Les valeurs des segments [AA'] et [BB'] pour le thermogramme obtenu pour la première série d'analyses sont respectivement de $30,16 \pm 0,02$ °C et $21,89 \pm 0,02$ °C. En faisant la moyenne des deux, la différence de température entre le domaine biologique et le domaine abiotique est de $26,03 \pm 4,16$ °C (incertitude calculée à partir du plus grand écart absolu à la valeur moyenne). Les valeurs des segments [AA'] et [BB'] obtenues lors de la première série d'analyse avec les deux autres séries d'analyse ont été comparées afin de confirmer la répétabilité des résultats. Le résumé de ces valeurs est exposé dans le Tableau 4.

| | [AA'] (°C) | ± (°C) | [BB'] (°C) | ± (°C) | Moyenne de la série (°C) | ± (°C) |
|--------------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------------------|-------------|
| Série 1 | 30,16 | 0,02 | 21,89 | 0,02 | 26,03 | 4,16 |
| Série 2 | 37,61 | 0,02 | 31,81 | 0,02 | 34,71 | 2,92 |
| Série 3 | 31,53 | 0,02 | 22,01 | 0,02 | 26,77 | 4,78 |
| Moyenne du segment (°C) | 33,10 | 4,53 | 25,24 | 6,59 | 29,17 | 8,46 |

Tableau 4 : Valeurs des segments [AA'] et [BB'] des trois séries d'analyses. La valeur moyenne de l'écart de température, entre le domaine des calcites biogéniques et abiotiques, est de $29,17 \pm 8,46$ °C. Les tangentes à la courbe de perte de masse pour les trois séries concernent les échantillons CB8, pour la résistance thermique la plus élevée par comparaison avec les autres échantillons biogéniques, et CA1, pour la résistance thermique la plus faible par comparaison avec l'autre échantillon abiotique.

Par conséquent en prenant en compte toutes les valeurs obtenues pour les segments [AA'] et [BB'], pour les trois séries d'analyse des échantillons, **la différence de température entre le domaine biologique et le domaine abiotique**

est d'environ 30 °C. L'hypothèse de départ qui était de postuler que les particularités des biominéraux peuvent avoir une influence sur l'énergie de stabilisation du cristal, et donc faire varier leur résistance thermique par comparaison avec leurs homologues abiotiques, se vérifie grâce aux analyses thermogravimétriques TG. L'écart de température entre ces deux groupes met en évidence, de manière non ambiguë, une signature biologique de la calcite.

La plupart des pertes de masse des calcites sédimentaires se situent entre les deux domaines. Or, les calcites sédimentaires proviennent de roches calcaires. La formation de roches calcaires passe par la compaction de sédiments riches en carbonates de calcium, dont l'origine est exclusivement biologique, sur les fonds des planchers océaniques. Ces sédiments correspondent à l'accumulation de coquilles et de tests en carbonates de calcium qui n'ont pas été dissous lors de leur précipitation à toutes les profondeurs de la colonne d'eau. A la faveur de mouvements tectoniques ou bien de régression du niveau marin, ces calcaires se retrouvent sur les terres émergées, soit en profondeur, soit en surface. Tout le long de ce parcours, des phénomènes de diagenèse peuvent influencer et changer la composition chimique et la composition minéralogique du calcaire. Les phénomènes de diagenèse dépendent de l'environnement du calcaire mais également de son âge : plus un calcaire sera longtemps soumis à des phénomènes de diagenèse, plus sa nature sera modifiée. Dans le cas des calcaires de carbonates de calcium, la diagenèse peut entraîner la dissolution de la matrice minérale originelle, aragonite et/ou calcite, et le lessivage des éléments mineurs. Les vides laissés par la dissolution vont être alors remplis par la précipitation secondaire de calcite abiotique. Par conséquent, les cristaux de calcite biogéniques composant un sédiment, et donc le calcaire qui en résultera, peuvent être dissous et remplacés par des cristaux de calcite abiotique. Certains calcaires perdent donc une partie de leur composition chimique et leur minéralogie biologique originelle pour évoluer vers une minéralogie abiotique. À la vue des résultats obtenus pour les calcites sédimentaires, deux groupes se distinguent :

- un premier groupe composé des échantillons CS1 et CS4 dont les pertes de masse sont mêlées aux pertes de masse des échantillons de calcite biogéniques. Leurs faibles résistances thermiques par comparaison avec les autres échantillons de calcite sédimentaires et de calcite abiotiques seraient un indicateur de la préservation de leur minéralogie biologique originelle. La diagenèse n'aurait pas ou peu eu d'influence sur la matrice minérale. Par conséquent, ces calcaires ont pu conserver leur signature biologique du fait d'un environnement qui n'aurait pas affecté leur minéralogie. Pour exemple, les dépôts calcaires de l'échantillon CS1 se trouvent dans le désert de la

vallée de la Lune, une région du globe terrestre qui se caractérise par une sécheresse extrême. En l'absence de pluies, il n'y a aucune circulation de fluide capable de dissoudre la minéralogie originelle de ces dépôts depuis leur émergence, favorisant leur conservation

- un second groupe composé des échantillons CS2, CS3, CS4 et CS5 dont les pertes de masse sont intermédiaires entre les domaines des calcites biogéniques et abiotiques. Bien que ces calcaires soient originellement composés exclusivement de carbonates biogéniques, il est possible que la diagenèse a eu une plus grande influence sur ces échantillons. Une partie de leur minéralogie d'origine biologique a certainement été dissoute et remplacée par une minéralogie secondaire abiotique. Par conséquent ces calcites sédimentaires représentent une transition entre une origine biologique vers une évolution abiotique, et elles sont donc un mélange entre biogénique et abiotique.

Ce sont donc les particularités des calcites biogéniques – la présence de défauts cristallins, d'éléments mineurs – qui sont certainement à l'origine de l'augmentation de l'entropie du cristal, de l'augmentation de l'énergie nécessaire pour le stabiliser et donc, de la diminution de sa résistance thermique. Ces particularités sont directement imputables à l'activité biologique car les minéraux de calcite biogéniques sont généralement formés hors de l'équilibre thermodynamique ce qui a pour principale conséquence l'incorporation d'éléments mineurs et un nombre plus important de défauts cristallins. Les données de la perte de masse (Tableau 3, Figure 6) semblent d'ailleurs indiquer la présence d'éléments mineurs dans la plupart des échantillons de calcite biogéniques. La matière organique, quand à elle, est généralement utilisée pour souder les grains de calcite entre eux lors de la formation de structures macroscopiques complexes comme des coquilles ou des tests (minéralisation biologiquement contrôlée). De l'autre côté de l'éventail, la calcite abiotique ne contient pas de matière organique et sa nucléation et sa croissance (dans les conditions de l'équilibre thermodynamique), diminuent très fortement la présence d'impuretés.

Le chauffage des échantillons de calcite et la mesure de leur perte de masse ont donc accentué les différences entre le domaine biologique et le domaine abiotique. L'écart important, d'environ 30 °C, entre ces deux domaines confirme que la comparaison de la perte de masse, c'est-à-dire la résistance thermique, des échantillons de calcite biogéniques et abiotiques, est un indicateur pertinent de l'origine biologique ou non de l'échantillon.

3.2.3. Comparaison des points d'inflexion par analyses DTG

En regardant de plus près les résultats des écarts de température entre les échantillons de calcite biogéniques et abiotiques, une grande variation des valeurs obtenues a été observée (Tableau 4). Bien que cette différence de température soit incontestable, la valeur moyenne calculée de $29,17 \pm 8,46$ °C correspond à une incertitude sur la mesure de 29 %.

Afin de diminuer cette incertitude et d'affiner la valeur de cet écart de température, les courbes des thermogrammes de type DTG des échantillons ont été calculées et comparées (voir p. 129). La valeur de la température de chaque point d'inflexion T_c pour chaque échantillon a pu être déterminée avec précision, ainsi que la valeur moyenne T_{Cm} (Tableau 5).

| Echantillon | T_{C1} (°C) | \pm (°C) | T_{C2} (°C) | \pm (°C) | T_{C3} (°C) | \pm (°C) | T_{Cm} (°C) | \pm (°C) |
|-------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|
| CB1 | 870,18 | 0,01 | 868,61 | 0,01 | 871,64 | 0,01 | 870,14 | 1,54 |
| CB2 | 871,50 | 0,01 | 867,81 | 0,01 | 869,04 | 0,01 | 869,45 | 2,06 |
| CB3 | 868,01 | 0,01 | 868,75 | 0,01 | 866,49 | 0,01 | 867,75 | 1,27 |
| CB4 | 848,78 | 0,01 | 850,84 | 0,01 | 851,03 | 0,01 | 850,22 | 1,45 |
| CB5 | 867,53 | 0,01 | 865,97 | 0,01 | 865,70 | 0,01 | 866,40 | 1,14 |
| CB6 | 857,67 | 0,01 | 861,80 | 0,01 | 858,04 | 0,01 | 859,17 | 2,64 |
| CB7 | 877,61 | 0,01 | 876,76 | 0,01 | 877,04 | 0,01 | 877,14 | 0,48 |
| CB8 | 878,80 | 0,01 | 875,42 | 0,01 | 876,36 | 0,01 | 876,86 | 1,95 |
| CS1 | 865,19 | 0,01 | 867,23 | 0,01 | 868,41 | 0,01 | 866,94 | 1,76 |
| CS2 | 892,46 | 0,01 | 891,53 | 0,01 | 892,30 | 0,01 | 892,10 | 0,58 |
| CS3 | 894,04 | 0,01 | 894,85 | 0,01 | 895,79 | 0,01 | 894,89 | 0,91 |
| CS4 | 870,47 | 0,01 | 871,44 | 0,01 | 873,54 | 0,01 | 871,82 | 1,73 |
| CS5 | 891,51 | 0,01 | 889,85 | 0,01 | 889,56 | 0,01 | 890,31 | 1,21 |
| CS6 | 878,31 | 0,01 | 881,51 | 0,01 | 877,87 | 0,01 | 879,23 | 2,29 |
| CA1 | 904,74 | 0,01 | 901,87 | 0,01 | 903,63 | 0,01 | 903,41 | 1,55 |
| CA2 | 913,62 | 0,01 | 910,82 | 0,01 | 911,66 | 0,01 | 912,03 | 1,60 |

Tableau 5 : Valeurs de la température à laquelle sont obtenus les points d'inflexion des courbes des thermogrammes DTG pour chaque échantillon (en °C). La colonne moyenne correspond à la température moyenne T_{Cm} du point d'inflexion des trois mesures pour chaque échantillon.

A partir de ce tableau, la réponse au chauffage de chaque échantillon a donc pu être comparée, en insérant la température moyenne dans un même graphique (Figure 8).

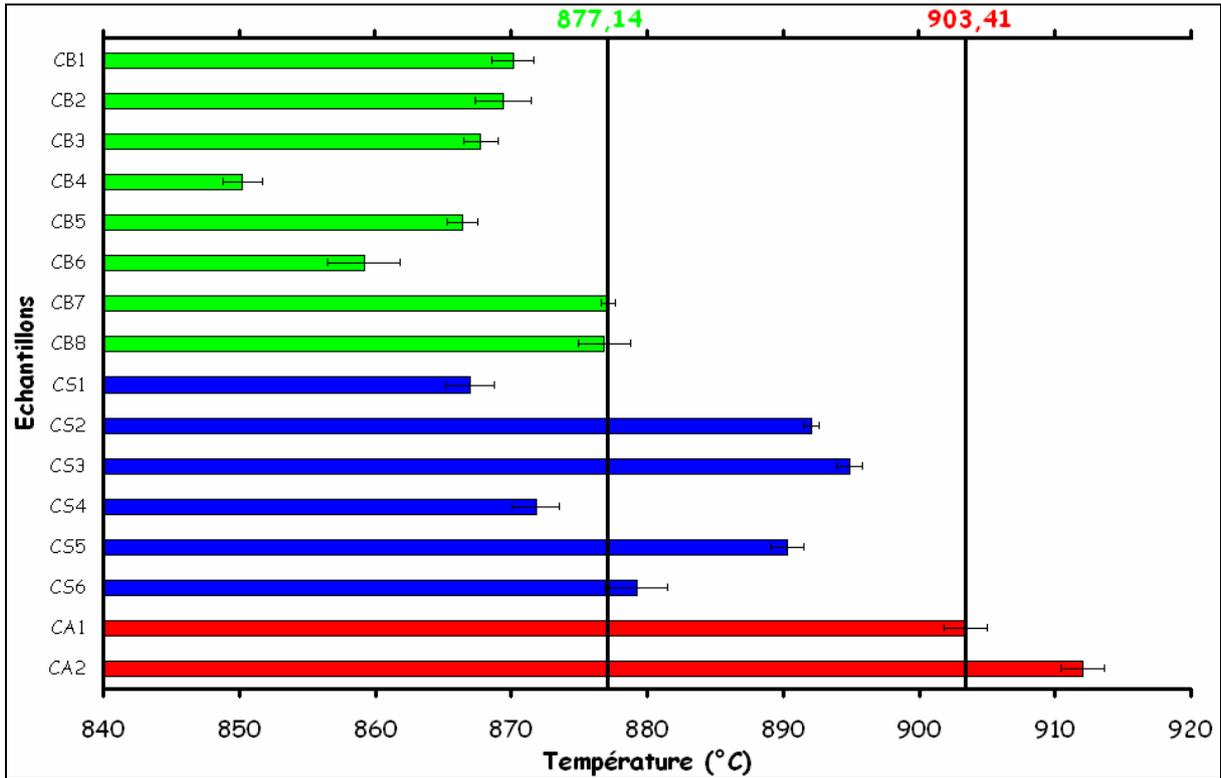


Figure 8 : Comparaison des températures auxquelles sont obtenus les points d'inflexion T_C de chaque échantillon. L'ordonnée représente les échantillons. L'abscisse représente la température moyenne des points d'inflexion T_{Cm} atteinte par chaque échantillon. Une différence de température de $26,27 \pm 5,28$ °C sépare les échantillons de calcite biogéniques et les échantillons de calcite abiotiques. Entre les deux se trouvent la plupart des échantillons de calcite sédimentaires dont la minéralogie a évolué suite à la diagenèse. Les températures des points d'inflexions délimitant le domaine biogénique à gauche et le domaine abiotique à droite sont respectivement celles des échantillons CB7 et CA1 dont les valeurs sont $877,14 \pm 0,48$ °C et $903,41 \pm 1,55$ °C

Avec la méthode de comparaison des températures du point d'inflexion à partir des thermogrammes de type DTG des échantillons, **la différence de température entre le domaine exclusivement biologique et le domaine exclusivement abiotique est de $26,27 \pm 5,28$ °C**. Les températures moyennes du point d'inflexion pour tous les échantillons de calcite biogéniques sont inférieures ou égales à $877,14 \pm 0,48$ °C et les températures moyennes du point d'inflexion pour tous les échantillons abiotiques sont supérieures ou égales à $903,41 \pm 1,55$ °C. Cette méthode confirme donc les résultats obtenus lors de la comparaison des courbes de pertes de masse des différents échantillons avec l'avantage principal d'accroître considérablement la précision de cette séparation. En effet, la barre d'erreur de l'écart de température moyen chute de 29 % à seulement 20 % soit une précision sur la mesure améliorée d'environ un facteur 0,7. En considérant le cas pire de cet intervalle de température, l'écart de température entre les points d'inflexion des échantillons de calcite biogénique et des échantillons de calcite abiotique serait au minimum de 20,99 °C.

Par conséquent la mesure de la perte de masse au moyen d'une analyse thermogravimétrique DTG s'est également révélée efficace pour séparer les échantillons de calcite biogéniques des échantillons de calcite abiotiques.

Concernant les échantillons de calcite sédimentaires, les deux mêmes groupes se distinguent : le premier groupe concernant les échantillons CS1 et CS4 dont les points d'inflexion sont mêlés aux points d'inflexion des échantillons de calcite biogéniques et le second groupe concernant les échantillons CS2, CS3, CS4 et CS5 dont les points d'inflexion sont intermédiaires entre les domaines des calcites biogéniques et abiotiques. Les raisons de leur position par rapport aux échantillons de calcite biogéniques et aux échantillons de calcite abiotiques ont été évoquées précédemment.

3.2.4. Comparaison de l'absorption maximale d'énergie par ATD

La seconde série de données exploitée concerne les courbes des thermogrammes de type ATD qui indiquent les effets thermiques de l'échantillon. Dans le cas des échantillons de calcite, un phénomène de perte de masse par décomposition de l'échantillon lors d'une transformation endothermique est observé. En d'autres termes, la calcite absorbe de l'énergie pour se décomposer. Le traitement des données de la méthode ATD permettra de confronter les résultats obtenus par la méthode d'analyses TG et DTG afin de vérifier et de confirmer la séparation, en terme de température de dégradation thermique, entre les échantillons de calcite biogéniques et les échantillons de calcite abiotiques.

Compte tenu des similitudes des courbes des thermogrammes de type DTG et ATD et de leur corrélation, la séparation en température devrait être du même ordre de grandeur, au minimum 20 °C, entre les échantillons de calcite biogéniques et les échantillons de calcite abiotiques. Pour cela la même procédure que celle pour obtenir les températures T_C des points d'inflexion (voir p. 130) a été employée. Dans un premier temps, toutes les valeurs des températures d'absorption maximale d'énergie T_D ont été relevées, puis le calcul de la valeur moyenne (T_{Dm}) a été effectué, à partir des trois mesures effectuées sur les courbes des thermogrammes de type ATD de chaque échantillon (Tableau 6).

| Echantillon | T _{D1} (°C) | ± (°C) | T _{D2} (°C) | ± (°C) | T _{D3} (°C) | ± (°C) | T _{Dm} (°C) | ± (°C) |
|-------------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|
| CB1 | 874,72 | 0,01 | 874,03 | 0,01 | 875,15 | 0,01 | 874,63 | 0,61 |
| CB2 | 873,09 | 0,01 | 873,76 | 0,01 | 872,92 | 0,01 | 873,26 | 0,51 |
| CB3 | 874,67 | 0,01 | 875,33 | 0,01 | 876,13 | 0,01 | 875,38 | 0,76 |
| CB4 | 848,14 | 0,01 | 849,71 | 0,01 | 850,08 | 0,01 | 849,31 | 1,18 |
| CB5 | 869,99 | 0,01 | 869,08 | 0,01 | 869,03 | 0,01 | 869,37 | 0,63 |
| CB6 | 868,33 | 0,01 | 867,55 | 0,01 | 867,61 | 0,01 | 867,83 | 0,51 |
| CB7 | 878,67 | 0,01 | 880,52 | 0,01 | 879,31 | 0,01 | 879,50 | 1,03 |
| CB8 | 879,20 | 0,01 | 880,12 | 0,01 | 880,41 | 0,01 | 879,91 | 0,72 |
| CS1 | 871,04 | 0,01 | 871,08 | 0,01 | 872,10 | 0,01 | 871,41 | 0,70 |
| CS2 | 895,52 | 0,01 | 896,47 | 0,01 | 897,35 | 0,01 | 896,45 | 0,94 |
| CS3 | 887,07 | 0,01 | 885,51 | 0,01 | 886,95 | 0,01 | 886,51 | 1,01 |
| CS4 | 877,37 | 0,01 | 876,68 | 0,01 | 877,30 | 0,01 | 877,12 | 0,45 |
| CS5 | 899,00 | 0,01 | 898,68 | 0,01 | 899,29 | 0,01 | 898,99 | 0,32 |
| CS6 | 882,14 | 0,01 | 882,48 | 0,01 | 880,25 | 0,01 | 881,62 | 1,38 |
| CA1 | 904,69 | 0,01 | 905,27 | 0,01 | 904,85 | 0,01 | 904,94 | 0,34 |
| CA2 | 915,89 | 0,01 | 915,08 | 0,01 | 916,02 | 0,01 | 915,66 | 0,59 |

Tableau 6 : Valeurs de la température d'absorption maximale d'énergie des courbes des thermogrammes ATD pour chaque échantillon. La colonne moyenne correspond à la température moyenne d'absorption maximale d'énergie des trois mesures pour chaque échantillon

Les valeurs moyennes (T_{Dm}), des températures de l'absorption maximale de chaque échantillon ont été insérées dans un même thermogramme, afin de comparer à nouveau leur résistance thermique (Figure 9).

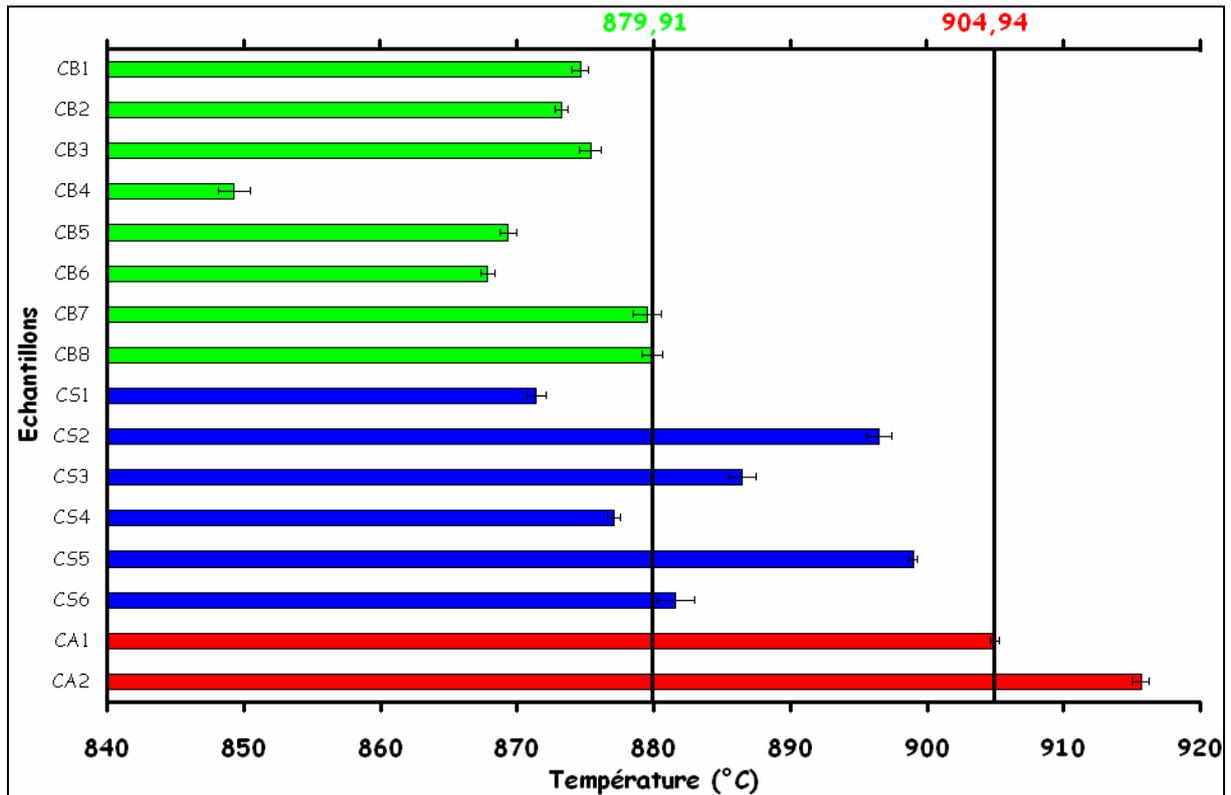


Figure 9 : Comparaison des températures de l'absorption maximale d'énergie T_D de chaque échantillon. L'ordonnée représente les échantillons. L'abscisse représente la température moyenne de l'absorption maximale d'énergie T_{Dm} atteinte par chaque échantillon. Une différence de température de $25,03 \pm 2,76$ °C sépare les échantillons de calcite biogéniques et les échantillons de calcite abiotiques. Entre les deux se trouvent la plupart des échantillons de calcite sédimentaires dont la minéralogie a évolué suite à de la diagenèse. Les températures des points d'inflexion délimitant le domaine biologique à gauche et le domaine abiotique à droite sont respectivement celles des échantillons CB8 et CA1 dont les valeurs sont $879,91 \pm 0,72$ °C et $904,94 \pm 0,34$ °C

En comparant les températures de l'absorption maximale d'énergie obtenues grâce aux courbes des thermogrammes de type ATD de chaque échantillon, **une séparation de température entre le domaine biologique et le domaine abiotique est toujours obtenue**. La valeur de cette séparation est de $25,03 \pm 2,76$ °C. Les températures moyennes de l'absorption maximale d'énergie pour tous les échantillons de calcite biogéniques sont inférieures ou égales à $879,91 \pm 0,72$ °C et sont supérieures ou égales à $904,94 \pm 0,34$ °C pour les échantillons de calcite abiotiques. Grâce à la méthode d'analyse thermique différentielle, la précision de la mesure de l'écart de température entre le domaine biologique et le domaine abiotique s'accroît davantage : l'incertitude n'est plus que de 11 %. Le gain est donc environ d'un facteur 2 sur la précision des mesures obtenues par les thermogrammes de type DTG et environ un facteur 3 sur la précision des mesures obtenues par les thermogrammes de type TG. En considérant le cas pire de cet intervalle de température, l'écart minimal entre les températures de l'absorption

maximale d'énergie des échantillons de calcite biogéniques et des échantillons de calcite abiotiques serait au minimum de 22,27 °C.

Par conséquent les résultats des thermogrammes de type ATD confirment ceux obtenus grâce aux courbes des thermogrammes DTG. En effet les écarts de température entre les échantillons de calcite biogéniques et les échantillons de calcite abiotiques sont de $26,27 \pm 5,30$ °C avec les thermogrammes de type DTG et de $25,03 \pm 2,76$ °C avec les thermogrammes de type ATD. Les deux résultats sont très proches du fait qu'ils sont les signatures du même phénomène : la décomposition de la calcite en oxyde de calcium sous forme solide et en dioxyde de carbone sous forme gazeuse. Les courbes de ces deux types de thermogrammes sont donc logiquement intimement liées et corrélées.

Concernant les échantillons de calcite sédimentaires, les deux mêmes groupes se distinguent : le premier groupe concernant les échantillons CS1 et CS4, dont les températures de l'absorption maximale d'énergie sont mêlées à celles des échantillons de calcite biogéniques, et le second groupe concernant les échantillons CS2, CS3, CS4 et CS5, dont ces températures sont intermédiaires entre les domaines des calcites biogéniques et abiotiques.

3.3. Détermination de la minéralogie par diffraction de rayons X

Suite aux résultats obtenus par les méthodes d'analyses thermogravimétriques, TG et DTG, et d'analyse thermique différentielle, ATD, il apparaît évident que l'hypothèse de départ qui incrimine les particularités des biominéraux – présence d'éléments mineurs et de défauts cristallins – à propos de leur influence sur l'énergie de stabilisation du cristal et sur la variation de leur résistance thermique par comparaison avec leurs homologues abiotiques se vérifie. De plus les résultats des pertes de masse totale ont fourni quelques indications notamment sur la présence suspectée de minéraux mineurs dans la plupart des échantillons de calcite sédimentaires et dans quelques échantillons de calcite biogéniques (Tableau 3). Enfin leur cristallinité sera accessible, c'est-à-dire le degré d'ordre de la structure de leur matrice solide en lien direct avec l'entropie du cristal. Les résultats de la perte de masse finale de la plupart des échantillons de calcite biogéniques (Tableau 3) semblent d'ailleurs indiquer la présence d'éléments mineurs substituant le calcium et de masse atomique plus faible que ce dernier.

3.3.1. Composition minéralogique des échantillons

Les premières données qui ont donc intéressé concernent la composition minéralogique qualitative des échantillons. Après une analyse en diffractométrie de rayon X, un diagramme de diffraction ou diffractogramme est obtenu pour chaque échantillon.

Dans le cas des échantillons de calcite, un diffractogramme comprenant une quinzaine de pics caractéristiques est obtenu, dont le plus intense est le pic 3,035 de la calcite, c'est-à-dire que la distance interréticulaire la plus fréquente entre deux plans d'atomes est de 3,035 Å (Brindley and Brown, 1980; Bish and Post, 1989). Le premier diffractogramme exploité est celui de l'échantillon de calcite abiotique CA1. Cet échantillon est un cristal très pur en calcite, il a donc à nouveau joué le rôle de référence pour calibrer le diffractomètre et définir avec précision le diffractogramme d'un cristal de calcite pur (Figure 10).

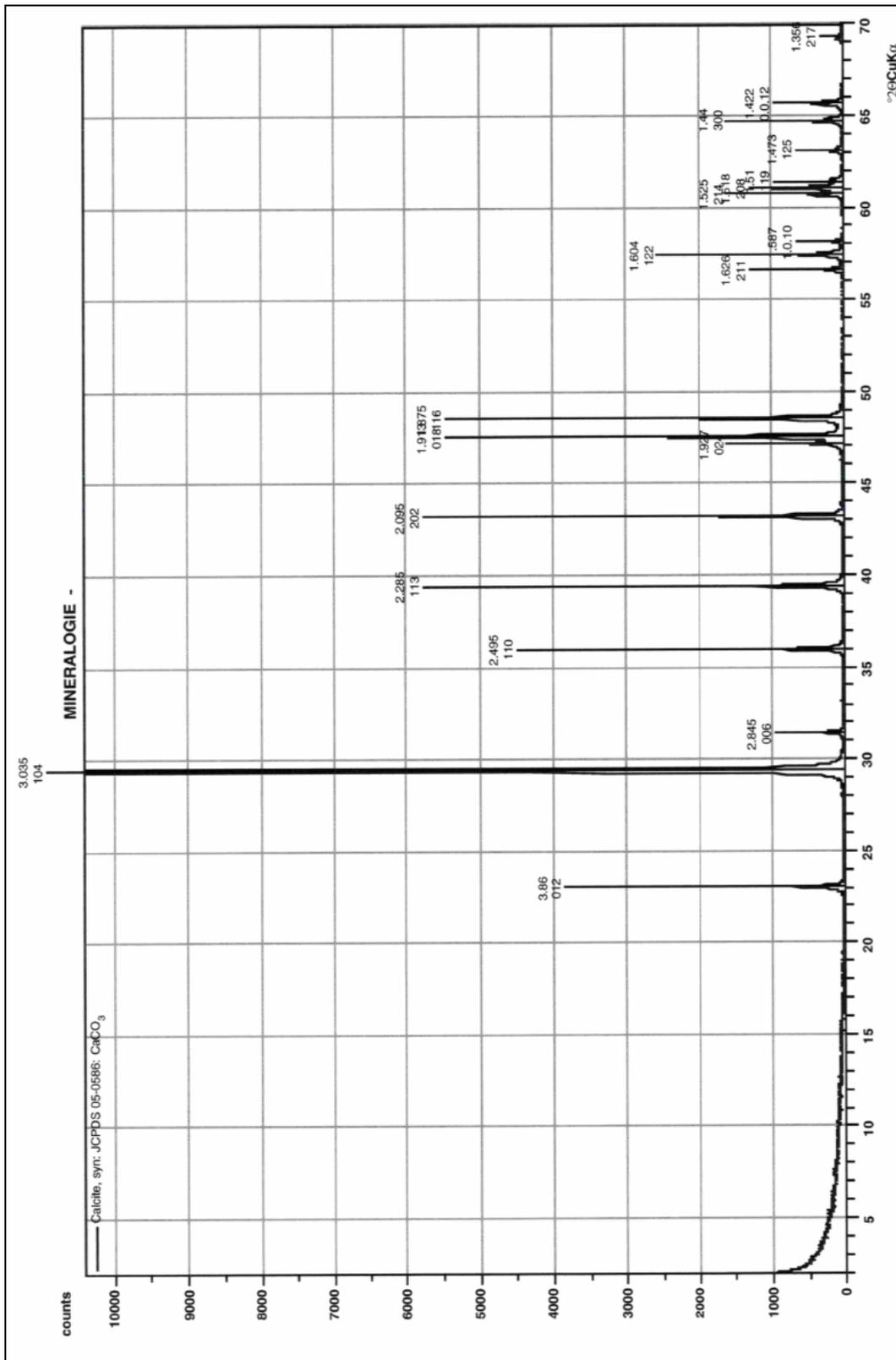


Figure 10 : Diffractogramme de l'échantillon de calcite abiotique CA1. Chaque pic correspond à un plan atomique de la maille élémentaire de la calcite exprimé en degrés 2θ représentant l'angle de diffraction des rayons X sur ce plan atomique. La hauteur du pic correspond à l'intensité de la réflexion des rayons X, c'est-à-dire la probabilité statistique qu'ont ces rayons d'être réfléchis par ce plan atomique. L'échantillon CA1 est composé exclusivement de calcite.

A partir de cet échantillon de calcite abiotique, la qualité de la calibration du diffractomètre a été constatée et les diffractogrammes des autres échantillons ont, à leur tour, été exploités (Tableau 7).

| Echantillon | Minéralogie principale | Minéraux traces |
|-------------|------------------------|-----------------|
| CB1 | Calcite | - |
| CB2 | Calcite | - |
| CB3 | Calcite | Quartz |
| CB4 | Calcite | - |
| CB5 | Calcite | Quartz |
| CB6 | Calcite | Quartz |
| CB7 | Calcite | - |
| CB8 | Calcite | Quartz |
| CS1 | Calcite | Quartz, albite |
| CS2 | Calcite | - |
| CS3 | Calcite | Dolomite |
| CS4 | Calcite | Quartz |
| CS5 | Calcite | Quartz |
| CS6 | Calcite | Quartz |
| CA1 | Calcite | - |
| CA2 | Calcite | - |

Tableau 7 : Description de la minéralogie des échantillons déduite de la diffractométrie. La minéralogie principale correspond au cristal composant majoritairement les échantillons, les minéraux traces décrit les espèces minérales minoritaires

Les échantillons sont majoritairement, voire exclusivement, composés de calcite tels que les échantillons CB1, CB2, CB4, CB7, CS2, CA2 et donc CA1. Cependant des minéraux traces ont été détectés sur les diffractogrammes de certains échantillons, tels que CB3, CB5, CB6, CB8, CS1, CS3, CS4, CS5 et CS6. Parmi ces minéraux traces, il y a le quartz qui est un silicate de formule chimique SiO_2 , de l'albite qui est également un silicate de formule chimique $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et de la dolomite qui est un carbonate de formule chimique $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. La structure cristalline de ce dernier minéral est la même que celle de la calcite mais avec la moitié des atomes de calcium remplacée de façon ordonnée par des atomes de magnésium. 9 échantillons sur les 16 sont donc composés en partie de minéraux traces. Ces minéraux traces risquent de perturber la perte de masse des échantillons de calcite lors des analyses par les méthodes TG-ATD. En effet parmi ces minéraux traces, le quartz et l'albite sont tous deux des minéraux réfractaires sur une gamme de température n'excédant pas 1000°C , c'est-à-dire que leur masse ne va pas varier lors du chauffage d'un échantillon. Par conséquent leur présence influe sur la perte de masse totale en la diminuant puisque ce n'est pas la totalité de masse initiale de l'échantillon de calcite qui se décompose, mais une quantité inférieure.

Suite aux résultats des pertes de masse obtenues pour chaque échantillon, la présence de minéraux traces réfractaires a été suggérée. Les écarts V de leurs pertes de masse moyenne par rapport à la perte de masse théorique (Tableau 3) ont été comparés avec la composition minéralogique en minéraux traces afin d'observer une éventuelle corrélation (Tableau 8).

| | | | | | | | | |
|------------------------|-----------------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| Echantillon | CB1 | CB2 | CB3 | CB4 | CB5 | CB6 | CB7 | CB8 |
| V | 1,714 | 0,454 | 1,995 | 7,491 | -0,350 | -8,615 | 1,515 | -5,775 |
| Minéraux traces | - | - | Quartz | - | Quartz | Quartz | - | Quartz |
| Echantillon | CS1 | CS2 | CS3 | CS4 | CS5 | CS6 | CA1 | CA2 |
| V | -4,338 | -0,452 | -0,335 | -2,052 | -1,035 | -11,278 | -0,176 | -0,438 |
| Minéraux traces | Quartz, albite | - | Dolomite | Quartz | Quartz | Quartz | - | - |

Tableau 8 : Comparaison des écarts V de la perte de masse moyenne de chaque échantillon par rapport à la perte de masse théorique avec la composition minéralogique en minéraux

Parmi les échantillons contenant des minéraux traces, deux groupes se distinguent à partir de cette comparaison :

- le premier groupe concerne les échantillons CB6, CB8, CS1, CS4, CS5 et CS6 pour lesquels une corrélation qualitative existe entre la présence de minéraux traces et leur valeur V. Tous ces échantillons contiennent des minéraux réfractaires (quartz, albite). La présence de minéraux réfractaires est donc bien à l'origine de leur perte de masse moyenne plus faible par rapport à la perte de masse théorique. Il est à noter que ces minéraux réfractaires n'ont pas d'influence sur les températures à partir desquelles est obtenu le point d'inflexion ou de l'absorption maximale d'énergie des échantillons car leurs masses ne varient pas lors du chauffage, et ils ne subissent pas de transition de phase parasite (Mackenzie, 1970).
- le second groupe concerne les échantillons CB3, CB5 et CS3 dont la corrélation entre la valeur V et la présence de minéraux mineurs n'est pas évidente. Dans le cas des échantillons de calcites biogéniques, CB3 et CB5, il est possible que leur réseau cristallin contienne des éléments mineurs de masses atomiques plus faibles que la masse atomique du calcium ce qui a pour conséquence d'augmenter la perte de masse moyenne par rapport à la perte de masse théorique de la calcite. Comme la présence de quartz devrait au contraire diminuer cette perte de masse l'hypothèse sera faite que le résultat de la perte de masse de ces deux échantillons reflète un équilibre entre éléments mineurs et minéraux traces. Concernant l'échantillon CS3, la présence de dolomite ne diminue pas la perte de masse de l'échantillon car ce

minéral n'est pas réfractaire et se décompose comme la calcite lors du chauffage de l'échantillon (Mackenzie, 1970).

La minéralogie complète des échantillons a donc été déterminée et l'influence des minéraux traces réfractaires sur leur perte de masse a été mise en évidence. Les résultats obtenus pour les échantillons CB3 et CB5, en couplant les analyses par thermogravimétrie et diffractométrie de rayons X, semblent indiquer également la présence d'éléments traces dans leurs matrices minérales.

3.3.2. Cristallinité des échantillons

La cristallinité des échantillons de calcite, c'est-à-dire le degré d'ordre de la structure de leur matrice solide constituera la prochaine étape de leurs analyses. La cristallinité reflète les domaines de la matière dans lesquels la maille élémentaire du réseau cristallin se répète parfaitement, à la manière d'un monocristal. Ces domaines se nomment des cristallites. La matière cristalline est rarement présente à l'état de monocristaux. La plupart du temps, elle est polycristalline, c'est-à-dire composée de monocristaux ou cristallites « collés » les uns au autres par des « joints de grains » (Figure 11).

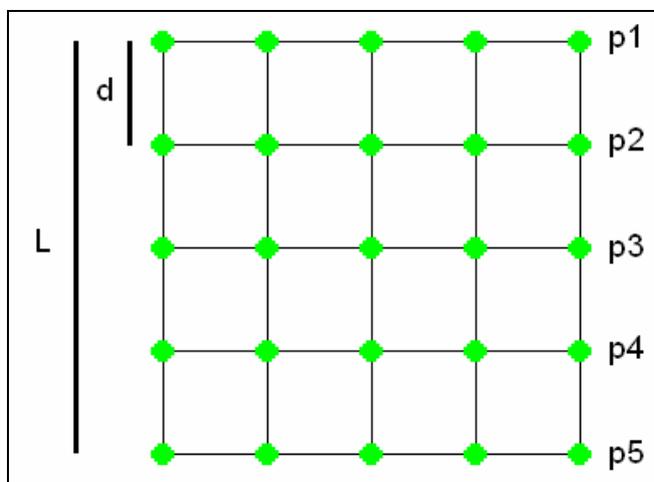


Figure 11 : Illustration d'une cristallite qui est le domaine (ici représenté en deux dimensions) de la matière dans lequel la maille élémentaire du réseau cristallin se répète parfaitement à la manière d'un monocristal. La taille de la cristallite L correspond au produit de la distance interréticulaire d entre deux plans atomiques et du nombre n de plans atomiques p selon l'équation $L = n \cdot p \cdot d$. Sources : (Brindley and Brown, 1980; Bish and Post, 1989)

La taille des cristallites va donc déterminer la cristallinité d'un solide : plus la taille est grande (la limite supérieure étant un minéral monocristal), plus la cristallinité est grande ce qui reflète un degré d'ordre élevé et donc une entropie et une énergie de stabilisation faibles. Inversement une taille faible diminue la cristallinité et le degré d'ordre et donc augmente l'entropie du cristal et son énergie de stabilisation (De Yoreo and Vekilov, 2003).

Les échantillons de calcite biogéniques ont une résistance thermique plus faible par comparaison avec la résistance thermique des échantillons de calcite

abiotiques. Il a alors été suggéré que cette différence pouvait s'expliquer par une entropie et une énergie de stabilisation des échantillons de calcite biogéniques plus grande. L'origine physique de cette différence serait due à la présence d'éléments mineurs et/ou de défauts cristallins qui perturberaient la répétition de la maille élémentaire du réseau cristallin sur de grands domaines. Par conséquent la taille des cristallites est directement liée à la présence de ces impuretés : plus il y a d'impuretés, plus la cristallinité d'un solide est faible. Il est donc important de mettre en évidence ces impuretés (défauts cristallins et éléments mineurs) du réseau cristallin.

Le spectre de la calcite obtenu sur un diffractogramme fournit également des informations sur la cristallinité d'un échantillon. A ce titre le pic principal de la calcite, dont la distance entre les plans d'atomes est de 3,035 Å, permet de déterminer la cristallinité relative des échantillons les uns par rapport aux autres (Brindley and Brown, 1980; Bish and Post, 1989). En effet d'après l'équation de Scherrer, la largeur à mi-hauteur de ce pic est reliée directement à la taille des cristallites selon l'équation :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (11)$$

L représente la taille de la cristallite, λ la longueur d'onde de l'onde incidente, θ la moitié de l'angle de diffraction des rayons X sur un plan atomique (Figure 11), β est la largeur en abscisse à mi-hauteur du pic de plus haute intensité (Figure 12) et K est une constante expérimentale de valeur comprise entre 0,94 et 0,89.

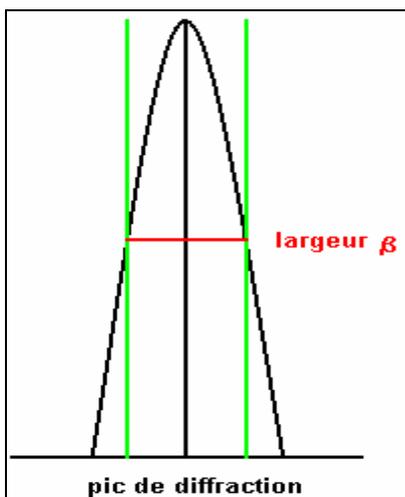


Figure 12 : Pic de plus haute intensité de la calcite. Il s'agit du pic 3,035. La largeur β correspond à la largeur à mi-hauteur de ce pic

Dans l'équation (11), λ , θ et K sont des constantes puisque pour chaque échantillon, les diffractogrammes de calcite sont obtenus dans les mêmes conditions expérimentales. L'équation de Scherrer peut donc se simplifier sous la forme :

$$L = \frac{C}{\beta} \quad (12)$$

C est une constante. Par conséquent la taille de la cristallite L devient inversement proportionnelle de la largeur à mi-hauteur β : plus la valeur de β sera grande, plus la taille de la cristallite L sera faible, et donc la cristallinité de cet échantillon sera faible également. La largeur à mi-hauteur β des échantillons de calcite a donc été mesurée (Tableau 9).

| | | | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Echantillon | CB1 | CB2 | CB3 | CB4 | CB5 | CB6 | CB7 | CB8 |
| β (unité 2θ) | 0,15 | 0,18 | 0,18 | 0,33 | 0,34 | 0,32 | 0,15 | 0,16 |
| Echantillon | CS1 | CS2 | CS3 | CS4 | CS5 | CS6 | CA1 | CA2 |
| β (unité 2θ) | 0,17 | 0,16 | 0,16 | 0,25 | 0,15 | 0,18 | 0,13 | 0,14 |

Tableau 9 : Largeur à mi-hauteur β du pic principal de la calcite 3,035. La valeur de β est exprimée en unité 2θ et permet de comparer la cristallinité relative des échantillons les uns par rapport aux autres

Les largeurs à mi-hauteur β ont ensuite été comparées afin de déterminer la cristallinité relative des échantillons de calcites les uns par rapport aux autres (Figure 13).

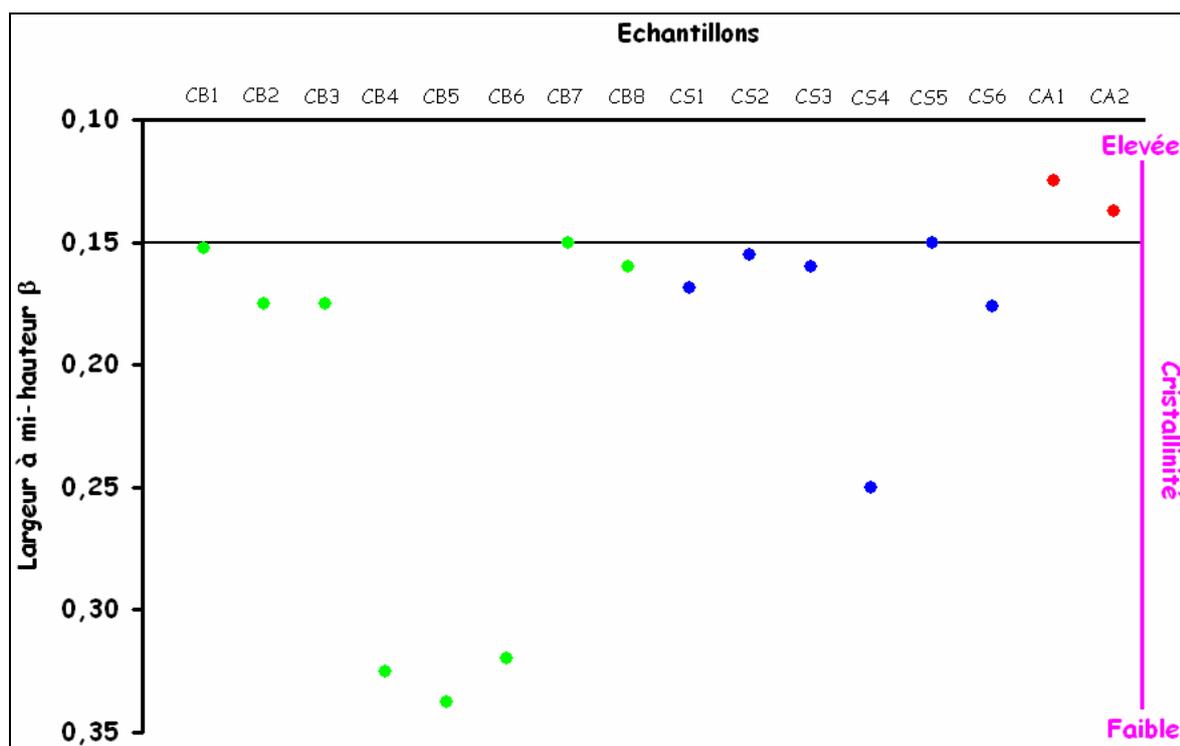


Figure 13 : Comparaison de la largeur à mi-hauteur du pic principal de la calcite 3,035 de tous les échantillons de calcite en abscisse. L'ordonnée représente la largeur à mi-hauteur. La surface des points représente la barre d'erreur sur la mesure.

La taille de cristallite des échantillons de calcite biogénique est inférieure à celle des échantillons de calcite abiotique, notamment les échantillons CB4, CB5 et CB6, dont les cristallinités sont les plus faibles. La comparaison de la largeur à mi-hauteur des échantillons permet donc de mettre en évidence la présence d'un nombre d'impuretés plus élevé dans le réseau cristallin des calcites biogéniques par rapport aux échantillons de calcite abiotiques.

Les résultats obtenus en diffractométrie de rayons X ont donc d'une part confirmé la composition minéralogique principale des échantillons (calcite), et confirmé la présence de minéraux traces réfractaires. D'autre part l'étude de la largeur à mi-hauteur du pic de plus haute intensité de chaque diffractogramme a permis également de confirmer **la présence plus importante d'impuretés dans le réseau cristallin des échantillons de calcite biogénique par rapport aux échantillons de calcite abiotique.**

3.4. Analyses de la morphologie et de la composition chimique en MEAB

Les résultats obtenus grâce aux courbes des thermogrammes TG concernant la perte de masse finale des échantillons de calcite (Figure 6) ont fournis des premières indications sur la présence supposée d'éléments mineurs dans la structure minérale de la plupart des échantillons de calcite biogénique, éléments mineurs dont la masse atomique serait inférieure à la masse molaire du calcium. L'analyse fine des diffractogrammes des échantillons indique également la présence d'impuretés (Figure 13) dans le réseau cristallin des calcites biogéniques et sédimentaires.

3.4.1. Morphologie

Grâce à l'analyse par MEAB, il est possible de visualiser des structures cristallines caractéristiques d'échantillons de calcite biogéniques (Figure 14) et d'échantillons de calcite abiotiques (Figure 15).

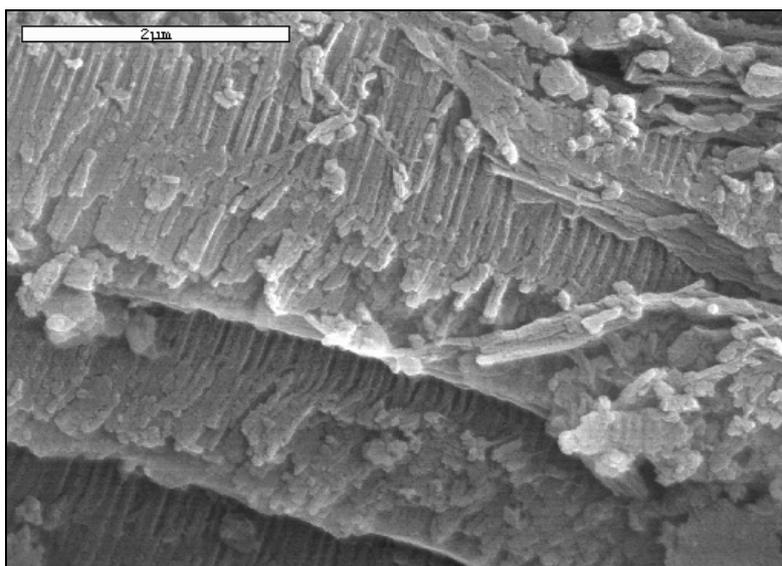


Figure 14 : Image par MEB de la surface de l'échantillon de calcite biogénique CB4. Des structures en calcite d'origine biologique en baguettes sont observables à très fort grossissement (x 22000)

Les échantillons de calcite biogéniques ont été produits par minéralisation biologiquement contrôlée. Des structures minérales organisées en forme de baguette ont été observées.

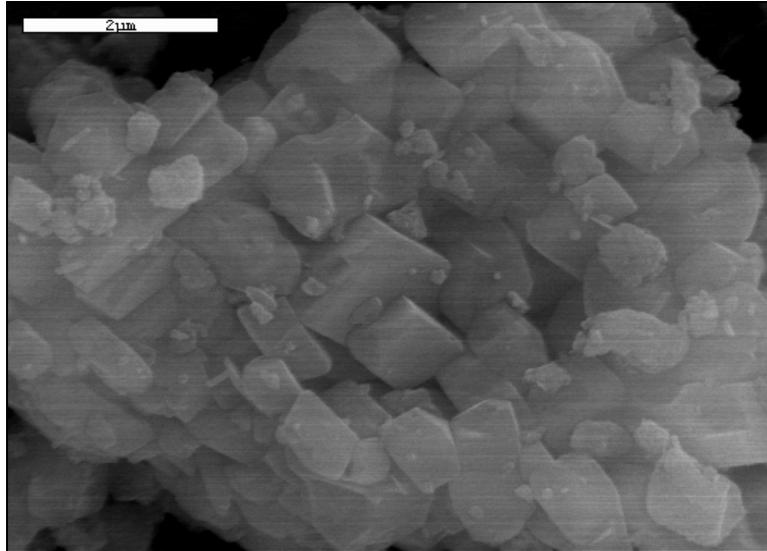


Figure 15 : Image par MEB de la surface de l'échantillon de calcite abiotique CA1. Des structures en calcite d'origine abiotique de forme rhomboédrique sont observables à très fort grossissement ($\times 16000$). Ces rhomboèdres représentent à plus grande échelle la maille élémentaire de la calcite

Les échantillons de calcite abiotiques présentent des structures cristallines régulières sous forme de rhomboèdre. Ces rhomboèdres ne sont que la répétition à plus grande échelle de la maille élémentaire des cristaux de calcite.

3.4.2. Composition chimique

La première analyse de la composition chimique des calcites a commencé par l'échantillon CA1 qui est une calcite très pure et qui donc n'est composée que de carbone, d'oxygène et de calcium (Figure 16).

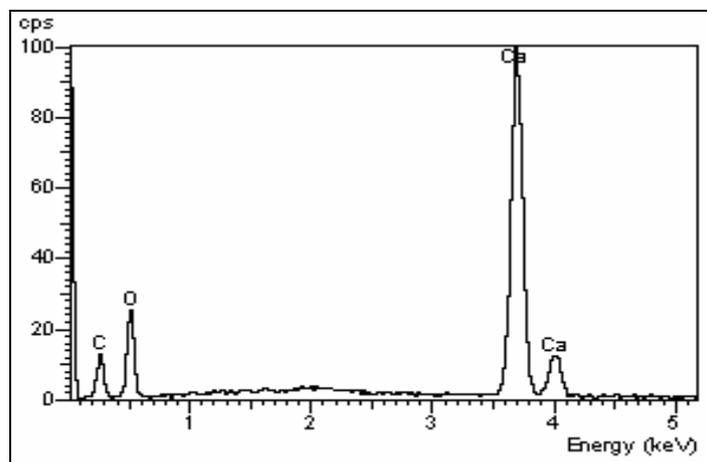


Figure 16 : Spectre d'émission d'énergie de l'échantillon CA1. Chaque raie correspond à l'émission de photons X caractéristique d'un élément chimique dont l'énergie est déterminée par l'abscisse. La hauteur des raies correspond aux nombres de photons détectés par seconde. Trois éléments chimiques sont présents dans cet échantillon : du carbone, de l'oxygène et du calcium qui correspond à la formule chimique de la calcite CaCO_3

L'échantillon de calcite abiotique CA1 est donc exclusivement composé de carbone, d'oxygène et de calcium. Suite à ces résultats d'autres échantillons ont été analysés tel que l'échantillon CB5 (Figure 17).

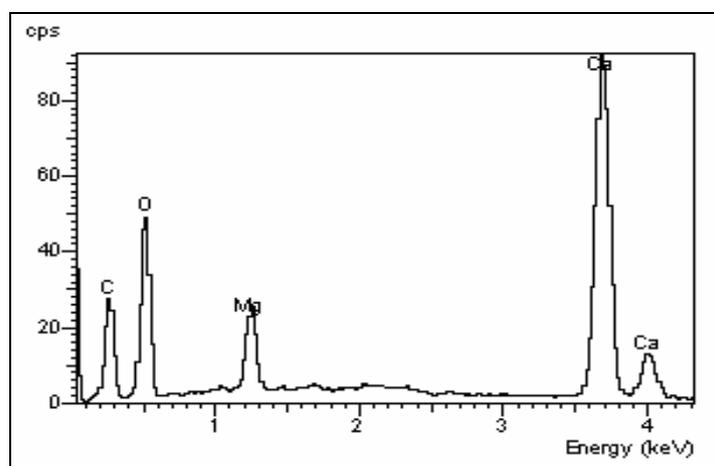


Figure 17 : Spectre d'émission d'énergie de l'échantillon CB5. Un nouvel élément chimique apparaît : le magnésium

La plupart des échantillons de calcite biogéniques et des échantillons de calcite sédimentaires sont composés de magnésium en plus du carbone, de l'oxygène et du calcium (Tableau 10).

| Echantillon | Magnésium | % massique |
|-------------|-------------|------------|
| CB1 | élevé | 15 - 20 % |
| CB2 | - | - |
| CB3 | faible | 5 - 10 % |
| CB4 | moyen | 10 - 15 % |
| CB5 | très élevé | 25 - 30 % |
| CB6 | très élevé | 25 - 30 % |
| CB7 | - | - |
| CB8 | faible | 5 - 10 % |
| CS1 | très faible | < 5 % |
| CS2 | très faible | < 5 % |
| CS3 | - | - |
| CS4 | très faible | < 5 % |
| CS5 | - | - |
| CS6 | - | - |
| CA1 | - | - |
| CA2 | - | - |

Tableau 10 : Composition massique en oxyde de magnésium des échantillons de calcite. Les analyses par MEB couplée au SED fournissent une estimation du pourcentage massique en magnésium

La présence d'éléments mineurs dont la masse atomique serait plus faible que la masse atomique du calcium est l'un des paramètres qui pourrait perturber le réseau cristallin des échantillons de calcite biogéniques. Dans les échantillons CB1, CB3, CB4, CB5, CB6, CB8, **la présence de magnésium est donc bien l'une des origines de la plus faible résistance thermique des échantillons de calcite biogéniques par rapport aux échantillons de calcite abiotiques.** Le magnésium a d'ailleurs une masse molaire de 24,305 g/mol bien inférieure à la masse molaire du calcium qui est de 40,078 g/mol. De plus son rayon atomique est plus faible que celui du calcium, ce qui déforme le réseau, augmentant l'énergie de stabilisation des échantillons de calcite biogéniques et diminuant leur résistance thermique (Figure 18). La présence plus faible de magnésium dans certains échantillons de calcite sédimentaires (CS1, CS2, CS4) est également en partie à l'origine de leur plus faible résistance thermique.

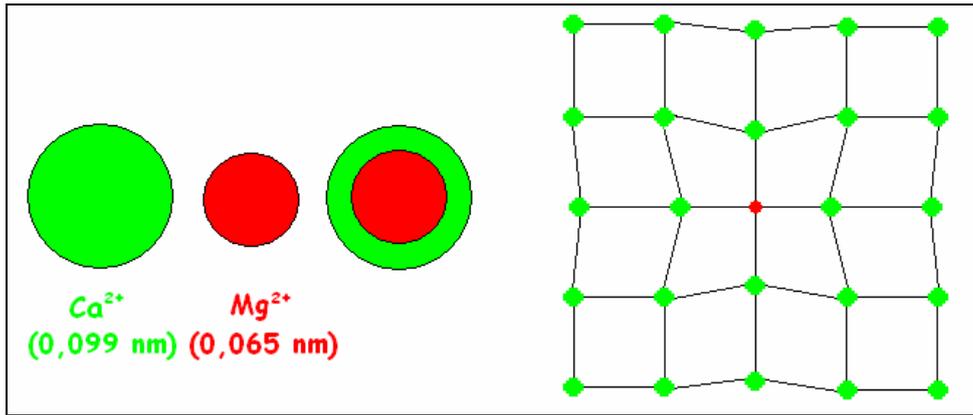


Figure 18 : Rayons ioniques des ions calcium et magnésium. Le rayon atomique du magnésium est plus faible que le rayon atomique du calcium. Cette différence de taille a pour conséquence de déformer le réseau cristallin de la calcite

Certains échantillons de calcite biogéniques CB2 et CB7, et certains échantillons de calcite sédimentaires CS3, CS5 et CS6, ne contiennent pas de magnésium dans la limite de détection du SED. En couplant ces données avec celles obtenus par diffractométrie de rayons X, il est plus probable que la plus faible résistance thermique de ces échantillons par rapport à celle des échantillons de calcite abiotiques serait due à la présence de défauts cristallins (Figure 19) en quantité plus importante dans la matrice minérale de ces échantillons.

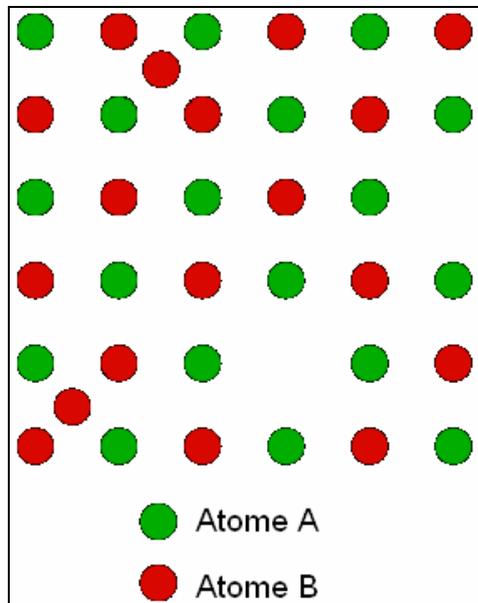


Figure 19 : Exemple de défauts ponctuels cristallins (atomes interstitielles et lacune atomique) dans le réseau cristallin des minéraux. L'exemple suivant est celui de la halite NaCl.

Pour finir, les échantillons de calcite sédimentaires sont tous initialement formés par l'accumulation et la compaction de calcite biogénique qui pourrait être composée en partie de magnésium. Or le taux très faible de magnésium, voire son absence, peut traduire des phénomènes de diagenèse, plus précisément de lessivage du magnésium par circulation de fluides. Le magnésium est alors ôté de la structure cristalline de la calcite biogénique originelle lors de sa dissolution partielle et de la cristallisation secondaire par précipitation de calcite abiotique dépourvue de magnésium.

Par conséquent la plupart les échantillons de calcite biogéniques et sédimentaires (liés à une activité biologique) contiennent du magnésium. La présence de magnésium est d'ailleurs l'une des caractéristiques des calcites biogéniques (appelées calcites magnésiennes). Cette incorporation de magnésium est due au fait que la biominéralisation de calcite est « forcée » tandis que la précipitation de calcites abiotiques s'effectuent généralement à l'équilibre thermodynamique. Lorsque du magnésium est présent lors de cette croissance cristalline forcée alors la calcite l'incorpore et devient magnésienne, ce qui est un indicateur de la présence de l'activité biologique terrestre.

4. Propriétés physico-chimiques des calcites biogéniques induites

Les méthodes d'analyses par thermogravimétrie TG et DTG et d'analyse thermique différentielle ATD ont donc permis une discrimination stricte entre des échantillons de calcite biogéniques et des échantillons de calcite abiotiques. En effet un écart de température supérieur à 20°C sépare le domaine biologique et le domaine abiotique. Ces méthodes mettent donc clairement en évidence une signature biologique.

Les analyses en diffractométrie de rayons X et en microscopie électronique analytique à balayage ont fourni des indications sur l'origine de la résistance thermique plus faible des échantillons de calcite biogéniques par rapport aux échantillons de calcite abiotiques : présence de magnésium et de défauts cristallins en nombre plus important.

4.1. Présentation des échantillons

La suite de ces travaux a donc été de valider ce protocole avec de nouveaux échantillons de calcite biogéniques produits par minéralisation biologiquement induite. En effet, tous les échantillons de calcite biogéniques précédemment étudiés avaient pour origine des minéralisations biologiquement contrôlées. Ce type d'échantillons a été sélectionné au départ car il n'y avait aucune ambiguïté sur leur origine biologique, ce qui a permis de valider ce protocole expérimental de discrimination de calcites biogéniques et de calcites abiotiques. Cependant si ces travaux sont ramenés au contexte martien, il est peu vraisemblable que de telles biominéralisations – coquilles ou carapaces – produites par minéralisation contrôlée apparue tardivement sur la Terre après l'émergence des premières formes de vie « macroscopiques », soient présentes sur Mars compte tenu de la courte période de conditions favorables ayant pu permettre l'apparition d'une forme de vie équivalente. Par contre, **il est tout à fait envisageable que des formes de vie primitives, de type procaryote, aient pu peupler Mars.**

En imaginant que ce scénario ait bien eu lieu, il est tout à fait envisageable que cette activité biologique ait pu produire des minéraux de calcite par minéralisation induite comme cela se rencontre très souvent chez les organismes procaryotes terrestres. L'étude de calcite produite par minéralisation biologiquement induite devient donc indispensable pour parfaire cette discrimination entre le domaine biologique et le domaine abiotique et ainsi l'extrapoler dans la recherche d'indices d'une activité biologique passée sur Mars.

Des calcites biologiques provenant de dépôts minéraux produits par des organismes procaryotes ont donc été réunies pour la suite de cette étude (Tableau

11). Ils se présentent sous la forme de microbialites, de stromatolites (Figure 20), de ryzolite, de bioconcrétion pédologique et de dépôt bactérien synthétisé en laboratoire.



Figure 20 : A gauche, photo d'un stromatolite (CBF3) formé autour du lac Bogoria, Kenya, dans un contexte hydrothermal. A droite, photo de stromatolites formés dans une lame d'eau peu profonde, à Coipasse, Bolivie. Source : Alain Person

La plupart de ces échantillons ont été largement étudiés et sont référencés (il n'y aura donc aucune ambiguïté sur leur origine biologique). De nouveaux échantillons de calcites abiotiques ont été rajoutés pour confirmer l'écart de température. Ils se présentent sous la forme de carbonatites, de marbres, d'oolithes et de travertins. Les carbonatites et les marbres sont formés à hautes températures (plusieurs centaines de degrés) tandis que les oolithes et les travertins sont formés à température ambiante.

| Echantillon | Description | Origine | Age | Référence |
|-------------|-----------------|---------------------------|--------|-------------------------------|
| CB9 | Microbialite | Mexique (Golf du Mexique) | Actuel | C. P. Navarro-Gonzalez, R. |
| CB10 | Stromatolite | Mexique (Cuatro Cienegas) | Actuel | C. P. Navarro-Gonzalez, R. |
| CB11 | Microbialite | Hongrie (Egerszalok) | Actuel | (Lantos and Mindszenty, 2004) |
| CB12 | Stromatolite | Bolivie (Coipassa) | Actuel | (Jones and Renaut, 1994) |
| CB13 | Stromatolite | Bolivie (Coipassa) | Actuel | (Jones and Renaut, 1994) |
| CB14 | Stromatolite | Bolivie (Coipassa) | Actuel | (Jones and Renaut, 1994) |
| CB15 | Stromatolite | Bolivie (Coipassa) | Actuel | (Jones and Renaut, 1994) |
| CB16 | Ryzolite | Mauritanie | Actuel | C. P. Person A. |
| CB17 | Dépôt bactérien | Laboratoire (IPGP) | Actuel | C. P. Dupraz S. |
| CBF1 | Stromatolite | Kenya (Kapcheweren) | 6 MA | (Jones and Renaut, 1995) |
| CBF2 | Stromatolite | Kenya (Kapcheweren) | 6 MA | (Jones and Renaut, 1995) |
| CBF3 | Stromatolite | Kenya (Lac Bogoria) | 0,1 MA | (Jones and Renaut, 1995) |
| CBF4 | Bioconcrétion | Kenya (Black Cotton) | 5 MA | (Jones and Renaut, 1995) |
| CBF5 | Microbialite | Kenya (Lac Bogoria) | 6 MA | (Jones and Renaut, 1995) |
| CBF6 | Microbialite | Hongrie | 3 MA | (Lantos and Mindszenty, 2004) |
| CBF7 | Bioconcrétion | France (Grotte d'Azé) | 2 MA | C. P. Person A. |
| CBF8 | Microbialite | Mauritanie (Tichitt) | 4 MA | C. P. Person A. |
| CA3 | Marbre | Grèce (Naxos) | - | LISA |
| CA4 | Marbre | Grèce (Samothrace) | - | LISA |
| CA5 | Marbre | Grèce (Pentellique) | - | LISA |
| CA6 | Marbre | Italie (Carrare) | - | LISA |
| CA7 | Carbonatite | Maroc (Taourit) | - | C. P. Person A. |
| CA8 | Carbonatite | Allemagne (Kaisersthal) | - | C. P. Person A. |
| CA9 | Oolithes | France (Petit Château) | - | C. P. Person A. |
| CA10 | Oolithes | France (LISA) | - | LISA |
| CA11 | Travertin | Hongrie (Sebesviz Creek) | - | (Lantos and Mindszenty, 2004) |

C. P. : Communications Personnelles

Tableau 11 : Descriptif des échantillons de calcite sélectionnés. En vert les échantillons de calcite biogéniques « CB », en rose les échantillons de calcite biogéniques fossiles « CBF », âgés de quelques millions d'années, et en rouge les échantillons de calcite abiotiques « CA ». Tous les échantillons de calcite biogéniques de cette liste sont produits par minéralisation biologiquement induite

Cette seconde lithotèque est composée de 26 échantillons de calcite, 17 échantillons de calcite biogéniques et 9 échantillons de calcite abiotiques. Les échantillons de calcite biogéniques se séparent en deux groupes : les échantillons de calcite biogéniques actuels (9 échantillons) et les échantillons de calcite biogéniques fossiles (8 échantillons). Le premier groupe d'échantillons a été choisi parmi des calcites actuelles afin d'avoir la certitude qu'il n'y a eu aucune diagenèse de ces minéraux, et donc aucune dissolution secondaire qui aurait altéré la matrice du biominéral. Par conséquent l'hypothèse sera faite que la signature biologique est parfaitement préservée. Quant au second groupe, compte tenu de l'âge des échantillons (inférieur à 6 MA), il est probable que des processus de diagenèse aient pu altérer leur composition chimique et leur matrice minérale originelle.

4.2. Comparaison de la résistance thermique par ATD

A partir des résultats obtenus avec l'analyse de la première série d'échantillons de calcite, le choix a été de se focaliser sur les données de perte de masse des échantillons obtenus par la méthode d'analyse thermique différentielle. En effet cette méthode :

- permet de discriminer sans ambiguïté le domaine biologique et le domaine abiotique
- fournit la plus grande précision sur les mesures de perte de masse des échantillons

Pour chaque échantillon, deux séries de mesures sont exploitables, correspondant à deux analyses thermiques différentielles. Dans un premier temps, toutes les valeurs expérimentales des températures d'absorption maximale d'énergie ont été compilées, puis la valeur moyenne des deux mesures effectuées sur les courbes des thermogrammes de type ATD de chaque échantillon a été calculée (Tableau 12).

| Echantillon | T _{D1} (°C) | ± (°C) | T _{D2} (°C) | ± (°C) | T _{Dm} (°C) | ± (°C) |
|-------------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|
| CB9 | 869,20 | 0,01 | 871,92 | 0,01 | 870,56 | 1,37 |
| CB10 | 874,87 | 0,01 | 877,76 | 0,01 | 876,32 | 1,46 |
| CB11 | 875,48 | 0,01 | 874,77 | 0,01 | 875,13 | 0,37 |
| CB12 | 864,87 | 0,01 | 862,63 | 0,01 | 863,75 | 1,13 |
| CB13 | 869,72 | 0,01 | 869,89 | 0,01 | 869,81 | 0,10 |
| CB14 | 856,99 | 0,01 | 855,12 | 0,01 | 856,06 | 0,95 |
| CB15 | 872,69 | 0,01 | 871,23 | 0,01 | 871,96 | 0,74 |
| CB16 | 834,08 | 0,01 | 832,78 | 0,01 | 833,43 | 0,66 |
| CB17 | 853,51 | 0,01 | 854,13 | 0,01 | 853,82 | 0,32 |
| CBF1 | 872,04 | 0,01 | 873,06 | 0,01 | 872,55 | 0,52 |
| CBF2 | 886,52 | 0,01 | 886,06 | 0,01 | 886,29 | 0,24 |
| CBF3 | 866,23 | 0,01 | 865,27 | 0,01 | 865,75 | 0,49 |
| CBF4 | 874,76 | 0,01 | 873,16 | 0,01 | 873,96 | 0,81 |
| CBF5 | 888,50 | 0,01 | 889,93 | 0,01 | 889,22 | 0,73 |
| CBF6 | 880,00 | 0,01 | 881,69 | 0,01 | 880,85 | 0,86 |
| CBF7 | 881,50 | 0,01 | 879,33 | 0,01 | 880,42 | 1,10 |
| CBF8 | 886,59 | 0,01 | 886,76 | 0,01 | 886,68 | 0,10 |
| CA3 | 905,01 | 0,01 | 904,17 | 0,01 | 904,59 | 0,43 |
| CA4 | 902,42 | 0,01 | 902,03 | 0,01 | 902,23 | 0,21 |
| CA5 | 906,12 | 0,01 | 906,28 | 0,01 | 906,20 | 0,09 |
| CA6 | 902,93 | 0,01 | 904,12 | 0,01 | 903,53 | 0,61 |
| CA7 | 923,51 | 0,01 | 922,63 | 0,01 | 923,07 | 0,45 |
| CA8 | 918,22 | 0,01 | 919,20 | 0,01 | 918,71 | 0,50 |
| CA9 | 894,97 | 0,01 | 895,21 | 0,01 | 895,09 | 0,13 |
| CA10 | 897,12 | 0,01 | 896,37 | 0,01 | 896,75 | 0,39 |
| CA11 | 898,63 | 0,01 | 896,06 | 0,01 | 897,35 | 1,30 |

Tableau 12 : Valeurs de la température T_D d'absorption maximale d'énergie des courbes des thermogrammes ATD pour chaque échantillon. La colonne moyenne correspond à la température moyenne d'absorption maximale d'énergie des deux mesures pour chaque échantillon

Toutes les valeurs moyennes des températures de l'absorption maximale de chaque échantillon ont été insérées dans un thermogramme afin de comparer leur résistance thermique (Figure 21).

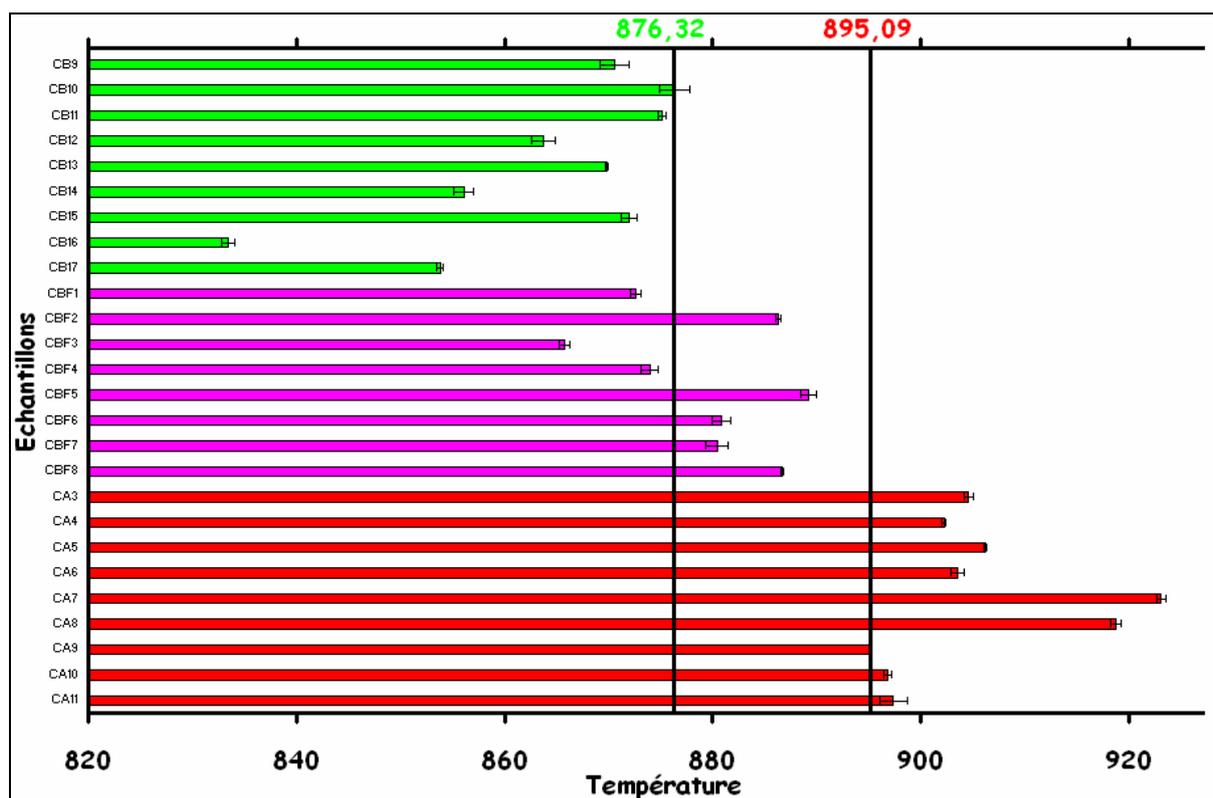


Figure 21 : Comparaison des températures de l'absorption maximale d'énergie T_D de chaque échantillon. L'ordonnée représente les échantillons. L'abscisse représente la température moyenne de l'absorption maximale d'énergie T_{Dm} atteinte par chaque échantillon. Une différence de température de $18,77 \pm 2,92$ °C sépare les échantillons de calcite biogéniques et les échantillons de calcite abiotiques. Entre les deux se trouvent la plupart des échantillons de calcite biogéniques fossiles dont la minéralogie a évolué suite à des phénomènes de diagenèse. Les températures de l'absorption maximale d'énergie délimitant le domaine biogénique à gauche et le domaine abiotique à droite sont respectivement celles des échantillons CB10 et CA9 dont les valeurs sont $876,32 \pm 1,46$ °C et $895,09 \pm 0,13$ °C

Une séparation nette apparaît entre les températures de l'absorption maximale d'énergie les échantillons de calcite biogéniques actuels et des échantillons de calcite abiotiques. Cet écart de température est de $18,77 \pm 2,92$ °C. Les températures moyennes de l'absorption maximale d'énergie pour tous les échantillons de calcite biogéniques actuels sont inférieures ou égales à $876,32 \pm 1,46$ °C et sont supérieures ou égales à $895,09 \pm 0,13$ °C pour les échantillons de calcite abiotiques. En considérant le cas pire de cet intervalle de température, l'écart de température de $15,85$ °C. Par conséquent la méthode d'analyse thermique différentielle et de comparaison des températures de l'absorption maximale d'énergie permet une discrimination stricte entre les minéraux de calcite abiotique et les minéraux de calcite biogéniques produits par minéralisation biologiquement induite.

Parmi les échantillons de calcite biogéniques actuels, un dépôt bactérien synthétisé au laboratoire de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) a

également été étudié, l'échantillon CB17. Ce dépôt est formé par la bactérie *Bacillus pasteurii* en système fermé dont la densité optique des organismes unicellulaires est de 0,05 (0,00 pour l'eau pure). Le milieu de culture se compose d'une eau artificielle de salinité 5 g/L et 0,2 % d'urée. La température de la solution est de 30 °C en agitation et est mis en contact avec de l'atmosphère terrestre à pression atmosphérique standard mais sans renouvellement. Les volumes du liquide et de l'atmosphère sont de 500 mL chacun. Ce dépôt bactérien synthétisé dans un environnement dont les paramètres sont contrôlés est la première étape d'une nouvelle série d'échantillons de calcites produits par minéralisation biologiquement induite. L'intérêt de ces échantillons réside dans le fait qu'il est possible de reproduire certains paramètres de la surface de Mars notamment une atmosphère pure en CO₂ pouvant aller jusqu'à 2 bars et de contrôler la température. Dans l'avenir de dépôts bactériens qui pourraient être des analogues de dépôts carbonatés formés par une éventuelle activité biologique martienne seront disponibles pour enrichir cette étude. A ce titre, l'étude de leur résistance thermique s'inscrit donc dans la droite ligne de la problématique concernant la recherche de vie à la surface de Mars. De plus l'échantillon CB17 a une température d'absorption maximale d'énergie de $853,82 \pm 0,32^\circ\text{C}$, soit environ 40 °C plus faible que celles des échantillons de calcite abiotique. Ce résultat très prometteur incite donc à explorer plus en profondeur cette nouvelle voie d'étude.

Les échantillons de calcites biogéniques fossiles se séparent en deux groupes :

- le premier groupe concerne les échantillons CBF1, CBF3 et CBF4. Leurs températures d'absorption maximale d'énergie sont comprises dans le domaine des échantillons de calcite biogéniques actuels. Ces échantillons n'ont certainement été que peu ou pas affectés par les phénomènes de diagenèse. Ils ont donc très certainement conservé leur composition chimique et minéralogique originelle.
- le second groupe concerne les échantillons CBF2, CBF5, CBF6, CBF7 et CBF8. Leurs températures d'absorption maximale d'énergie sont intermédiaires entre les domaines de températures des échantillons de calcite biogéniques actuels et des échantillons de calcite abiotiques. Leurs compositions minéralogiques et chimiques ont donc très certainement en partie évolué par comparaison avec les échantillons de calcites biogéniques actuels. Compte tenu de leur âge et de leur environnement, il est donc très probable que des circulations de fluides à l'intérieur de la structure rocheuse, qui ont pour origine les eaux météoriques, aient dissout une partie de la

minéralogie originelle. Ces dépôts de calcite produits par minéralisation biologiquement induite sont donc intermédiaires entre une origine biogénique et une évolution abiotique. Ces échantillons de calcite fossiles, bien qu'ayant perdu une partie de leur signature biologique, ont une température d'absorption maximale d'énergie inférieure à celle des échantillons de calcites abiotiques. L'écart est plus faible : $5,88 \pm 2,92^\circ\text{C}$, et il est ramené à $2,96^\circ\text{C}$ dans le cas pire. Cependant, les domaines des échantillons de calcite biogéniques, actuels et fossiles, et des échantillons de calcite abiotiques restent distincts.

4.3. Analyses de la morphologie, de la minéralogie et de la composition chimique

4.3.1. Morphologie

Les images de la surface des échantillons de calcite biogéniques biologiquement induit ont été analysées (Figure 22).

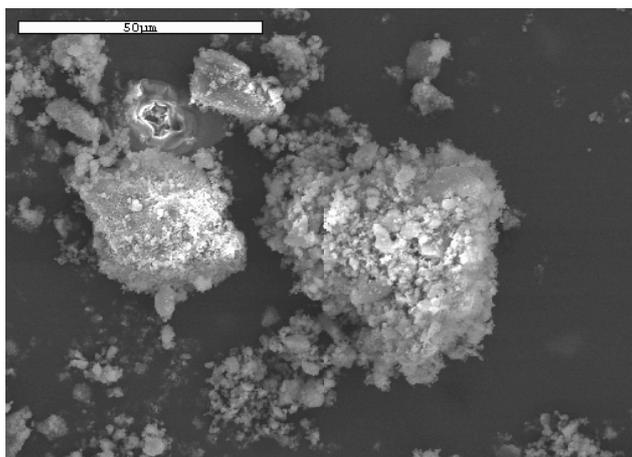


Figure 22 : Image par MEB de la surface de l'échantillon de calcite biogénique CB15. Aucune structure organisée n'est observable à fort grossissement ($\times 1000$). Il s'agit de matière colloïdale désorganisée et amorphe. Ce genre d'agglomérat est typique de la minéralisation biologiquement induite de la calcite.

Aucune structure cristalline organisée n'est observable sur les images de la surface des échantillons de calcite biogéniques formées par minéralisation biologiquement induite. Les grains de calcite se présentent sous forme de paquets amorphes. Cette matière colloïdale dont la cristallinité est très faible, est typique de la minéralisation biologiquement induite. La forme de grains peut être un indicateur de l'origine biogénique ou abiotique de cet échantillon.

4.3.2. Composition minéralogique et chimique des échantillons

Afin de confirmer les résultats de la première série d'échantillons de calcites étudiées, des analyses en diffractométrie de rayons X ont également été effectuées pour déterminer la composition minéralogique de cette nouvelle série d'échantillons, et des analyses par MEAB/SDE pour déterminer leurs compositions chimiques (Tableau 13).

| Echantillon | Minéralogie principale | Minéraux traces | Magnésium | % massique |
|-------------|------------------------|-----------------|-------------|------------|
| CB9 | Calcite | Quartz | - | - |
| CB10 | Calcite | - | très faible | ~ 1% |
| CB11 | Calcite | - | très faible | ~ 2% |
| CB12 | Calcite | - | très faible | ~ 1% |
| CB13 | Calcite | Quartz | très faible | ~ 1% |
| CB14 | Calcite | - | très faible | ~ 2% |
| CB15 | Calcite | Quartz | très faible | ~ 3% |
| CB16 | Calcite | - | faible | ~ 5% |
| CB17 | Calcite | - | - | - |
| CBF1 | Calcite | - | - | - |
| CBF2 | Calcite | - | - | - |
| CBF3 | Calcite | - | - | - |
| CBF4 | Calcite | - | faible | ~ 5% |
| CBF5 | Calcite | - | - | - |
| CBF6 | Calcite | Quartz | très faible | ~ 1% |
| CBF7 | Calcite | - | - | - |
| CBF8 | Calcite | - | - | - |
| CA3 | Calcite | - | - | - |
| CA4 | Calcite | - | - | - |
| CA5 | Calcite | - | - | - |
| CA6 | Calcite | - | - | - |
| CA7 | Calcite | Pyroxène | - | - |
| CA8 | Calcite | - | - | - |
| CA9 | Calcite | - | - | - |
| CA10 | Calcite | - | - | - |
| CA11 | Calcite | - | - | - |

Tableau 13 : Composition minéralogique et chimique des échantillons de calcite. Les échantillons contiennent peu ou pas de minéraux traces et sont très faiblement magnésiens.

Les échantillons de calcite ont une composition minéralogique très pure : seuls quelques uns présentent quelques minéraux traces, essentiellement du quartz. Leur composition chimique est également très pure. Les échantillons de calcite abiotiques ne contiennent pas de magnésium dans leur structure cristalline. Le magnésium est également assez peu présent dans la structure cristalline des échantillons biogéniques : la plupart des échantillons de calcite biogéniques actuels contiennent du magnésium, mais en proportion très faible, en dessous de 5 % en masse. Deux échantillons de calcite biogéniques fossiles, CBF4 et CBF6, contiennent du magnésium, : compte tenu des phénomènes de diagenèse, notamment de la circulation de fluides, il est fort probable que tout le magnésium originel ait été lessivé de la plupart des échantillons de calcite fossiles.

Par conséquent la présence de magnésium ne doit pas avoir une grande influence sur l'écart de température entre les échantillons de calcite biogéniques et les échantillons de calcite abiotiques. Il reste donc la faible cristallinité.

4.3.3. Cristallinité des échantillons

En comparant la largeur β du pic de plus haute intensité des échantillons de calcite biogéniques induits et des échantillons de calcite abiotiques, il existe une séparation nette entre les deux domaines (Figure 28).

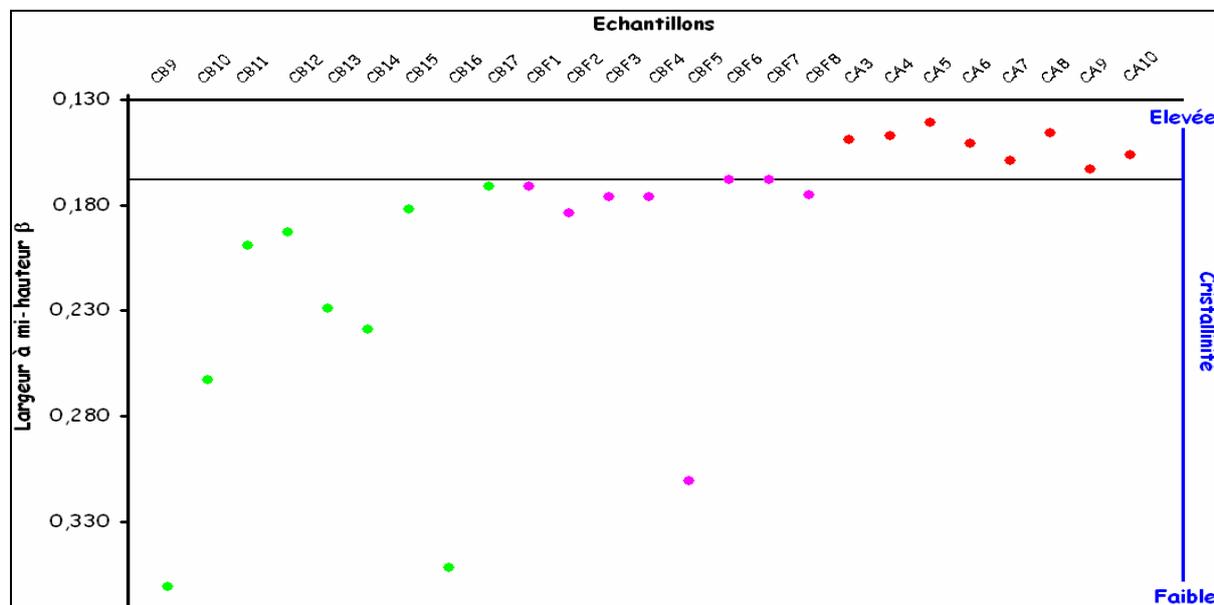


Figure 23 : Comparaison de largeur à mi hauteur β du pic de plus intensité de la calcite de chaque échantillon. L'ordonnée correspond à largeur à mi hauteur β en unité $^{\circ}2\theta$ et l'abscisse correspond aux échantillons. La surface des points correspond à la barre d'erreur sur la mesure.

Cette séparation indique que les échantillons de calcite biogéniques, actuels et fossiles, ont une largeur à mi hauteur β du pic de plus haute intensité de la calcite plus grande et donc une cristallinité plus faible par rapport aux échantillons de calcite abiotiques. Leur plus faible cristallinité est la conséquence directe d'un nombre d'impuretés plus important dans leur réseau cristallin. Ces impuretés fragilisent donc le réseau cristallin des échantillons de calcite biogéniques et diminuent leur résistance thermique.

5. Signature biologique de la calcite

Pour finir toutes les données concernant les températures d'absorption maximale d'énergie de tous les échantillons de calcite, ont été comparées afin de mettre en évidence une signature biologique non ambiguë de biominéraux en calcite (Figure 24).

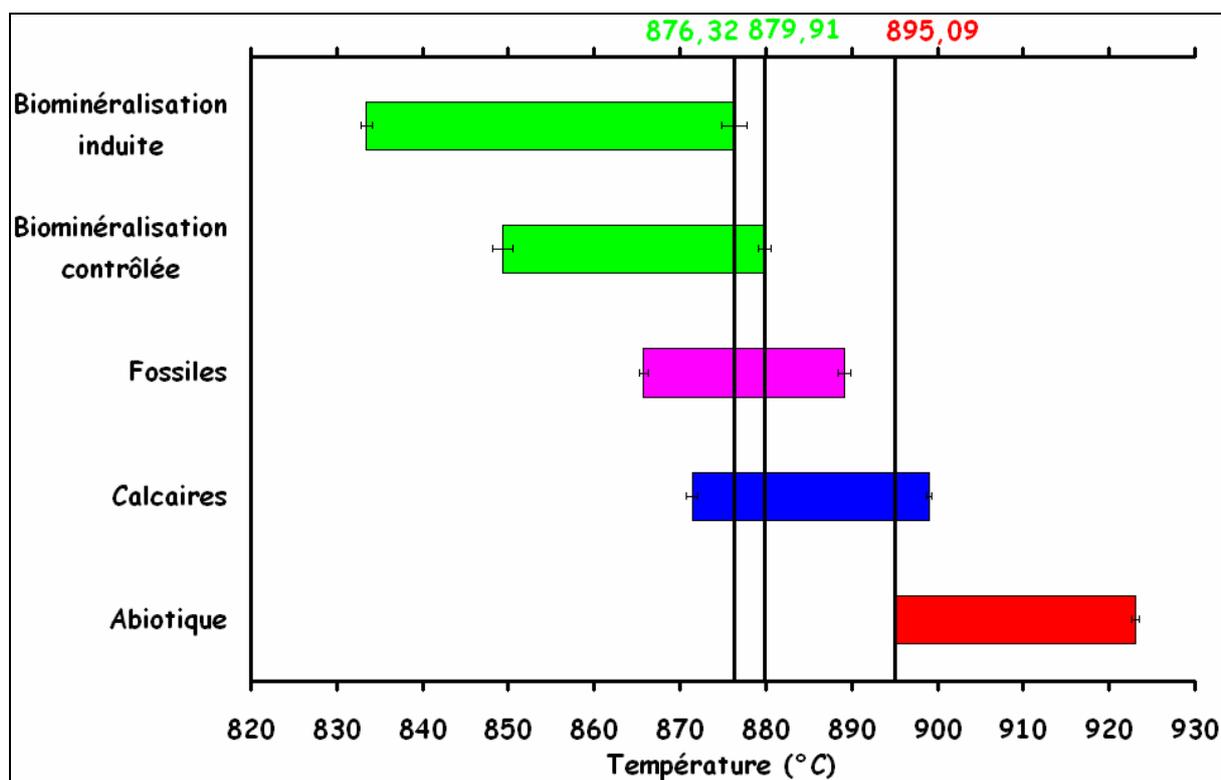


Figure 24 : Comparaison de la température d'absorption maximale d'énergie de tous les échantillons de calcite analysés. En vert, les échantillons de calcite biogéniques actuelles produites par minéralisation biologiquement induite (en haut) et par minéralisation biologiquement contrôlée (en bas). En rose, les échantillons de calcite biogéniques fossiles produites par minéralisation biologiquement induite. En bleu les échantillons de calcite sédimentaires. En rouge les échantillons de calcite abiotiques. L'écart de température entre le domaine du biologique et le domaine abiotique est de $15,18 \pm 2,92$ °C

Durant ces travaux un très large éventail d'échantillons de calcite a été étudié, en tout 42 échantillons, dont les processus de formation sont très divers. Ces échantillons se séparent en cinq groupes principaux :

- Des calcites biogéniques actuelles produites par minéralisation biologiquement induites (9 échantillons)
- Des calcites biogéniques actuelles produites par minéralisation biologiquement contrôlées (8 échantillons)

- Des calcites biogéniques fossiles âgées de quelques millions d'années, produites par minéralisation biologiquement induite (8 échantillons)
- Des calcites sédimentaires âgées de plusieurs dizaines de millions d'années, dont la matrice minérale d'origine provient très certainement de l'accumulation de calcites biogéniques produites par minéralisation contrôlée et induite (6 échantillons)
- Des calcites abiotiques dont les températures de formation varient de l'ambiante à plusieurs centaines de degré et dont les conditions de pression varient de la pression atmosphérique standard à plusieurs GPa (11 échantillons)

Compte tenu de tous ces résultats et de la grande diversité des échantillons de calcite, la preuve est faite que la méthode d'analyse thermique différentielle, reposant sur le chauffage d'un échantillon, permet une **discrimination stricte entre le domaine biologique et le domaine abiotique**. Cette méthode donne accès à une **signature biologique non ambiguë**. En effet, **l'écart de température entre les deux domaines est de $15,18 \pm 2,92$ °C** ce qui suppose dans le cas pire, un écart de $12,26$ °C, le domaine biologique n'excédant pas la température de 880 °C, et le domaine abiotique étant supérieur à 895 °C. **Cet écart s'accroît entre le domaine abiotique et le domaine des calcites produites par minéralisation induite, et il a pour valeur $18,77 \pm 2,92$ °C**, soit une valeur minimale de $15,85$ °C.

De plus, en regardant plus finement la Figure 24, la grande majorité des échantillons de calcite, âgés de plusieurs millions à plusieurs dizaines de millions d'années (dont la matrice minérale originelle est biogénique et qui ont donc pu subir des phénomènes de diagenèse, en violet sur la Figure 24), ont des températures d'absorption maximale d'énergie inférieures au domaine abiotique. L'écart de température est certes moins important ($5,88 \pm 2,92$ °C et $2,96$ °C dans le cas pire) mais suffisant pour leur attribuer une origine biologique. Plusieurs d'entre eux sont d'ailleurs situées dans le domaine biogénique ce qui laisse supposer que les phénomènes de diagenèse n'ont eu que peu ou pas d'influence, et que leur et leurs compositions minéralogiques et chimiques originelles ont vraisemblablement été conservées. Seulement deux échantillons de calcites sédimentaires, CS2 et CS5, ont perdu leur signature biologique originelle. Leurs positions dans le domaine abiotique indiquent que les phénomènes de diagenèse ont remanié leurs compositions minéralogiques et chimiques originelles.

La présence de magnésium est d'ailleurs l'une des caractéristiques des biominéraux, notamment dans les calcites biogéniques produites par minéralisation contrôlée, alors que les échantillons de calcites produites par minéralisation induite se caractérisent plutôt par un nombre beaucoup plus important de défauts dans le réseau cristallin. La présence à la fois de magnésium et de défauts cristallins a été mise en évidence et va être à l'origine de la plus faible cristallinité des échantillons de calcites biogéniques par rapport aux échantillons de calcite abiotiques.

Pour finir différents groupes d'échantillons de calcite abiotiques sont observables : la température à laquelle ils sont formés semble avoir une influence sur leur résistance thermique. En effet, qualitativement, les échantillons formés à haute température (plusieurs centaines de degrés), les carbonatites, CA7 et CA8, ont la plus grande résistance thermique (températures de dégradation thermique autour de 920 °C). Viennent ensuite les marbres et les spaths d'Islande dont la température de formation est de quelques centaines de degrés plus faible, et dont les températures de dégradation thermique sont d'environ de 905 °C, puis les oolithes et les travertins, formés à la température de l'atmosphère ambiante, dont les températures de dégradation se situent entre 895 °C et 900 °C. La résistance thermique des calcites abiotiques est donc fonction de leur température de formation. Toutefois les écarts entre les travertins et les oolithes avec les carbonatites restent mesurés (environ 25 °C), compte tenu du fait que les processus qui ont conduit à leur formation, et les températures et les pressions qui entrent en jeu divergent radicalement. Ce résultat est intéressant dans le cadre d'éventuels carbonates à la surface de Mars. En effet si des calcites abiotiques se sont formées alors, quelque soit le processus ou la température de formation, il est tout à fait envisageable de mettre en évidence leur signature abiotique tout comme celle des calcites abiotiques terrestres. La probabilité d'obtenir un faux positif en faveur d'une activité biologique martienne à partir de calcites abiotiques est donc faible.

6. Propriétés physico-chimiques des aragonites biogéniques

6.1. Présentation des échantillons

Dans le cadre de la mise en évidence de signature spécifique de biominéraux, ces travaux se sont également focalisés sur un autre minéral : l'aragonite. Il s'agit d'un carbonate de calcium, dont la formule chimique est identique à celle de la calcite. La différence entre ces deux carbonates se situe au niveau de leur structure cristalline : la calcite cristallise dans le système rhomboédrique tandis que l'aragonite cristallise dans le système orthorhombique. L'aragonite est également un minéral métastable à température ambiante qui, par des phénomènes de dissolution, se transforme en calcite. L'aragonite est un minéral très largement produit par les organismes vivants. Actuellement ce minéral est le carbonate le plus produit par l'activité biologique, devant la calcite. Une troisième lithotèque de 19 échantillons d'aragonite a été constituée (Tableau 14).

| Echantillon | Description | Origine | Age | Référence |
|-------------|-----------------|------------------------------|--------|----------------------------|
| AI1 | Microbialite | Etats-Unis (Trona Pinnacles) | Actuel | C. P. Navarro-Gonzalez, R. |
| AI2 | Dépôt bactérien | Mauritanie | Actuel | C. P. Person A. |
| AI3 | Microbialite | Sicile | Actuel | C. P. Person A. |
| AI4 | Microbialite | France | Actuel | C. P. Person A. |
| AC1 | Otolithe | Mauritanie (Occidentale) | Actuel | C. P. Person A. |
| AC2 | Nautile | Nouvelle Calédonie | Actuel | C. P. Person A. |
| AC3 | Corail | Tahiti | Actuel | C. P. Person A. |
| AC4 | Corail | Tuamotou | Actuel | C. P. Person A. |
| AC5 | Corail | La Réunion | Actuel | C. P. Person A. |
| AC6 | Corail | France | Actuel | C. P. Person A. |
| ACF1 | Gastéropode | Chili | 10 MA | C. P. Navarro-Gonzalez, R. |
| ACF2 | Brachiopode | Chili (Nord) | 10 MA | C. P. Navarro-Gonzalez, R. |
| ACF3 | Lamellibranche | France | 200 MA | C. P. Person A. |
| AA1 | Cristal | Maroc | - | * |
| AA2 | Cristal | Maroc | - | * |
| AA3 | Cristal | Tunisie | - | * |
| AA4 | Cristal | France | - | * |
| AA5 | Cristal | France | - | * |
| AA6 | Cristal | Espagne (Aragon) | - | * |

* Galerie des minéraux de l'Université Paris 6

Tableau 14 : Description des échantillons d'aragonite. En vert les échantillons d'aragonite biogéniques actuels produites par minéralisation biologiquement induite « AI », par minéralisation biologiquement contrôlée « AC ». En rose les échantillons d'aragonite biogéniques fossiles produites par minéralisation biologiquement contrôlée « ACF ». En rouge les échantillons d'aragonite abiotiques « AA »

Parmi ces échantillons, trois groupes principaux se distinguent :

- le premier groupe concerne les échantillons d'aragonite biogéniques actuels (10 échantillons). Ces échantillons ont été produits par minéralisation biologiquement contrôlée et par minéralisation biologiquement induite. Les échantillons AI ont été produits par des organismes de type procaryote (4 échantillons) et les échantillons AC par des organismes de type eucaryote (6 échantillons). Le but est donc de mettre en évidence, tout comme avec les échantillons de calcite biogéniques, une signature biologique de l'aragonite. Tous ces échantillons sont donc actuels et ont été soigneusement sélectionnés afin de garantir que leur minéralogie et leur composition chimique originelles aient bien été conservées.
- le second groupe concerne les échantillons d'aragonite biogéniques fossiles produites par des organismes de type eucaryote ACF (3 échantillons). Précédemment il a été évoqué que les phénomènes de diagenèse qui entraînent la dissolution de l'aragonite au sein d'une roche carbonatée, ou d'un fossile, efface définitivement la minéralogie originelle puisque les vides laissés par la dissolution sont remplis par la précipitation secondaire de calcite. Des échantillons d'aragonite biogéniques fossiles (âge compris entre 10 MA et 200 MA) qui ont bénéficié de conditions de préservation exceptionnelles ont dès lors été sélectionnés
- le dernier groupe concerne les échantillons d'aragonite abiotiques AA (6 échantillons). La diversité de ce genre d'échantillon est beaucoup moins large que celle des calcites abiotiques. La totalité des aragonites abiotiques se compose de cristaux hydrothermaux. Différents cristaux d'aragonite ont été collectés en jouant sur leur localisation géographique diverse.

Par conséquent l'étude des échantillons d'aragonite se révèle moins complexe. En effet deux populations d'aragonite se démarquent, celles du domaine biologique et celles du domaine abiotique. Il n'existe aucun échantillon intermédiaire entre l'aragonite biogénique et abiotique à l'échelle géologique, contrairement aux échantillons de calcite fossiles dont certains se composent du mélange entre une origine biologique et une évolution abiotique.

6.2. Comparaison de la résistance thermique par ATD-TG

6.2.1. Perte de masse par analyses TG

Afin d'obtenir des premières informations sur la pureté des échantillons, leur perte de masse finale a été relevée grâce aux courbes des thermogrammes de type TG (page 127). L'aragonite a la même formule chimique que la calcite : CaCO_3 . Par conséquent la perte de masse théorique à 1000 °C de l'aragonite est de - 43,980 %. L'aragonite se décompose en oxyde de calcium CaO sous forme solide et en dioxyde de carbone CO_2 sous forme gazeuse, qui est à l'origine de la perte de masse de l'aragonite.

Pour chaque échantillon deux séries de mesure ont été effectuées à partir desquelles la perte de masse finale moyenne des échantillons d'aragonite est calculée.

| Echantillon | Δm_1 (%) | \pm (%) | Δm_2 (%) | \pm (%) | Δm_{moyen} (%) | \pm (%) |
|-------------|------------------|-----------|------------------|-----------|-------------------------------|-----------|
| AI1 | -43,447 | 0,008 | -43,926 | 0,008 | -43,686 | 0,247 |
| AI2 | -36,254 | 0,008 | -36,002 | 0,008 | -36,128 | 0,134 |
| AI3 | -42,757 | 0,008 | -42,741 | 0,008 | -42,749 | 0,016 |
| AI4 | -37,342 | 0,008 | -37,169 | 0,008 | -37,256 | 0,095 |
| AC1 | -44,247 | 0,008 | -44,050 | 0,008 | -44,149 | 0,107 |
| AC2 | -45,271 | 0,008 | -45,435 | 0,008 | -45,353 | 0,090 |
| AC3 | -44,644 | 0,008 | -44,907 | 0,008 | -44,775 | 0,140 |
| AC4 | -44,549 | 0,008 | -44,155 | 0,008 | -44,352 | 0,205 |
| AC5 | -44,478 | 0,008 | -44,261 | 0,008 | -44,370 | 0,116 |
| AC6 | -45,073 | 0,008 | -45,452 | 0,008 | -45,263 | 0,197 |
| ACF1 | -43,731 | 0,008 | -43,878 | 0,008 | -43,804 | 0,082 |
| ACF2 | -42,984 | 0,008 | -42,966 | 0,008 | -42,975 | 0,017 |
| ACF3 | -42,860 | 0,008 | -42,293 | 0,008 | -42,577 | 0,291 |
| AA1 | -41,621 | 0,008 | -42,239 | 0,008 | -41,930 | 0,317 |
| AA2 | -41,745 | 0,008 | -41,326 | 0,008 | -41,536 | 0,217 |
| AA3 | -43,836 | 0,008 | -44,031 | 0,008 | -43,934 | 0,105 |
| AA4 | -43,644 | 0,008 | -43,768 | 0,008 | -43,706 | 0,070 |
| AA5 | -43,745 | 0,008 | -43,777 | 0,008 | -43,761 | 0,079 |
| AA6 | -43,832 | 0,008 | -43,790 | 0,008 | -43,811 | 0,074 |

Tableau 15 : Valeurs de la perte de masse finale de l'aragonite à 1000 °C de la première série (Δm_1) et de la seconde série (Δm_2) de mesure pour chaque échantillon. La valeur moyenne correspond à la moyenne des deux séries

Pour déterminer le degré de confiance de ces données, l'échantillon AA6 qui est supposé être un cristal d'aragonite très pur sera la référence. Il s'agit d'un cristal d'aragonite d'Espagne prélevé sur le site de Molina de Aragon, qui a donné son nom à ce cristal. La valeur de sa perte de masse finale (Tableau 15) est de

- 43,811 ± 0,074 %, soit un écart absolu avec la perte de masse théorique de 0,164 %. Ce faible écart indique à nouveau donc la qualité de la calibration de la microbalance analytique.

De plus la plupart des échantillons d'aragonite semblent purs en se basant sur la comparaison de la perte de masse des échantillons avec la valeur théorique (Tableau 16, Figure 25). Deux échantillons ont une perte de masse inférieure à la perte de masse théorique de l'aragonite. Il s'agit des échantillons AI2 et AI4. Il est possible que des minéraux traces réfractaires soient présents. Les analyses en diffractométrie de rayons X apporteront plus de précision sur la composition minéralogique de ces échantillons d'aragonite.

| Echantillon | AI1 | AI2 | AI3 | AI4 | AC1 | AC2 | AC3 | AC4 | AC5 | AC6 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| V | -0,289 | -7,847 | -1,226 | -6,720 | 0,173 | 1,378 | 0,800 | 0,377 | 0,395 | 1,288 |
| Echantillon | ACF1 | ACF2 | ACF3 | AA1 | AA2 | AA3 | AA4 | AA5 | AA6 | |
| V | -0,171 | -1,000 | -1,398 | -2,045 | -2,440 | -0,042 | -0,269 | -0,214 | -0,164 | |

Tableau 16 : Valeurs de l'écart à la valeur théorique V indique la différence entre la valeur théorique de la perte de masse et la valeur de la perte de masse de l'échantillon. La valeur théorique de la perte de masse de l'aragonite pure est de 43,980 %

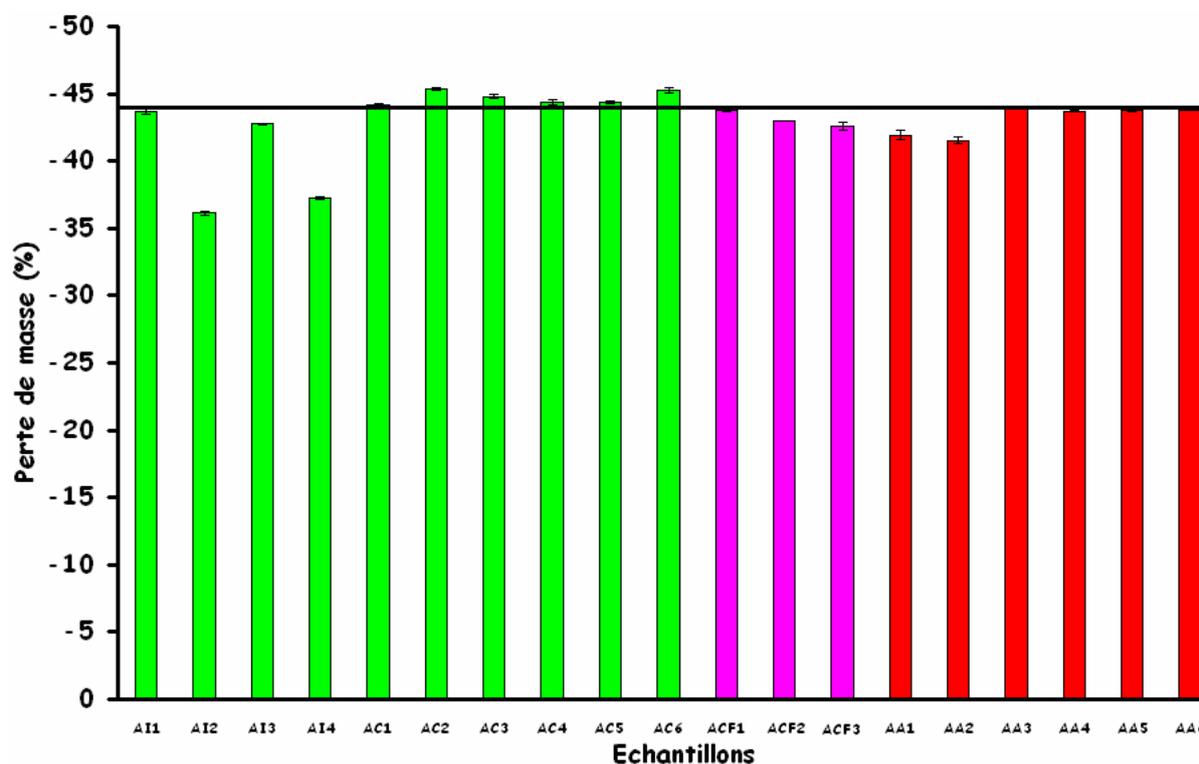


Figure 25 : Comparaison de la perte de masse moyennes des échantillons (en %) avec la perte de masse théorique de l'aragonite (trait noir horizontal)

6.2.2. Comparaison de l'absorption maximale d'énergie par ATD

Toutes les valeurs des températures d'absorption maximale d'énergie ont été relevées sur les courbes des thermogrammes de type ATD pour ces échantillons, puis la valeur moyenne des deux mesures effectuées a été calculée (Tableau 17).

| Echantillon | T _{D1} (°C) | ± (°C) | T _{D2} (°C) | ± (°C) | T _{Dm} (°C) | ± (°C) |
|-------------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|
| AI1 | 872,07 | 0,01 | 872,90 | 0,01 | 872,49 | 0,42 |
| AI2 | 869,37 | 0,01 | 871,21 | 0,01 | 870,29 | 0,93 |
| AI3 | 870,54 | 0,01 | 870,02 | 0,01 | 870,28 | 0,27 |
| AI4 | 872,03 | 0,01 | 872,41 | 0,01 | 872,22 | 0,20 |
| AC1 | 880,34 | 0,01 | 879,94 | 0,01 | 880,14 | 0,21 |
| AC2 | 878,82 | 0,01 | 879,42 | 0,01 | 879,12 | 0,31 |
| AC3 | 876,84 | 0,01 | 877,45 | 0,01 | 877,15 | 0,31 |
| AC4 | 879,98 | 0,01 | 879,92 | 0,01 | 879,95 | 0,04 |
| AC5 | 877,47 | 0,01 | 879,03 | 0,01 | 878,25 | 0,79 |
| AC6 | 869,30 | 0,01 | 870,26 | 0,01 | 869,78 | 0,49 |
| ACF1 | 875,59 | 0,01 | 874,92 | 0,01 | 875,26 | 0,35 |
| ACF2 | 882,01 | 0,01 | 883,08 | 0,01 | 882,55 | 0,55 |
| ACF3 | 869,97 | 0,01 | 870,81 | 0,01 | 870,39 | 0,43 |
| AA1 | 909,02 | 0,01 | 907,34 | 0,01 | 908,18 | 0,85 |
| AA2 | 905,63 | 0,01 | 907,03 | 0,01 | 906,33 | 0,71 |
| AA3 | 909,57 | 0,01 | 908,91 | 0,01 | 909,24 | 0,34 |
| AA4 | 904,33 | 0,01 | 903,73 | 0,01 | 904,03 | 0,31 |
| AA5 | 910,14 | 0,01 | 911,58 | 0,01 | 910,86 | 0,73 |
| AA6 | 917,41 | 0,01 | 916,67 | 0,01 | 917,04 | 0,38 |

Tableau 17 : Valeurs de la température d'absorption maximale d'énergie des deux séries de mesures pour chaque échantillons. La valeur moyenne correspond à la moyenne des valeurs des deux séries

Les valeurs moyennes des températures de l'absorption maximale de chaque échantillon ont été insérées dans un même thermogramme afin de comparer leur résistance thermique (Figure 26).

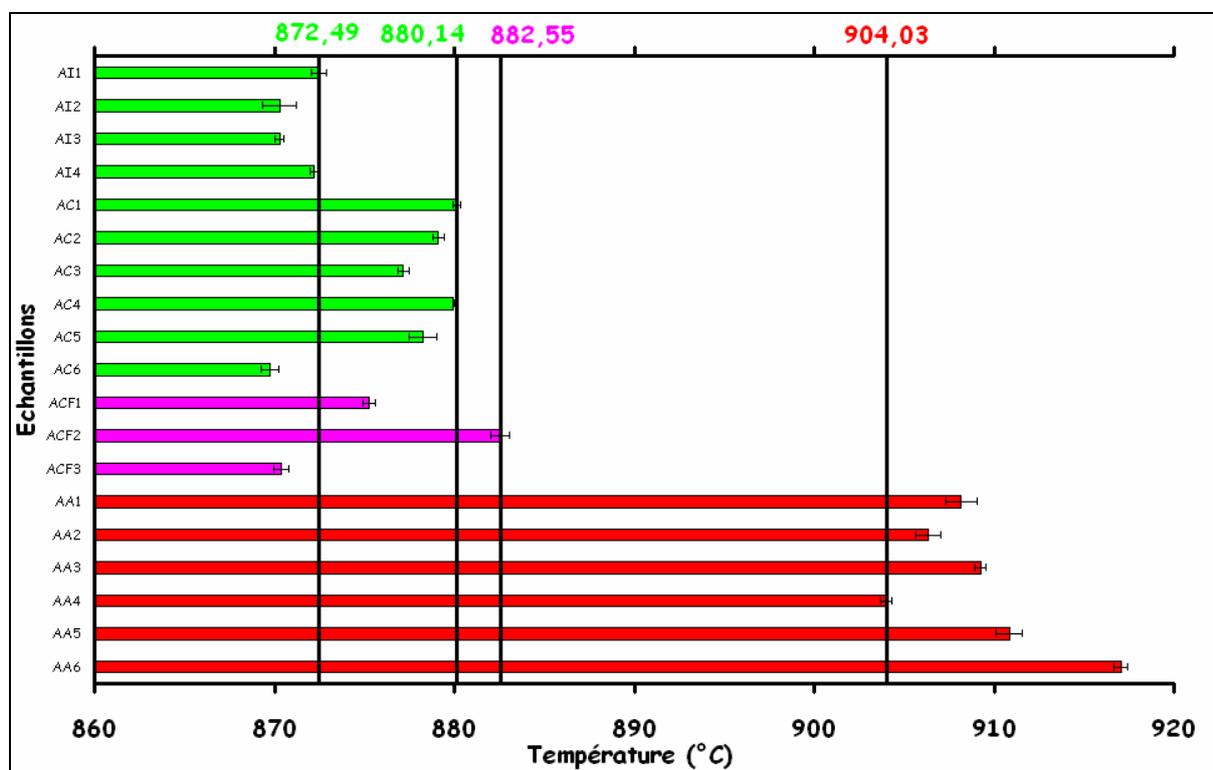


Figure 26 : Comparaison des températures de l'absorption maximale d'énergie T_D de chaque échantillon. L'ordonnée représente les échantillons. L'abscisse représente la température moyenne de l'absorption maximale d'énergie T_{Dm} atteinte par chaque échantillon. Une différence de température de $23,89 \pm 1,86$ °C sépare les échantillons d'aragonite biogéniques actuels et les échantillons d'aragonite abiotiques. Cet écart est de $21,48 \pm 1,86$ °C entre tous les échantillons d'aragonite biogéniques et les échantillons d'aragonite abiotiques. Les températures de l'absorption maximale d'énergie délimitant le domaine biogénique actuel à gauche et le domaine abiotique à droite sont respectivement celles des échantillons AC1 et AA4 dont les valeurs sont $880,14 \pm 0,21$ °C et $904,03 \pm 0,31$ °C

La comparaison des températures d'absorption maximale d'énergie met donc en évidence **une séparation nette entre les échantillons d'aragonite biogéniques actuels et les échantillons d'aragonite abiotiques. L'écart de température est de $23,89 \pm 1,86$ °C**, c'est-à-dire un écart minimum de 22,03 °C. Par conséquent la méthode d'analyse thermique différentielle s'est montrée à nouveau efficace pour discriminer sans ambiguïté des aragonites biogéniques de leurs homologues abiotiques. Cette technique donne accès à une réelle signature biologique de l'aragonite quelle que soit l'organisme qui l'a produite, procaryote ou eucaryote. Il est intéressant de noter **que cet écart est de $31,54 \pm 1,86$ °C**, soit une valeur minimale

de 29,68 °C, **entre les échantillons d'aragonite abiotiques et les échantillons d'aragonite biogéniques produites par minéralisation biologiquement induite.**

Un écart de température de $21,48 \pm 1,86$ °C sépare également les échantillons d'aragonite biogéniques fossiles et les échantillons d'aragonite abiotiques. En considérant le cas pire, la valeur de cet écart de température devient 19,62 °C. Ces échantillons d'aragonite biogéniques fossiles ont été sélectionnés pour leur état de préservation. Il semble toutefois que la petite différence, supérieure d'environ 2,5 °C, avec les échantillons d'aragonites biogéniques actuels traduit un phénomène de diagenèse, plus précisément de dissolution d'une partie de la matrice aragonitique biogénique originelle, remplacée par la précipitation secondaire de calcite abiotique. La calcite abiotique ayant une résistance thermique supérieure à 895 °C, ce petit écart est peut-être dû à un retard de la dégradation de l'échantillon de la calcite abiotique.

6.3. Détermination de la minéralogie par diffraction de rayons X

6.3.1. Composition minéralogique des échantillons

En s'appuyant sur les résultats des pertes de masse finales des échantillons d'aragonite, il semble que les échantillons, hormis AI2 et AI4, soient composés exclusivement d'aragonite. Des analyses par diffractométrie des rayons X ont toutefois été effectuées afin d'obtenir la minéralogie exacte de ces échantillons.

Le diffractogramme d'un échantillon d'aragonite pur est différent de celui d'un échantillon de calcite pure. Bien qu'ayant la même composition chimique, l'aragonite cristallise dans le système cristallin orthorhombique tandis que la calcite cristallise dans le système cristallin rhomboédrique. Cette différence de structure cristalline ne donne pas les mêmes plans atomiques sur lesquels vont être diffractés les rayons X incidents. De même les distances interréticulaires entre deux plans d'atomes vont différer. Le diffractogramme d'un échantillon d'aragonite pure se compose d'une vingtaine de pics, le pic principal correspondant à la distance interréticulaire 3,397 Å (Figure 27).

L'échantillon d'aragonite abiotique AA6 a été le premier à être analysé car il est censé être composé exclusivement d'aragonite. Le diffractogramme de cet échantillon confirme à la fois qu'il est bien exclusivement composé d'aragonite et que le diffractomètre est correctement calibré. Les résultats des analyses de la composition minéralogique des autres échantillons sont représentés dans le Tableau 18.

| Echantillon | Minéralogie principale | Minéraux traces |
|-------------|------------------------|-----------------|
| AI1 | Aragonite | - |
| AI2 | Aragonite | Quartz, Calcite |
| AI3 | Aragonite | - |
| AI4 | Aragonite | Quartz |
| AC1 | Aragonite | - |
| AC2 | Aragonite | - |
| AC3 | Aragonite | - |
| AC4 | Aragonite | - |
| AC5 | Aragonite | - |
| AC6 | Aragonite | - |
| ACF1 | Aragonite | Calcite |
| ACF2 | Aragonite | Calcite |
| ACF3 | Aragonite | Calcite |
| AA1 | Aragonite | Oxyde de fer |
| AA2 | Aragonite | Oxyde de fer |
| AA3 | Aragonite | - |
| AA4 | Aragonite | - |
| AA5 | Aragonite | - |
| AA6 | Aragonite | - |

Tableau 18 : Composition minéralogique des échantillons d'aragonite. La minéralogie principale est constituée d'aragonite. Quelques échantillons sont composés de minéraux traces tels que le quartz, la calcite et des oxydes de fer

Les échantillons d'aragonite sont donc dans la grande majorité exclusivement composés d'aragonite. Toutefois plusieurs groupes se démarquent :

- un premier groupe, composé des échantillons AI2 et AI4. En plus de l'aragonite, le quartz est présent. Ce dernier est très certainement à l'origine de perte de masse plus faible de ces échantillons par rapport à la perte de masse théorique de l'aragonite, le quartz étant réfractaire. L'échantillon AI2 contient également, en traces infimes, de la calcite. Il s'agit très certainement de calcite biogénique, compte tenu de sa température d'absorption maximale d'énergie

- un second groupe, composé des trois échantillons d'aragonite biogéniques fossiles. Ces trois échantillons contiennent des traces de calcite. Compte tenu de leur âge et de leur résistance thermique, cette calcite est très certainement abiotique, formée suite à des phénomènes de diagenèse, notamment de dissolution et de précipitation secondaire. La présence mineure de calcite dans ces échantillons est malgré tout l'indicateur de leur excellent état de conservation
- le dernier groupe concerne deux échantillons d'aragonite abiotiques : AA1 et AA2. Ils contiennent des oxydes de fer dont la nature exacte n'a pu être établie. Toutefois leur présence pourrait être à l'origine de la perte de masse légèrement plus faible de ces échantillons par rapport à la perte de masse théorique de l'aragonite car ces minéraux sont réfractaires.

6.3.2. Cristallinité des échantillons

À la vue des résultats de la comparaison des données des températures d'absorption maximale de l'énergie, l'origine de la plus faible résistance thermique des échantillons d'aragonites biogéniques actuels et fossiles, par rapport aux échantillons d'aragonite abiotiques constitue l'étape suivante. L'hypothèse de départ est la même : la plus grande vitesse de croissance des cristaux d'aragonite biogéniques par rapport aux cristaux d'aragonite abiotiques va induire dans leur réseau cristallin un plus grand nombre d'impuretés : présence d'éléments mineurs et de défauts cristallins. En étudiant la cristallinité des échantillons d'aragonite, c'est-à-dire en comparant les largeurs à mi-hauteur β du pic de plus grande intensité de l'aragonite, le pic 3,397 (Brindley and Brown, 1980; Bish and Post, 1989) (Tableau 19), les échantillons d'aragonite présentant le plus d'impuretés dans leur réseau cristallin peuvent être déterminés.

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Echantillon | AI1 | AI2 | AI3 | AI4 | AC1 | AC2 | AC3 | AC4 | AC5 | AC6 |
| β (unité 2 θ) | 0,146 | 0,163 | 0,173 | 0,176 | 0,150 | 0,161 | 0,153 | 0,151 | 0,152 | 0,161 |
| Echantillon | ACF1 | ACF2 | ACF3 | AA1 | AA2 | AA3 | AA4 | AA5 | AA6 | |
| β (unité 2 θ) | 0,188 | 0,164 | 0,149 | 0,125 | 0,126 | 0,131 | 0,135 | 0,139 | 0,138 | |

Tableau 19 : Largeur à mi-hauteur β du pic de plus grande intensité de l'aragonite, le pic 3,397, pour chaque échantillon

En première observation, il semble que les valeurs de la largeur à mi-hauteur β des échantillons d'aragonite biogéniques actuels et fossiles soient à peu près du même ordre de grandeur. Toutefois en comparant les largeurs β du pic de plus grande intensité des échantillons d'aragonite biogéniques et des échantillons

d'aragonite abiotiques, il existe une séparation nette entre les deux domaines (Figure 28).

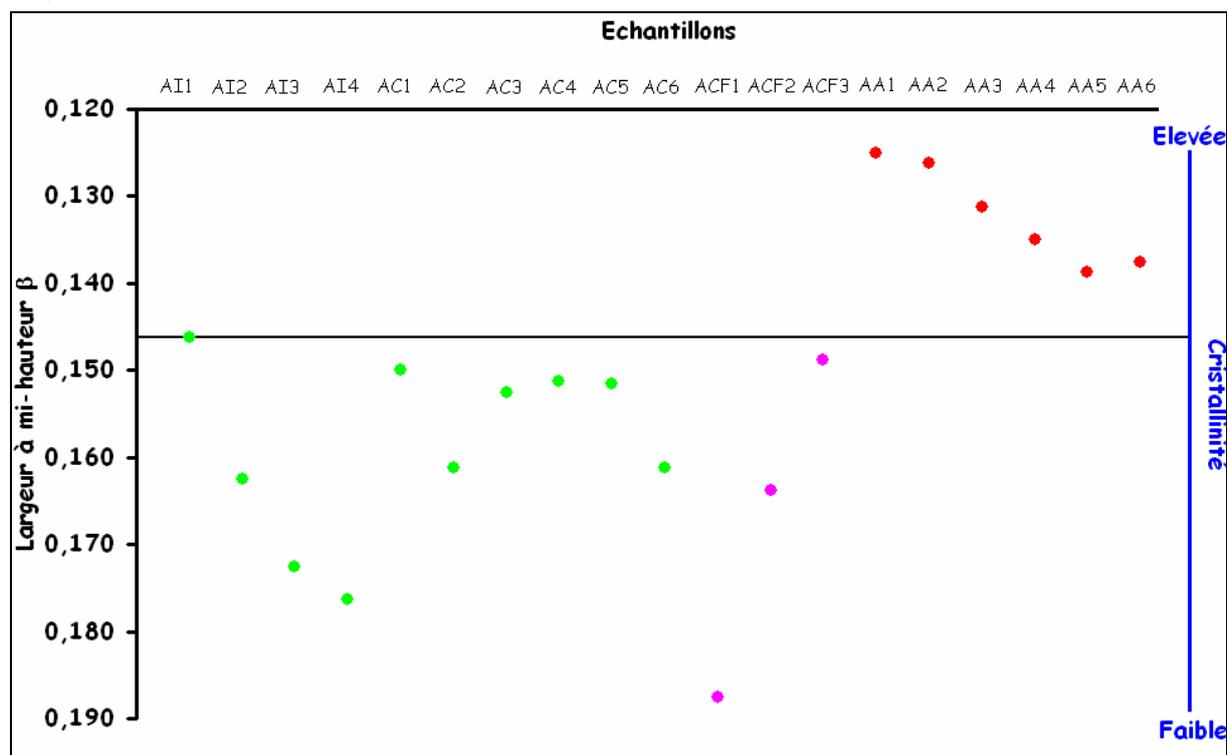


Figure 28 : Comparaison des largeurs à mi hauteur β du pic de plus grande intensité de l'aragonite des différents échantillons. L'ordonnée correspond à la largeur à mi hauteur β en unité 2θ , et l'abscisse correspond aux échantillons. La surface des points correspond à la barre d'erreur sur la mesure.

Cette séparation indique que **les échantillons d'aragonite biogéniques**, actuels et fossiles, ont une plus grande largeur à mi hauteur β du pic de plus grande intensité, et donc **une cristallinité plus faible par rapport aux échantillons d'aragonite abiotiques**. Leur plus faible cristallinité est la conséquence directe d'un nombre d'impuretés plus important dans leur réseau cristallin. Ces impuretés fragilisent donc le réseau cristallin des échantillons d'aragonite biogénique et diminuent leur résistance thermique.

6.4. Analyses de la morphologie et de la composition chimique par MEAB

6.4.1. Morphologie

Les images en pseudo trois dimensions de la surface des échantillons se séparent en trois groupes principaux :

- le premier groupe concerne les images de la surface des échantillons qui ne présentent aucune structure cristalline visible (Figure 29). Ces images sont celles des échantillons d'aragonite produites par minéralisation biologiquement induite, A11, A12, A13 et A14.

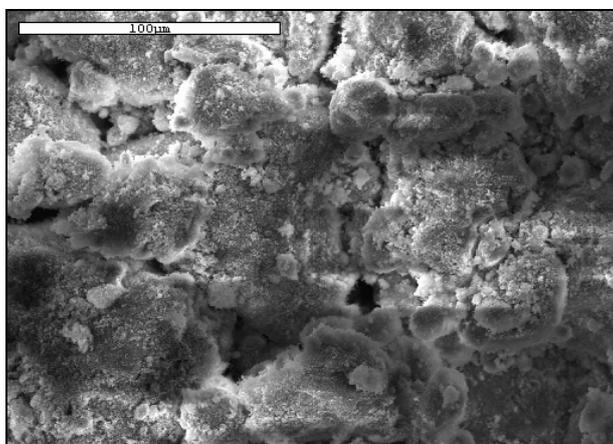


Figure 29 : Image par MEB de la surface de l'échantillon d'aragonite biogénique A12. Aucune structure organisée n'est observable à fort grossissement (x 550)

- le second groupe concerne les images de la surface des échantillons qui présentent essentiellement des structures en « aiguilles » (Figure 30) qui sont caractéristiques de la croissance des cristaux d'aragonite par minéralisation biologiquement contrôlée. Ces structures cristallines répondent à des exigences métaboliques à l'échelle macroscopique. Elles sont présentes dans la plupart des échantillons d'aragonite biogéniques, actuels et fossiles, produites par des organismes de type procaryote.

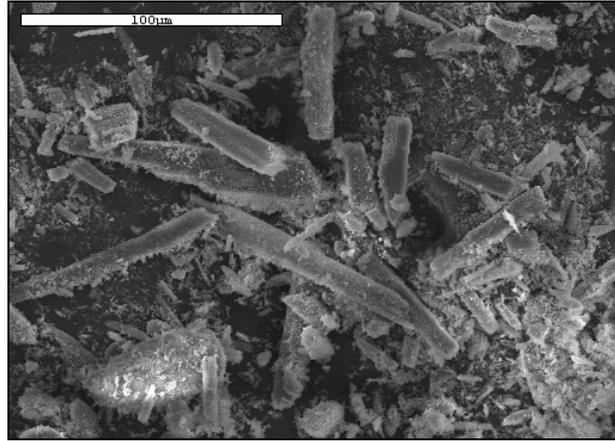


Figure 30 : Image par MEB de la surface de l'échantillon d'aragonite biogénique ACF1. Des structures cristallines en formes « d'aiguilles » sont observables à fort grossissement ($\times 550$) et sont caractéristiques de la croissance de l'aragonite par minéralisation biologiquement contrôlée par des organismes de type eucaryotes. Ces structures organisées répondent à un besoin métabolique à l'échelle macroscopique

- Le troisième groupe concerne les images de la surface des échantillons d'aragonite abiotiques. Des structures en forme orthorhombique (Figure 31) sont observables. Ces formes représentent à plus grande échelle la maille élémentaire de l'aragonite.

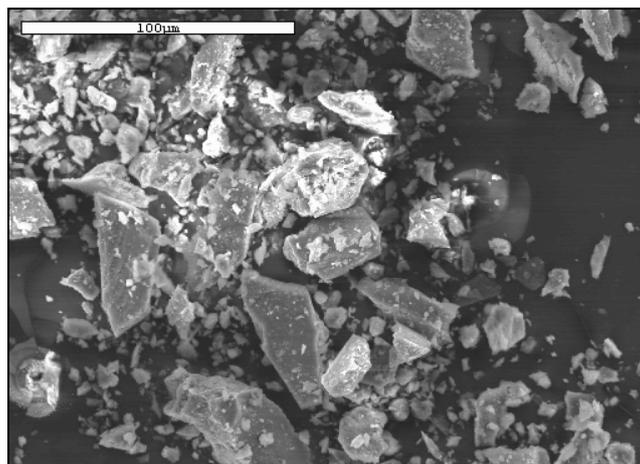


Figure 31 : Image par MEB de la surface de l'échantillon d'aragonite AA6. Des structures en aragonite d'origine abiotique de forme orthorhombique sont observables à fort grossissement ($\times 550$). Ces structures représentent à plus grande échelle la maille élémentaire de la calcite

6.4.2. Composition chimique

La plus faible résistance thermique des échantillons d'aragonite biogéniques par rapport aux échantillons d'aragonite abiotiques pourrait être due à la présence d'éléments mineurs dans leur structure cristalline. Dans le cas de l'aragonite, la substitution la plus courante, dans les cristaux biogéniques, est celle des atomes de calcium par des atomes de strontium. Cette différence par rapport à la calcite est due aux réseaux cristallins dans lesquels croissent ces minéraux. Le strontium s'insère plus facilement dans la matrice minérale de l'aragonite. Cette substitution n'est pas sans conséquence car le rayon ionique du strontium, 0,113 nm, est plus grand que celui du calcium, 0,099 nm. Le réseau cristallin va donc être déformé, la cristallinité diminue, l'entropie augmente et donc la résistance thermique du cristal diminue.

Les résultats de la composition chimique des échantillons indiquent que deux échantillons d'aragonite biogéniques, A12 et A14, contiennent du strontium (Figure 32). Il s'agit d'ailleurs de deux échantillons d'aragonite biogéniques produites par minéralisation biologiquement induite. Les autres ne contiennent aucune trace d'éléments mineurs. Ils sont composés de carbone, d'oxygène et de calcium. A partir de ces données et des valeurs de leur largeur à mi-hauteur, la plus faible résistance des échantillons d'aragonite biogéniques par rapport aux échantillons d'aragonite abiotiques est essentiellement la conséquence de la présence d'un nombre plus important de défauts cristallins dans leur matrice minérale. Dans les deux seuls cas d'échantillons d'aragonite biogéniques qui contiennent du strontium, la présence de cet élément comme perturbateur de leur réseau cristallin peut être invoquée.

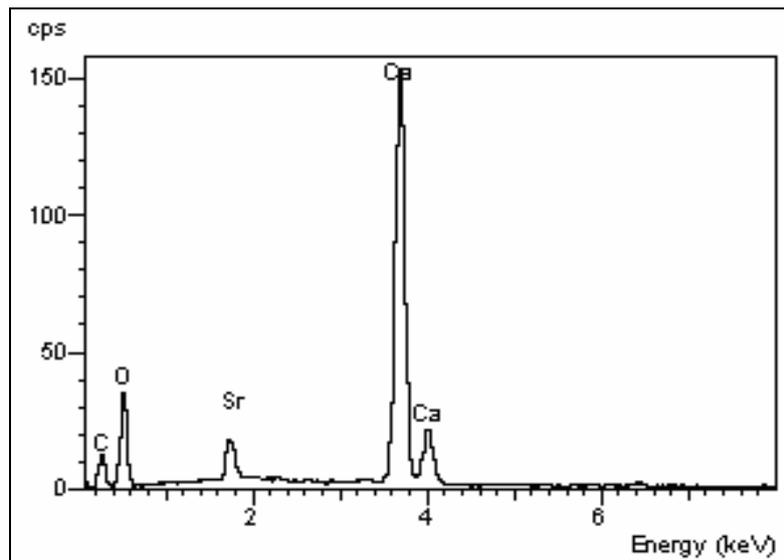


Figure 32 : Spectre d'émission d'énergie de l'échantillon A12. Quatre éléments chimiques apparaissent : le carbone, l'oxygène, le calcium et le strontium. Ce dernier substitue une partie des atomes de calcium dans le réseau cristallin de l'aragonite

Tout comme la calcite magnésienne, l'incorporation de strontium indique une précipitation d'aragonite « forcée » due à l'activité biologique. La croissance des aragonites abiotiques s'effectue généralement à l'équilibre thermodynamique donc leur réseau n'incorpore pas de strontium.

7. Signature biologique des carbonates de calcium

Les températures d'absorption maximale d'énergie des échantillons de calcite et d'aragonite biogéniques, dont la matrice minérale a été préservée, sont respectivement inférieures à $879,91 \pm 0,72$ °C et $880,14 \pm 0,21$ °C, tandis que ces températures pour les échantillons de calcite et d'aragonite abiotiques sont respectivement supérieures à $895,09 \pm 0,13$ °C et $904,03 \pm 0,31$ °C. En première approche ces données donnent accès, non pas à une signature biologique de la calcite d'un côté et à une signature de l'aragonite de l'autre, mais à une signature biologique globale des carbonates de calcium. Cette signature englobe les deux principaux carbonates de calcium présents à la surface de la Terre et produits par l'activité biologique par les deux seuls processus de biominéralisation (contrôlée et induite) connus. Cette signature englobe également à la fois les organismes de type procaryote et de type eucaryote. Par conséquent les résultats des températures d'absorption maximale d'énergie de tous les échantillons de calcite et d'aragonite ont été comparés ce qui correspond à une population de 61 échantillons. Dans le détail il y a donc :

- 13 échantillons de carbonates de calcium actuels, produits par des organismes de type procaryote par minéralisation biologiquement induite
- 14 échantillons de carbonates de calcium actuels, produits par des organismes de type eucaryote par minéralisation contrôlée
- 11 échantillons de carbonates de calcium fossiles, produits par des organismes de type eucaryote ou procaryote par minéralisation biologiquement induite ou contrôlée
- 6 échantillons de carbonates de calcium, issus de calcaire sédimentaire, dont certains ont subi des phénomènes de diagenèse
- 17 échantillons de carbonates de calcium abiotiques, qui se sont formés par des processus purement chimiques

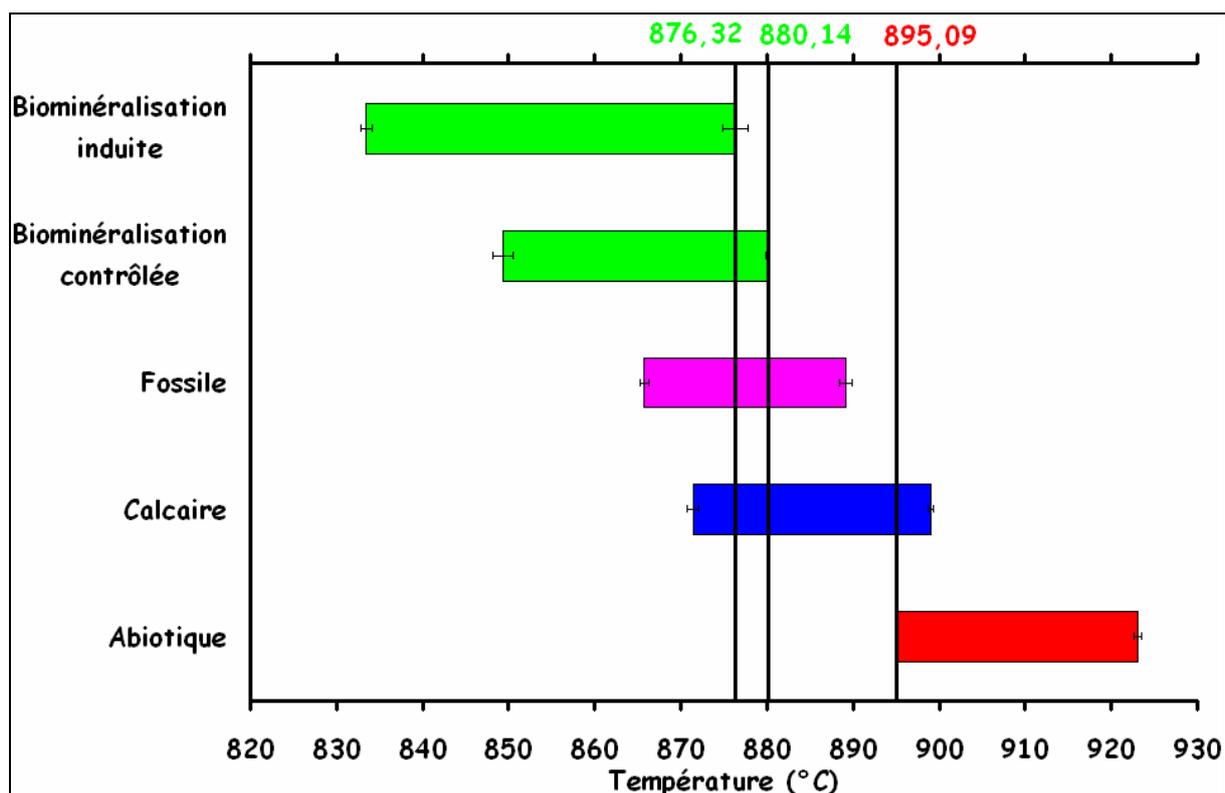


Figure 33 : Comparaison de la température d'absorption maximale d'énergie de tous les échantillons de carbonate de calcium analysés. En vert, les échantillons de carbonate calcium biogéniques actuels produits par minéralisation biologiquement induite (en haut) et par minéralisation biologiquement contrôlée (en bas). En rose, les échantillons de carbonate de calcium biogéniques fossiles produits par minéralisation biologiquement induite. En bleu les échantillons de carbonate de calcium sédimentaires. En rouge, les échantillons de carbonate de calcium abiotiques. L'écart de température entre le domaine biologique et le domaine abiotique est de $14,95 \pm 2,92$ °C. Cet écart est de $18,78 \pm 2,92$ °C entre les échantillons de carbonate de calcium actuels produits par minéralisation biologiquement induite et les échantillons de carbonate de calcium abiotiques

L'écart de température entre le domaine biologique et le domaine abiotique est de $14,95 \pm 2,92$ °C, soit une valeur minimale de 12,03 °C. Cet écart est également de $18,78 \pm 2,92$ °C, soit une valeur minimale de 15,86 °C, entre les carbonates de calcium biogéniques produits par minéralisation biologiquement induite et d'intérêt martien, et les carbonates de calcium abiotiques.

8. Applications à Mars

Par conséquent, les analyses en TG-ATD, et tout particulièrement les analyses ATD de la température d'absorption maximale d'énergie, donnent accès à une signature biologique non ambiguë. Les impuretés (défauts cristallins, présence d'éléments mineurs tels que le magnésium et plus rarement le strontium) sont présentes en nombre plus important dans les biominéraux de carbonate de calcium ont une influence majeure sur la cristallinité des échantillons, sur leur entropie et donc sur leur résistance thermique. Celle-ci est systématiquement plus faible, comparée à celle des carbonates de calcium abiotiques. L'écart de température est donc supérieur à 12 °C entre le domaine biologique et le domaine abiotique, et est supérieur à 15 °C entre le domaine biologique dominé par la minéralisation biologiquement induite et ce même domaine abiotique. L'application de cette méthode pourrait dès lors se révéler pertinente dans le cadre de la recherche d'indices de vie sur Mars pour les raisons suivantes :

1/ En se basant sur les conditions environnementales passées supposées de la surface de Mars, l'hypothèse a été faite que si une forme de vie ait pu émerger, ce fut une forme de vie primitive de type procaryote. Or les carbonates de calcium sont parmi les minéraux les plus abondamment formés par les organismes procaryotes terrestres. De plus cette production est généralement le produit d'une minéralisation biologiquement induite. Par conséquent l'écart de température supérieur à 15 °C, pourrait se révéler comme un très bon indicateur de la présence d'une activité biologique de type procaryote sur Mars

2/ Certains fossiles de carbonate de calcium ont vu leur signature biologique originelle évoluer. Toutefois l'évolution de cette signature reste mesurée et indique une résistance thermique comparable à celle d'échantillons biogéniques ou intermédiaire entre le domaine biologique et le domaine abiotique. Par conséquent les biominéraux terrestres de carbonate de calcium ont la capacité d'être relativement bien préservés sur des échelles de temps géologique de plusieurs millions d'années. Ce résultat est d'une importance capitale dans le cadre de la recherche de traces d'activité biologique sur Mars. En effet si de telles concrétions bactériennes ont pu conserver leur état d'origine sur plusieurs millions d'années, dans un environnement terrestre favorisant les phénomènes de diagenèse, il est tout à fait envisageable que de telles structures soient également conservées sur Mars. Deux processus majeurs pourraient être à l'origine de phénomènes de diagenèse :

- les circulations de fluide. Toutefois le climat actuel de la surface de Mars est aride et froid, ce qui n'est pas favorable à la diagenèse. Bien qu'il soit possible que des circulations de fluides aient pu avoir lieu durant les 700 premiers millions d'années de son histoire, la perte de l'eau liquide, il y a plus de 3 milliards d'années a peut-être diminué considérablement ces circulations jusqu'à aujourd'hui. Depuis, la surface de Mars semble figée, et bien que certaines observations pourrait indiquer la présence épisodique d'écoulement d'eau liquide en surface encore actuellement (Dickson et al., 2007), ce qui reste controversé (McEwen et al., 2007), il est envisageable de considérer que ces phénomènes de diagenèse n'aient peu ou pas eu lieu sur Mars depuis plusieurs milliards d'années
- les impacts d'objets de milieu interplanétaire. Ces impacts pourraient entraîner un métamorphisme d'enfouissement ou de choc à l'origine de la perte de la signature biologique d'éventuels dépôts carbonatés produits par une activité biologique. Cependant cette méthode permet de mettre en évidence une signature biologique. Par conséquent, si cette signature disparaît par diagenèse, un faux négatif se formerait, autrement dit, un échantillon anciennement biologique considéré comme abiotique. De plus la présence de dépôts sédimentaires de sulfates et d'argiles à la surface de Mars, notamment au fond de cratères d'impact indique que certaines structures géologiques ont été préservées depuis plusieurs milliards d'années ce qui est encourageant pour l'éventuelle préservation de dépôts carbonatés

Par conséquent, des biominéralisations en carbonates pourraient avoir conservé leur signature biologique originelle peut-être même plus aisément que sur la Terre

4/ Plusieurs échantillons n'avaient pas une composition minéralogique pure. Certains minéraux traces, tels que le quartz, sont présents. Toutefois ces minéraux traces n'avaient pas d'influence majeure sur la résistance thermique des échantillons de carbonate. Si cette technique d'analyse est un jour exploitée dans le cadre d'une exploration in situ de la surface de Mars, il est peu probable que les échantillons prélevés aient une composition minéralogique pure. Par conséquent, même en présence de minéraux traces, l'analyse ATD pourrait mettre en évidence une éventuelle signature biologique.

5/ La possibilité d'exploiter la technique d'analyses ATD dans le cadre d'une mission d'exploration in situ sur Mars était l'une des contraintes qui ont dicté le choix

de cette méthode discriminatoire entre les biominéraux et leurs homologues abiotiques. Ont été évoqués

- le système de pyrolyse couplé à l'instrument GCMS embarqué à bord des atterrisseurs Viking (Biemann et al., 1976; Biemann et al., 1977) pourrait s'avérer utile pour déterminer une signature biologique de carbonates. Grâce à cet instrument les informations des gaz émis par les carbonates de calcium pourraient être exploitées lors de leur décomposition, notamment les gaz de structure (CO_2). En effet la perte de masse des échantillons de carbonate est fonction de la production de CO_2 (voir p. 127). Par conséquent, suivre l'évolution de cette production donne accès à la perte de masse. De plus une analyse par GCMS pourrait fournir d'autres informations complémentaires en plus de la perte de masse : la détection éventuelle de composés organiques (la présence de biominéraux est souvent compatible avec la présence de matière organique d'origine biologique) et une analyse isotopique du carbone qui pourrait également apporter des renseignements sur l'origine biologique d'un échantillon (le carbone contenu dans la calcite est totalement transféré dans le CO_2 , voir p. 127). L'analyse de composés organiques présents dans les carbonates de calcium, notamment la dolomite, a déjà été proposée dans le cadre de la recherche d'indices d'une activité biologique martienne (Botta et al., 2007). Un instrument GCMS sera d'ailleurs à bord du prochain rover martien d'exploration in situ, (l'expérience SAM, Sample Analysis at Mars à bord du rover Mars Science Laboratory, MSL 2009), et pourrait fournir des informations sur cette éventuelle signature biologique (Cabane et al., 2004).
- l'autre option serait d'utiliser les informations fournies directement par les analyses ATD. L'atterrisseur Mars Polar Lander qui devait se poser à la surface de Mars en 1999 avait à son bord un instrument, le TEGA (Figure 34) (Thermal Evolved Gas Analyser), capable d'analyser les gaz émis lors de la décomposition d'un minéral, en utilisant un Evolved Gas Analyser, et surtout capable de caractériser ce minéral à partir de ses transitions de phase en fonction de la température grâce à un Differential Scanning Calorimetry (Boynton et al., 1998; Boynton et al., 1999), autrement dit des analyses ATD. La température de chauffage des échantillons devait atteindre 900 °C. Cependant la sonde fut perdue lors de son atterrissage. La prochaine mission d'exploration robotique de la surface de Mars sera effectuée par l'atterrisseur Phoenix Lander 2007 qui se posera sur Mars en 2008. Cet atterrisseur et les instruments qu'il embarque, sont une version améliorée de la mission Mars Polar Lander (Cette mission a d'ailleurs été appelée Phoenix car elle est

censée renaître des cendres de la mission Mars Polar Lander perdue). Par conséquent, parmi les instruments embarqués, il y a une version améliorée du TEGA qui aura pour objectif de caractériser les minéraux présents sur le site d'atterrissage de la sonde à partir de leurs transitions de phase (Boynton and Ming, 2006). Les échantillons seront notamment chauffés jusqu'à une température de 1000 °C selon une rampe de température comprise entre 5 et 20 °C par minute. Les données en provenance de cet instrument se révéleront d'une grande importance pour cette étude.

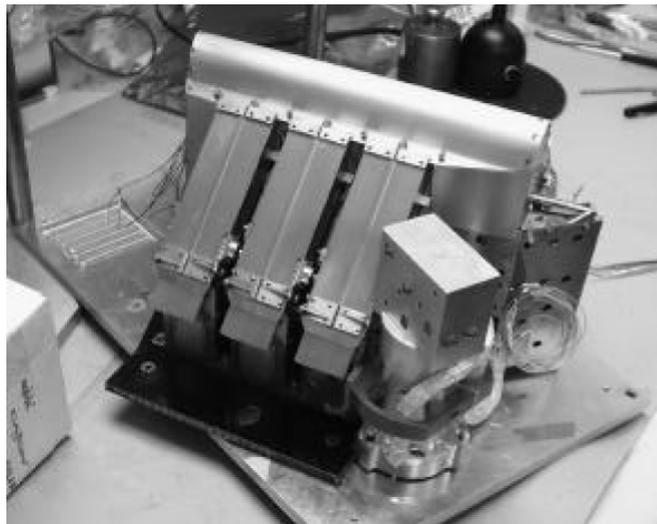


Figure 34 : Photo de l'instrument TEGA embarqué à bord de la sonde Mars Polar Lander. Source : (Boynton et al., 1999)

Par conséquent les analyses ATD remplissent parfaitement les conditions nécessaires à la recherche d'indices d'une activité biologique à la surface de Mars : mise en évidence d'un signature biologique non ambiguë des biominéraux de carbonate de calcium et exploitable dans le cadre d'une mission d'exploration in situ sur Mars.

9. Bibliographie

- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., III, Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M., Flory, D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R. and Simmonds, P. G. (1976) Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars. *Science*, 194, 72-76.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M., Simmonds, P. G., Flory, D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R., et al. (1977) The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4641-4658.
- Bish, D. L. and Post, J. E. (1989) *Modern powder diffraction*, Mineralogical Society of America.
- Blanco, A., D'Elia, M., Licchelli, D., Orofino, V. and Fonti, S. (2005) The infrared spectroscopy of biotic and abiotic minerals: its relevance to Mars studies. *Memorie della Societa Astronomica Italiana Supplement*, 6, 72.
- Blanco, A., D'Elia, M., Licchelli, D., Orofino, V. and Fonti, S. (2006) Studies of Biominerals Relevant to the Search for Life on Mars. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 36, 621-622.
- Blanco, A., D'Elia, M., Licchelli, D., Orofino, V. and Fonti, S. (2007) Physical characterization of biominerals of Martian interest. *Memorie della Societa Astronomica Italiana Supplement*, 11, 164.
- Botta, O., Fristad, K. E., Mahaffy, P. R., Eigenbrode, J. and Steele, A. (2007) Dolomite Sample from Svalbard, Norway, Analyzed Using the Pyrolysis Protocol of the SAM Instrument. *Journal*, 38, 1466.
- Boynton, W. V., Bailey, S. H., Bode, R., Hamara, D. K., Kring, D. A., Lorenz, R. D., Ward, M. and Williams, M. S. (1999) The Thermal and Evolved Gas Analyzer (TEGA) on the Mars Polar Lander. *Journal*, 30, 1914.
- Boynton, W. V., Lorenz, R. D., Bailey, S. H., Williams, M. S. and Hamara, D. K. (1998) The Thermal and Evolved Gas Analyzer (TEGA) on the 1998 Mars Polar Lander. *LPI Contributions*, 953, 3.
- Boynton, W. V. and Ming, D. W. (2006) Use of the Thermal and Evolved-Gas Analyzer (TEGA) on the Phoenix Lander to Detect Sulfates on Mars. *LPI Contributions*, 1331, 18.
- Brindley, G. W. and Brown, G. (1980) *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society Monograph.
- Cabane, M., Coll, P., Szopa, C., Israel, G., Raulin, F., Sternberg, R., Mahaffy, P., Person, A., Rodier, C., Navarro-Gonzalez, R., et al. (2004) Did life exist on Mars? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (sample analysis at Mars). *Advances in Space Research*, 33, 2240-2245.
- Davis, K. J., Dove, P. M. and De Yoreo, J. J. (2000) The Role of Mg²⁺ as an Impurity in Calcite Growth. *Science*, 290, 1134-1137.
- De Yoreo, J. J. and Vekilov, P. G. (2003) Principles of crystal nucleation and growth. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 54, 57-93.
- Dickson, J. L., Head, J. W., Marchant, D. R., Morgan, G. A. and Levy, J. S. (2007) Recent Gully Activity on Mars: Clues from Late-Stage Water Flow in Gully Systems and Channels in the Antarctic Dry Valleys. *Journal*, 38, 1678.
- Jones, B. and Renaut, R. W. (1994) Crystals fabrics and microbiota in large pisolith from Laguna Pastos Grandes, Bolivia. *Sedimentology*, 41, 1171-1202.
- Jones, B. and Renaut, R. W. (1995) Noncrystallographic calcite dendrites from hot-spring deposits at Lake Bogoria, Kenya. *Journal of Sedimentary Research*, A65.
- Lantos, Z. and Mindszenty, A. (2004) Climatic and tectonic controls on travertine formation: the case of the Pannonian Basin. *Journal*.
- Mackenzie, R. C. (1970) *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London and New York.
- McEwen, A. S., Hansen, C. J., Delamere, W. A., Eliason, E. M., Herkenhoff, K. E., Keszthelyi, L., Gulick, V. C., Kirk, R. L., Mellon, M. T., Grant, J. A., et al. (2007) A Closer Look at Water-Related Geologic Activity on Mars. *Science*, 317, 1706-1709.
- Orofino, V., Blanco, A., D'Elia, M., Licchelli, D. and Fonti, S. (2007) Infrared transmission spectroscopy of carbonate samples of biotic origin relevant to Mars exobiological studies. *Icarus*, 187, 457-463.
- Tucker, E. M. and Wright, V. P. (1990) *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Scientific, Oxford, 482.
- Van Enckevort, W. J. P. and Van Den Berg, A. C. J. F. (1998) Impurity blocking of crystal growth: A Monte Carlo study. *Journal of Crystal Growth*, 183, 441-455.

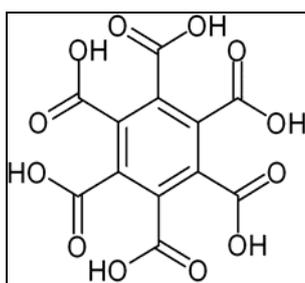
Chapitre 4 (résumé) :

La seconde voie explorée concerne la matière organique. Sur Terre, tous les organismes vivants sont constitués de molécules organiques. À ce titre, la recherche de la matière organique représente un des objectifs majeurs des missions spatiales à vocation exobiologique visant à mettre en évidence des indices d'une activité biologique passée et/ou présente sur les autres corps du système solaire. À l'image de la Terre, Mars représente l'un des corps du système solaire sur lequel pourraient être présents des composés organiques. L'unique recherche in situ de molécules organiques dans le sol martien eut lieu lors de la mission Viking (1976). Cependant aucun composé organique volatile ne fut détecté. Plusieurs hypothèses ont été émises pour tenter d'expliquer ces résultats et concernent notamment les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars. Par conséquent comprendre l'évolution de la matière organique sur Mars devient un enjeu prioritaire dans le cadre de la recherche d'indices organiques d'une éventuelle vie martienne. Une partie des travaux de cette thèse s'est donc orientée vers l'étude expérimentale de l'évolution de la matière organique dans les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars.

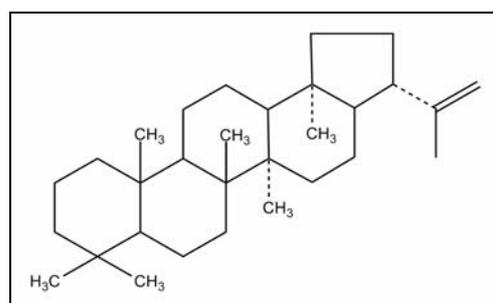
Dans un premier temps, les différentes sources de matière organique actuelles susceptibles d'ensemencer la surface de Mars ont été définies. Elles s'articulent principalement autour des sources exogènes (météorites et micrométéorites principalement) et plus hypothétiquement autour des sources endogènes (liées à des synthèses abiotiques atmosphériques de composés organiques ou à la présence de matière organique d'origine biologique passée et/ou présente).

Dans un second temps, les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars ont été répertoriées. Elles se caractérisent par une atmosphère ténue (la pression moyenne en surface est de 6 mbars), incapable à la fois de générer un important effet de serre (la température moyenne au sol est de - 55 °C), et de filtrer le rayonnement ultraviolet et le vent particulaire solaires ainsi que les rayons cosmiques. De plus l'atmosphère de Mars contient du peroxyde d'hydrogène (une espèce chimique oxydante) et le sol martien semble très réactif (diffusion du peroxyde d'hydrogène et/ou présence de superoxydes et de radicaux oxygénés). Par conséquent les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars semblent incompatibles avec la présence de matière organique. Parmi ces différents paramètres, le choix a été fait de se focaliser sur l'évolution et la photostabilité de la matière organique soumise au rayonnement ultraviolet qui règne à la surface de Mars.

Pour finir, l'historique de toutes les expériences menées sur la photostabilité de la matière organique sur Mars a été effectué. À partir de la nature des composés organiques susceptibles d'être présents sur Mars, des conditions environnementales actuelles et des travaux qui ont porté sur la photostabilité de la matière organique, les composés organiques cibles d'intérêt exobiologique, dont la résistance au rayonnement ultraviolet sera testé, ont été sélectionnés. Ces composés sont des acides carboxyliques et des hopanoïdes (biomarqueurs d'organismes procaryotes terrestres) qui ont la propriété d'être produits par des phénomènes d'oxydation et/ou résistants à ces mêmes phénomènes.



Acide mélitique



Diploptène

Chapter 4 (abstract):

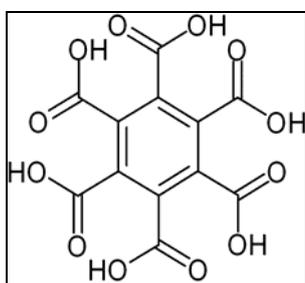
In a second hand we focus on Martian organic matter. As we know the terrestrial organisms are composed of organic molecules. This is why the search for the organic matter represents one of the priority exobiological objectives in order to reveal extinct and/or extant biological activity clues on the other solar system bodies. As on Earth, Mars could have received (and still collects) several organic molecules (exogeneous and endogeneous sources). The Viking mission (1976) was devoted to the *in situ* search for organic molecules. However no organic compound was detected. Several hypotheses have been proposed to understand these negative results, some of them are linked to the Mars surface environmental conditions. Since several years, the search for life on Mars becomes back a priority and in this frame, to understand the evolution of the organic matter on Mars is a key point.

The first part of this work was to make an inventory of the different sources of organic matter on the Mars surface. They mainly turn on the exogenous sources and on the more hypothetically endogenous sources. The exogenous sources are linked to the interplanetary medium (mineral matrices of meteorites and micrometeorites). The potential endogenous sources are related to atmospheric abiotic organic syntheses and the presence of past/present biological organic matter.

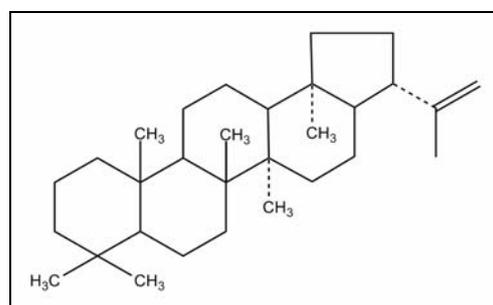
In a second hand we studied the current environmental conditions of Mars surface: the atmosphere is thin (the average pressure is 6 mbars), unable to generate an important greenhouse effect (the average temperature is - 55 °C) and to filter the UV radiations, the solar wind particles and the cosmic rays. Moreover the Martian atmosphere is possibly composed of few ppb hydrogen peroxide (a powerful oxidant) and the soil seems to be very reactive (due to hydrogen peroxide diffusion and/or presence of superoxydes ions and oxygen radicals). As a preliminary idea the current environmental conditions on the Mars surface appear to be incompatible with the presence of organic matter. We then focus our study on the photo-stability and the evolution of the organic matter exposed to UV Mars-like irradiation.

Finally, we reviewed the past laboratory experiments concerning the photostability of the organic matter on Mars. Taking into account the nature of the organic compounds supposed to be present at Mars, the current environmental conditions, and the results related to the organic matter photostability, we selected the organic compounds of exobiological interest we will test to improve their UV radiation resistance.

These compounds are carboxylic acids and hopanoids (prokaryotic terrestrial biomarkers) which have both the property to be produced by oxidation processes and/or resistant to them.



Mellitic acid



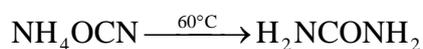
Diploptene

Chapitre 4 : Etude de l'évolution de la matière organique dans des conditions environnementales martiennes

“Extraordinary claims require extraordinary evidence”

(Sagan, 1980)

La **matière organique** constitue une part prépondérante de tous les **organismes vivants terrestres**. Cette source endogène, qui reste à ce jour uniquement connue sur Terre, représente une masse de 6×10^{14} kg (Chyba et al., 1990). Elle est donc produite par l'activité biologique et, à ce titre, elle fut considérée comme **indissociable de la vie**, dans ce qui fut appelée la théorie du vitalisme. Dès lors, la matière organique devint la preuve univoque de la mise en évidence d'une activité biologique. En 1828, Friedrich Wöhler provoque une véritable révolution en synthétisant accidentellement de l'urée à partir de cyanate d'ammonium (Kauffman and Chooljian, 2001). Il démontra par la suite qu'il est possible de **produire des composés organiques** sous conditions contrôlées **à partir de composés inorganiques** en l'absence de tout organisme vivant. Cette expérience marqua le début de la chimie organique, c'est-à-dire la chimie du carbone.



Équation 1 : Equation chimique de la formation par pyrolyse de l'urée (H_2NCONH_2) à partir du cyanate d'ammonium (NH_4OCN)

S'en est suivie la **détection de molécules organiques dans d'autres objets du système solaire** dont l'origine exclut la présence d'organisme vivant : dans les **atmosphères des planètes géantes** comme Jupiter (Kunde et al., 2004) ou Saturne (Simon-Miller et al., 2004), dans les **météorites** (Botta and Bada, 2002; Pizzarello et al., 2006), dans les **micrométéorites** collectées en Antarctique, dans les **IDPs** (Interplanetary Dust Particles) collectées dans la stratosphère terrestre (Clemett et al., 1993; Maurette et al., 1995; Brinton et al., 1998; Clemett et al., 1998; Maurette, 1998; Glavin et al., 2004), ou encore dans les **comètes** (Irvine, 1998; Cottin et al., 1999; Ehrenfreund and Charnley, 2000; Crovisier, 2004; Botta, 2005). Des voies de synthèses abiotiques endogènes ont également été mises en évidence dans **l'atmosphère de Titan**, la plus grosse lune de Saturne (Raulin and Owen, 2002; Flasar et al., 2005; Israël et al., 2005; Waite et al., 2005) ou bien liées à **l'activité**

hydrothermale présente au niveau des dorsales océaniques terrestres (Bernstein, 2006).

La matière organique, dont certaines molécules composent les êtres vivants, se trouve donc distribuée dans l'ensemble de l'Univers, ce qui multiplie les théories sur l'origine de la vie (Figure 1). Du rang de preuve de la présence de vie, la matière organique est passée à celui d'indice de vie du fait de sa répartition et de sa présence dans le système solaire sans la nécessité d'organisme vivant. Toutefois **la recherche de la matière organique demeure un des objectifs majeurs des missions visant à mettre en évidence des traces d'une activité biologique sur des corps tels que la planète Mars**. Comprendre sa nature, son évolution et sa préservation apportera de précieuses informations en faveur ou en défaveur de l'existence d'une vie ailleurs que sur la Terre.

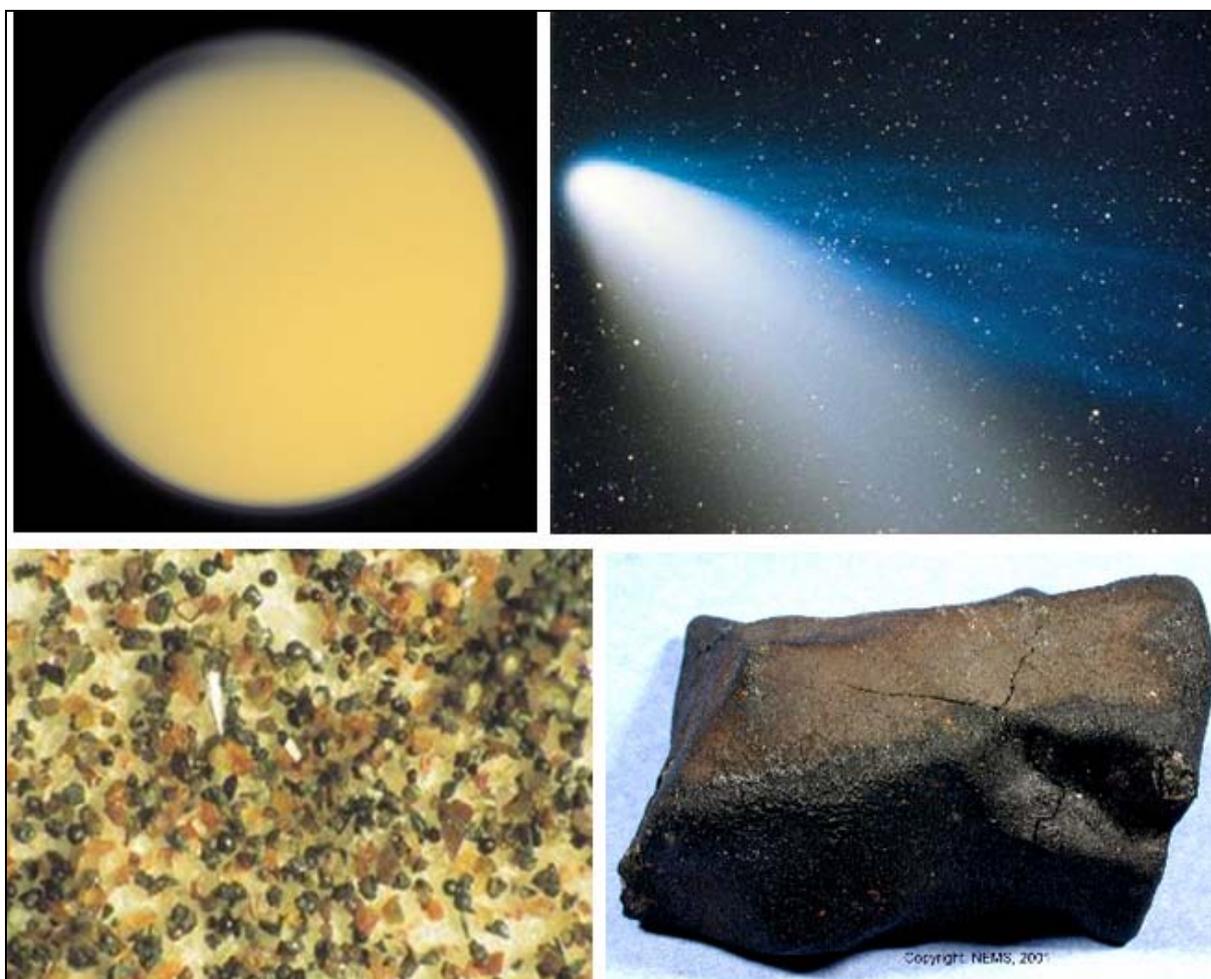


Figure 1 : Titan le plus gros satellite de Saturne, les comètes (ici la comète de Hale-Bopp), les micrométéorites (récoltées en Antarctique) et les météorites (ici la météorite de Murchison) sont des corps du système solaire sur lesquels des molécules organiques ont été détectées. Les synthèses de formation de ces composés organiques sont abiotiques. Sources : Cassini, NASA, CNRS

1. La recherche de la matière organique sur Mars

À l'image de la Terre qui a été, par le passé,ensemencée par de nombreuses sources de molécules organiques, et l'est toujours aujourd'hui (Chyba and Sagan, 1992; Bernstein, 2006), **Mars représente l'un des corps du système solaire sur lequel pourraient être présents des composés organiques.** L'un des objectifs de la mission Viking, en 1976, était la recherche de ces molécules organiques dans le sol martien. Cette mission reste aujourd'hui l'un des projets les plus ambitieux de l'exploration de Mars, mais aussi du système solaire, et elle fut la première mission à objectif exobiologique. Elle se composait de deux sondes en orbite autour de Mars et de deux atterrisseurs qui se sont posés à la surface de Mars (Soffen, 1977).

Plusieurs expériences dédiées à la recherche d'activité biologique et de matière organique dans le sol martien étaient embarquées à bord des deux atterrisseurs. L'une d'elles avait pour vocation d'analyser les composés volatiles, notamment organiques, éventuellement présents dans le sol martien (Biemann, 1974). L'instrument dédié à ces analyses se nomme un Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GCMS) et est composé d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (Rushneck et al., 1978). Les échantillons de sol ont été prélevés sur les deux sites d'atterrissages sur une épaisseur d'une dizaine de centimètres. Puis ils ont été progressivement chauffés par paliers jusqu'à une température de 500 °C et les gaz libérés ont été analysés (Tableau 1). La gamme de détection des composés volatiles du spectromètre de masse était comprise entre 12 et 200 daltons (Biemann et al., 1976).

| Date of analysis | Temperature (°C) | Mode | Time held at temperature (minutes) |
|---|------------------|-----------|------------------------------------|
| <i>Sample 1 [GCMS-1 (9)] subsurface; acquired on sol 8 (29 July 1976)</i> | | | |
| Sol 17 (7 August) | 200° | Hydrous | 18 |
| Sol 23 (13 August) | 500° | Anhydrous | 36 |
| <i>Sample 3 [GCMS-2 (9)] surface; acquired on sol 31 (21 August 1976)</i> | | | |
| Sol 32 (22 August) | 350° | Hydrous | 54 |
| Sol 37 (27 August) | 500° | Hydrous | 54 |
| Sol 43 (2 September) | 500° | Hydrous | 36 |

Tableau 1 : Protocoles d'analyses GCMS des échantillons de sol prélevés à la surface de Mars par les sondes Viking. Les échantillons de sol ont été chauffés par paliers jusqu'à une température de 500 °C. Source : (Biemann et al., 1976)

Aucun composé organique volatile ne fut détecté sur les deux sites d'atterrissage, tout du moins dans la limite de détection des instruments (Tableau 2). Pour les composés organiques recherchés, cette limite correspond à un rapport massique de mélange dans le régolite martien de l'ordre du ppb ou du ppm

(Biemann et al., 1976; Biemann et al., 1977). Seules des traces de solvants organiques, utilisés lors du nettoyage des instruments avant d'être intégrés dans les atterrisseurs Viking, furent détectées très nettement hors du bruit de fond tels que le méthylchloride à hauteur de 15 ppb et des perfluoroethers, entre 1 et 50 ppb (Biemann et al., 1976; Biemann et al., 1977). La détection de ces contaminants démontrait d'ailleurs que les instruments avaient correctement fonctionné.

| Material | Quantity (temperatures in degrees Celsius) |
|--------------------------------------|---|
| I. Inorganic | |
| Carbon dioxide | Some in all experiments (quantitation not yet available) |
| Water | Sample 1: at 200°, much less than 0.1% at 500°, 0.1 to 1.0% Sample 2: at 350°, 0.1 to 1.0% at 500°, somewhat less than at 350° |
| II. Organic | None detected (see Table 3 for detection limits) |
| III. Terrestrial contaminants | |
| Methyl chloride | ~ 15 ppb |
| Fluoroethers | 1 to 50 ppb |

Tableau 2 : Résultats obtenus par analyse des instruments GCMS embarqués à bord des atterrisseurs de la mission Viking. Les analyses du sol martien n'ont révélé aucune molécule organique dans la limite de détection des instruments. Par contre des traces de solvants utilisés lors du nettoyage des sondes Viking ont été détectées ce qui fut la preuve du bon fonctionnement des instruments. Source : (Biemann et al., 1976)

L'absence de molécules organiques à la surface de Mars fut à la fois décevante et surprenante : décevante car elle était en contradiction avec les résultats des autres expériences embarquées (Chapitre 1) et devint l'argument le plus sérieux en défaveur d'une activité biologique actuelle à la surface de Mars (Biemann et al., 1976; Biemann et al., 1977) ; et surprenante car, même en l'absence de vie, des composés organiques en provenance du milieu interplanétaire devraient être présents à la surface de Mars (Biemann and Lavoie, 1979; Flynn and McKay, 1990; Flynn, 1996; Bland and Smith, 2000). Il est également envisageable que des synthèses abiotiques endogènes aient pu contribuer à la présence de molécules organiques sur Mars (Hubbard et al., 1971; Hubbard et al., 1973; Chyba and Sagan, 1992).

Plusieurs hypothèses ont été émises pour tenter d'expliquer l'absence de composés organiques à la surface de Mars, et elles concernent principalement les conditions environnementales de la surface de Mars et les capacités analytiques des instruments de détection embarqués à bord des sondes de la mission Viking.

Les conditions environnementales

- **La réactivité du sol de Mars** a été mise en évidence par les trois expériences biologiques embarquées sur les deux atterrisseurs Viking (Biemann et al., 1976; Horowitz et al., 1976; Klein et al., 1976; Klein, 1977; Levin and Straat, 1977; Oyama and Berdahl, 1977; Oyama et al., 1977). Les résultats obtenus semblaient s'expliquer par la présence d'une ou plusieurs espèces inorganiques oxydantes tels que **des radicaux oxygénés, des peroxydes ou bien des peroxynitrates** (Yen et al., 2000)). La présence de **peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)** dans l'atmosphère et dans le sol de Mars a également été proposée pour expliquer l'absence de molécules organiques (Krasnopolsky, 1993; Atreya and Gu, 1994; Bullock et al., 1994; Nair et al., 1994; Krasnopolsky, 1995; Clancy and Nair, 1996). Enfin plus récemment, le peroxyde d'hydrogène a été détecté dans l'atmosphère de Mars (Clancy et al., 2004; Encrenaz et al., 2004).
- **Le rayonnement ultraviolet** régnant à la surface de Mars a également son importance. Des modèles analytiques ont reproduit le spectre solaire incident (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002). Tous les spectres simulés indiquent que **l'atmosphère martienne serait incapable de filtrer le rayonnement ultraviolet solaire pour des longueurs d'ondes supérieures à environ 190 nm**. Il semblerait donc que la surface de Mars ne soit pas protégée de ces radiations ultraviolettes.
- **Les particules énergétiques en provenance du milieu interplanétaire et interstellaire** (Dartnell et al., 2007) ainsi que **les particules produites par décroissance radioactive des radionucléides présents dans le sol et le sous-sol** (Kminek and Bada, 2006) pourraient produire **des rayonnements ionisants** néfastes.
- **Le choix des sites**. Les résultats négatifs fournis par les instruments des deux atterrisseurs Viking indiquent éventuellement qu'aucune matière organique et qu'aucune forme de vie ne soient présentes actuellement sur les deux sites d'atterrissage, distants d'environ 6400 km. Cependant ces deux points isolés ne sauraient représenter toute la surface de Mars. De plus, il apparaît aujourd'hui, à la lumière des dernières données géomorphologiques et géochimiques de la surface de Mars, que les sites d'atterrissage n'étaient probablement pas propices à la recherche d'une activité biologique actuelle. En effet, les deux sondes Viking n'ont pas analysé le sol martien formé dans

un milieu sédimentaire en présence d'eau liquide, qui aurait pu être le plus favorable à la présence de vie (Figure 2).

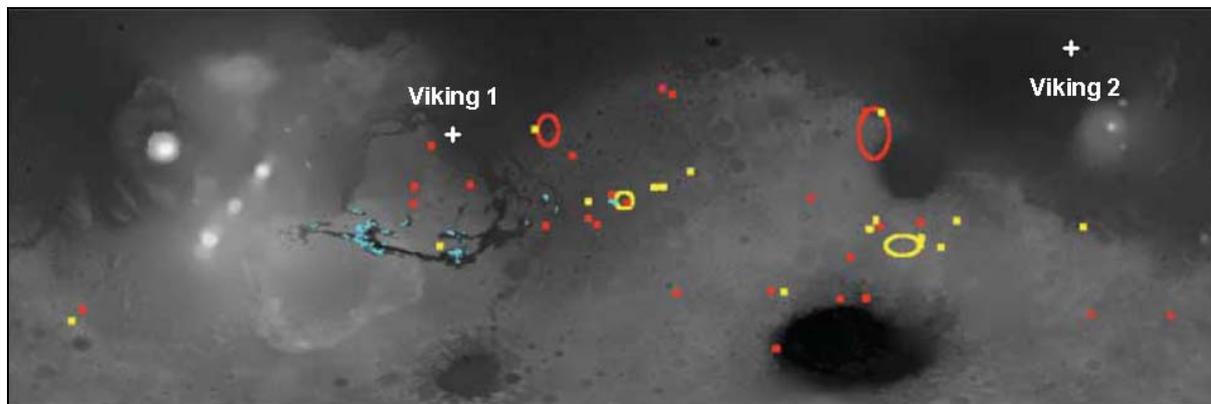


Figure 2 : Cartographie des minéraux hydratés. En couleur rouge, les phyllosilicates, en couleur bleue, les sulfates et en couleur jaune, d'autres minéraux hydratés non identifiés. En couleur blanche, les sites d'atterrissage des sondes Viking. Source : (Bibring et al., 2006)

Capacités analytiques des instruments embarqués

- **La limite de détection des spectromètres de masse** (Tableau 3) à bord des atterrisseurs Viking a été invoquée dès 1977 par Klein mais sans confirmation expérimentale (Klein, 1977; Klein, 1978). Du fait de cette faible capacité de détection, ces instruments auraient alors été incapables de détecter des molécules organiques dans le sol martien.

| Compound | Range of detection limits (parts per 10 ⁹) |
|--------------------------------------|--|
| <i>Aliphatic hydrocarbons</i> | |
| Butene | < 1 to 10 |
| Hexane | < 1 to 10 |
| Octane | < 1 to 10 |
| <i>Aromatic hydrocarbons</i> | |
| Benzene | < 0.5 to 5 |
| Toluene | < 0.5 to 5 |
| Naphthalene | < 0.05 to 0.5 |
| <i>Oxygen-containing compounds</i> | |
| Acetone | < 10 to 50 |
| Furan | < 0.1 to 1 |
| Methylfuran | < 0.2 to 2 |
| <i>Nitrogen-containing compounds</i> | |
| Acetonitrile | < 1 to 10 |
| Benzonitrile | < 0.2 to 2 |
| <i>Sulfur-containing compounds</i> | |
| Thiophene | < 0.1 to 0.5 |
| Methylthiophene | < 0.1 to 0.5 |

Tableau 3 : Limites de détection des spectromètres de masse qui ont analysé les gaz émis lors de la pyrolyse des échantillons de sol martien. Source (Biemann et al., 1976)

Des analyses expérimentales en laboratoire, basées sur les mêmes instruments de détection de la matière organique et les mêmes protocoles d'analyses de la mission Viking, ont d'ailleurs par la suite confirmé les limitations de la détection de composés organiques volatiles (Tableau 4) dans des analogues de sol martien (Navarro-Gonzalez et al., 2006), bien que ces résultats soient fortement contestés (Biemann, 2007). Encore aujourd'hui, les résultats des instruments GCMS alimentent de vifs débats sur la question de la matière organique à la surface de Mars (Mukhopadhyay, 2007; Wu, 2007). Une autre équipe scientifique a également testé la limite de détection du spectromètre de masse : le principe était d'analyser un analogue de sol martien contenant 10^6 cellules de bactéries (*Escherichia coli*) par gramme de sol en suivant toujours la même procédure que lors des expériences Viking (Glavin et al., 2001). Aucune molécule organique volatile ne fut détectée ce qui pose le problème de la capacité des expériences Viking de détecter la présence de composés organiques dans le sol de Mars.

| Soil sample | TOM, μg of C per gram of soil | $\delta^{13}\text{C}$ | C/N ratio | TV-GC-MS,* 500°C, μg of benzene per gram of soil | TV-GC-MS,* 750°C, μg of benzene per gram of soil |
|-----------------------------------|--|-----------------------|-----------|---|---|
| Antarctic Desert | | | | | |
| Dry Valley | 20–30 | –25.03 | 0.9 | N.D. | N.D. |
| Dry Valley (sample no. 726) | 60–90 | –24.34 | 0.3 | N.D. | N.D. |
| Otway massif mill stream glacier | 10–20 | –25.13 | 1.0 | N.D. | N.D. |
| Atacama Desert | | | | | |
| Yungay, Chile (AT02-03A) | 20–40 | –26.09 | 8.2 | N.D. | 1–4 |
| La Joya, Peru (PC03-06) | 20–30 | –21.04 | 0.3 | N.D. | 1–4 |
| Las Juntas, Chile (AT02-22) | 400–440 | –28.93 | 16.7 | 1.0–3.0 | 70–200 |
| Libyan Desert | | | | | |
| SA05-01 | 30–40 | –23.43 | >30 | N.D. | N.D. |
| SA05-02 | 50–60 | –21.62 | >30 | N.D. | N.D. |
| SA05-03 | 60–70 | –20.06 | >30 | N.D. | N.D. |
| Mojave Desert (DV02-10) | 145–260 | –24.84 | 9.5 | N.D. | 15–100 |
| Minas de Rio Tinto | | | | | |
| Sediment (RT04-01) | 1050–1400 | –24.34 | 11.4 | 5–50 | 50–100 |
| Evaporite (RT04-02) | 1200–1500 | –23.34 | 8.2 | 7–80 | 70–100 |
| Panoche Valley (PA04-01) | 140–180 | –27.37 | 7.4 | N.D. | 5–20 |
| NASA Mars-1 martian soil simulant | 1200–1400 | –24.13 | 11.2 | N.D. | 100–150 |

N.D., not detected.

Tableau 4 : Tests de détection de matière organique (TOM : Total Organic Matter) dans différents échantillons terrestres d'analogues de sol martien. Tous ces sols contiennent de la matière organique exprimée (en μg) de carbone par gramme de sol. Des analyses par TV-GC-MS (Thermal Volatilization-Gas Chromatographie-Mass Spectrometer) similaires à celles qui eurent lieu lors de la mission Viking montrent qu'à 500 °C cet instrument ne détecte pas de matière organique. La limite de détection trop faible serait la cause de la non détection de molécule organique à la surface de Mars. Source : (Navarro-Gonzalez et al., 2006)

- **La gamme de température de la pyrolyse des échantillons aurait été trop faible** : certains composés réfractaires n'auraient pas été volatiles à 500 °C (Navarro-Gonzalez et al., 2006). Il a été suggéré que certains composés organiques produits par l'oxydation de molécules organiques, essentiellement en provenance du milieu interplanétaire, pourraient être présents et se trouver

dans un état métastable à la surface de Mars sous forme d'acides carboxyliques ou de leurs sels (Benner et al., 2000). Cependant les auteurs stipulent que le spectromètre de masse des atterrisseurs de la mission Viking n'aurait pas détecté ces composés du fait notamment que les sels de ces acides carboxyliques ne sont pas volatiles dans une gamme de température inférieure à 500 °C.

Les résultats obtenus grâce aux spectromètres de masse embarqués à bord des deux atterrisseurs Viking restent, encore à ce jour, à interpréter : d'une part **les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars** pourraient être suffisamment **agressives pour détruire tous les composés organiques** en surface, voire dans les premiers mètres du régolite martien, ce qui expliquerait leur absence. D'autre part il est tout à fait envisageable que **les spectromètres de masse aient été techniquement incapables de détecter des composés organiques** potentiellement présents. Depuis ces résultats aucune mission scientifique à destination de Mars n'a eu pour vocation de rechercher des composés organiques en surface. Des analyses récentes de l'atmosphère de Mars, depuis l'orbite terrestre et la sonde Mars Express, semblent indiquer la présence d'une molécule organique martienne : le **méthane** CH₄ (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Mumma et al., 2004). Cependant les données collectées en faveur de la présence de méthane atmosphérique demeurent aujourd'hui contestées et sa détection reste très débattue.

L'incertitude autour des résultats de la mission Viking et de la présence de composés organiques sur Mars réside également dans la **méconnaissance de l'évolution de la matière organique soumise aux conditions environnementales actuelles de la surface de Mars**. Beaucoup d'hypothèses sur l'oxydation et/ou la décomposition photochimique de la matière organique ont été émises, mais peu d'expériences ont été réalisées pour les confirmer ou les infirmer. Comprendre l'évolution de la matière organique à la surface de Mars devient un enjeu scientifique majeur. **En effet les conditions environnementales passées de la surface de Mars auraient pu être compatibles avec l'apparition d'une activité biologique** (Chapitre 1). Si une forme de vie est apparue, elle a pu laisser des enregistrements organiques, notamment sous forme de biomarqueurs (Simoneit et al., 1998). De plus, au moins une source de matière organique a ensemencé et ensemence la surface de la planète : **les molécules organiques en provenance du milieu interplanétaire et apportées par les micrométéorites, les météorites ou les comètes, et qui pourraient également s'accumuler à la surface de Mars. Ces mêmes molécules pourraient produire, par oxydation, des composés métastables** qui s'accumuleraient également à la surface de Mars (Benner et al.,

2000). Pour finir ces molécules organiques pourraient être **enfouies dans le régolite martien et préservées, notamment du rayonnement électromagnétique** par effet d'écran (Barbier et al., 2001).

Pour combler ces lacunes, une partie des travaux de cette thèse s'est donc orientée vers l'étude expérimentale de l'évolution de la matière organique dans les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars. Dans un premier temps les différentes sources de molécules organiques qui sont susceptibles d'ensemencer la surface de Mars seront définies. Puis les composés organiques potentiellement présents seront identifiés. Dans un second temps, l'inventaire des principales conditions environnementales actuelles qui règnent à la surface de Mars sera effectué, notamment celles qui ont une influence sur l'évolution de la matière organique, aussi bien en terme de préservation ou de destruction. À partir de ces différentes informations :

- les différentes sources de molécules organiques susceptibles d'ensemencer la surface de Mars
- l'inventaire des composés organiques susceptibles d'être présents à la surface de Mars
- les principales conditions environnementales influentes sur l'évolution de la matière organique sur Mars
- l'historique des expériences portant sur l'évolution de la matière organique soumise aux conditions environnementales actuelles de la surface de Mars

des cibles organiques d'intérêt exobiologique qui apporteront des informations sur l'évolution de la matière organique et qui présentent un intérêt dans le cadre de la recherche de vie sur Mars seront sélectionnées. Un support technique expérimental capable de reproduire les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars les plus pertinentes sera ensuite développé, puis un protocole expérimental pour suivre l'évolution des molécules organiques sélectionnées sera mis au point. Les données tirées de cette étude pourront donc être exploitées à la fois pour tenter d'apporter des réponses aux résultats de la mission Viking, mais également dans le cadre de la détection de la matière organique par de futures missions spatiales d'analyse in situ à destination de Mars comme MSL 2009 (Cabane et al., 2004) et Exomars 2013, en proposant quelles seront les molécules organiques prioritaires à rechercher par les instruments embarqués, dédiés à l'analyse de la matière organique.

2. Identification des sources potentielles actuelles de molécules organiques

2.1. Sources exogènes sur Mars

Les **sources exogènes** de molécules organiques sont par définition des sources qui ont pour origine **le milieu interplanétaire**. En étudiant les différents objets en provenance de ce milieu interplanétaire qui atterrissent à la surface de la Terre, il est possible d'avoir une idée de ceux qui doivent également atterrir à la surface de la planète Mars. Actuellement ces objets sont représentés par les météorites, les micrométéorites.

2.1.1. Sources exogènes : flux de matière carbonée micrométéoritique

Grâce à la caméra panoramique Pancam du rover d'exploration de Mars, Spirit, le cliché d'un météore dans l'atmosphère de Mars a été pris (Figure 3). Un météore désigne la traînée lumineuse produite par l'entrée dans l'atmosphère d'une particule extraterrestre appelée météoroïde, que sont notamment les IDPs. Dans le cas de ce cliché, il a été suggéré qu'il s'agit d'un météore dont le corps parent est une comète (Selsis et al., 2005) bien que l'origine de ce météore pourrait être l'impact atmosphérique d'une particule cosmique (Domokos et al., in press). Par conséquent, des objets en provenance du milieu interplanétaire traversent l'atmosphère de Mars et il est certain qu'une partie d'entre elles, les micrométéorites, atterrissent à sa surface (les IDPs sont appelés micrométéorites lorsqu'elles atteignent la surface d'une planète (Botta et al., 2002) et ont une taille inférieure à 1 mm (Taylor et al., 1998)). Les corps parents de ces particules sont principalement les astéroïdes et les comètes (Maurette, 1998; Botta et al., 2002)).

À partir des images prises par la caméra panoramique du rover Spirit, un premier flux de météoroïdes, mesuré expérimentalement dans l'atmosphère de Mars, a été estimé (Domokos et al., in press). La limite supérieure de ce flux serait de $5,5 \times 10^6$ météoroïdes par an pour des objets de masse inférieure à 4 g, soit un flux massique maximal de $2,2 \times 10^7$ g/an. Toutefois ce flux expérimental n'a été mesuré que sur une durée de 2,7 heures, ce qui semble court pour estimer le flux annuel de particules en provenance du milieu interplanétaire, de plus il est possible que les particules les plus fines telles que les IDPs traversent l'atmosphère de Mars sans produire de traînée lumineuse compte tenu de l'atmosphère martienne ténue.

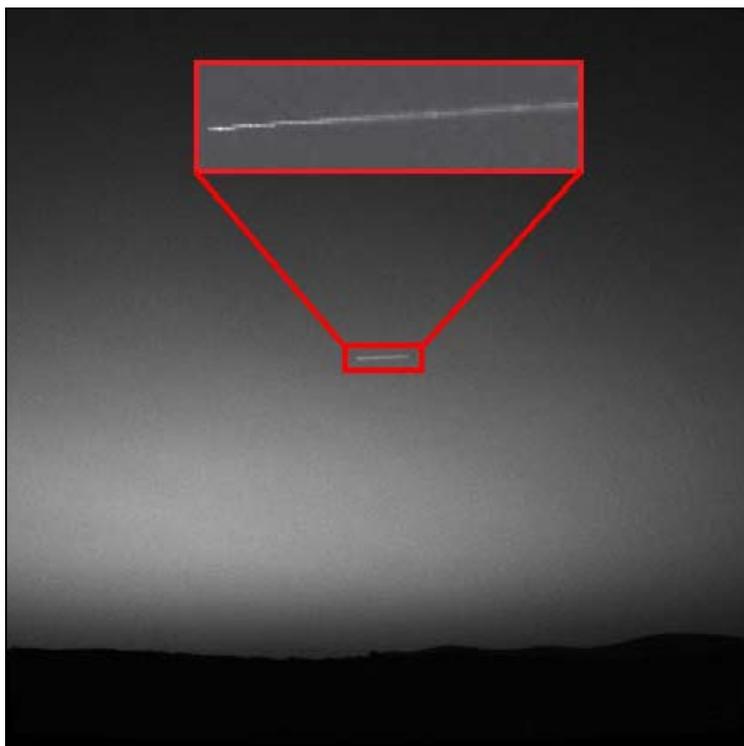


Figure 3 : Image de la traînée lumineuse d'un météore qui traverse l'atmosphère de Mars prise par la caméra panoramique du rover d'exploration martienne Spirit. Le corps parent de ce météore serait une comète. Source : (Selsis et al., 2005)

Pour appuyer les données de terrain, différentes estimations du flux actuel de micrométéorites à la surface de Mars ont été calculées. Ces estimations prennent comme paramètres initiaux le flux de micrométéorites à la surface de la Terre, la proximité de Mars et de la ceinture d'astéroïdes, sa taille, la densité de son atmosphère, sa gravité et donc la vitesse de pénétration atmosphérique des particules. Flynn and McKay (1990) donnèrent une valeur du flux météoritique (micrométéorites essentiellement) comprise entre 2700 et 59000 tonnes par an. Ceci est équivalent à un taux massique d'accrétion météoritique actuel compris entre $1,9 \times 10^{-5}$ et 4×10^{-4} g/m²/an. En considérant cet intervalle de taux massique d'accrétion constant durant l'histoire de Mars et uniforme sur toute sa surface, les premiers mètres du régolite seraient composés de 2 à 29 % en masse de matériel météoritique (Flynn and McKay, 1990).

Une seconde étude, focalisée sur les IDPs, donne une valeur du flux au sommet de l'atmosphère martienne de 12000 tonnes par an (Flynn, 1996). L'auteur de cette étude prend également en compte le fait que les particules les plus fines devraient être beaucoup mieux préservées lors de leur entrée atmosphérique. La faible gravité de Mars par rapport à la Terre diminuerait la vitesse de pénétration atmosphérique de ces particules, tandis que la plus faible densité de son atmosphère

diminuerait leur échauffement par frottement avec les gaz atmosphériques. Il estime donc que le flux de matière micrométéoritique qui se déposerait à la surface de Mars aurait une valeur de 8600 tonnes par an (Tableau 5), soit un taux annuel d'accrétion micrométéoritique actuel de 6×10^{-5} g/m²/an. À partir de ce taux, Flynn (1996) estime l'apport en matière carbonée micrométéoritique à la surface de Mars. Tout d'abord, il modélise la part de la matière carbonée micrométéoritique qui serait préservée lors de sa pénétration atmosphérique en fonction de la taille des particules (Tableau 5). Il fait alors l'hypothèse que les micrométéorites sont uniquement constituées de matière carbonée. Le flux de matière carbonée préservée, qui ensemencerait la surface de Mars, serait alors de 2400 tonnes par an. Il intègre alors cette donnée au cas plus réel des IDPs terrestres. Différentes analyses de ces objets collectés dans la stratosphère terrestre, de taille comprise entre 5 et 30 μ m, ont une composition massique moyenne en carbone d'environ 10 % (Thomas et al., 1993). Cette valeur atteint même 45 % pour certains IDPs (Thomas et al., 1993). À partir du flux actuel de micrométéorites à la surface de Mars, du taux de préservation de la matière carbonée en fonction de la taille des particules micrométéoritiques et en leur attribuant une concentration en carbone de 10 %, **le flux annuel de matière carbonée non altérée à la surface de Mars serait de 240 tonnes par an soit un taux d'accrétion annuel actuel de $1,7 \times 10^{-6}$ g/m²/an (Flynn, 1996).**

| Mass Range (grams) | Size Range (μ m) | Mass Flux (kg/year) | Unmelted Fraction T<1600K | Unmelted Mass (kg/year) | Fraction T<900K | Unaltered Carbon (kg/year) |
|-----------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| $10^1 - 10^0$ | 12400-26800 | $0.02 \cdot 10^6$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $10^0 - 10^{-1}$ | 5760-12400 | $0.1 \cdot 10^6$ | 0.01 | $0.01 \cdot 10^5$ | 0 | 0 |
| $10^{-1} - 10^{-2}$ | 2680-5760 | $0.3 \cdot 10^6$ | 0.05 | $0.2 \cdot 10^5$ | 0 | 0 |
| $10^{-2} - 10^{-3}$ | 1240-2680 | $1 \cdot 10^6$ | 0.2 | $2 \cdot 10^5$ | 0 | 0 |
| $10^{-3} - 10^{-4}$ | 580-1240 | $2 \cdot 10^6$ | 0.5 | $10 \cdot 10^5$ | 0.01 | $0.2 \cdot 10^5$ |
| $10^{-4} - 10^{-5}$ | 270-580 | $3 \cdot 10^6$ | 0.7 | $20 \cdot 10^5$ | 0.07 | $2.1 \cdot 10^5$ |
| $10^{-5} - 10^{-6}$ | 120-270 | $3 \cdot 10^6$ | 0.9 | $30 \cdot 10^5$ | 0.24 | $7.2 \cdot 10^5$ |
| $10^{-6} - 10^{-7}$ | 60-120 | $1.5 \cdot 10^6$ | 0.98 | $15 \cdot 10^5$ | 0.46 | $6.9 \cdot 10^5$ |
| $10^{-7} - 10^{-8}$ | 27-60 | $0.6 \cdot 10^6$ | 1 | $6 \cdot 10^5$ | 0.75 | $4.5 \cdot 10^5$ |
| $10^{-8} - 10^{-9}$ | 12-27 | $0.2 \cdot 10^6$ | 1 | $2 \cdot 10^5$ | 0.88 | $1.8 \cdot 10^5$ |
| $10^{-9} - 10^{-10}$ | 6-12 | $0.07 \cdot 10^6$ | 1 | $0.7 \cdot 10^5$ | 0.95 | $0.7 \cdot 10^5$ |
| $10^{-10} - 10^{-11}$ | 3-6 | $0.006 \cdot 10^6$ | 1 | $0.06 \cdot 10^5$ | 1 | $0.06 \cdot 10^5$ |
| $10^{-11} - 10^{-12}$ | 1-3 | $0.002 \cdot 10^6$ | 1 | $0.02 \cdot 10^5$ | 1 | $0.02 \cdot 10^5$ |
| $10^{-12} - 10^{-13}$ | 0.6-1 | $0.0009 \cdot 10^6$ | 1 | $0.009 \cdot 10^5$ | 1 | $0.009 \cdot 10^5$ |
| $10^{-13} - 10^{-14}$ | 0.3-0.6 | $0.0003 \cdot 10^6$ | 1 | $0.003 \cdot 10^5$ | 1 | $0.003 \cdot 10^5$ |
| $10^{-14} - 10^{-15}$ | 0.1-0.3 | $0.00006 \cdot 10^6$ | 1 | $0.0006 \cdot 10^5$ | 1 | $0.0006 \cdot 10^5$ |
| TOTALS | | $12 \cdot 10^6$ | | $8.6 \cdot 10^6$ | | $2.4 \cdot 10^6$ |

Tableau 5 : Apport du taux annuel de micrométéorites modélisé à la surface de Mars (kg/an) en fonction de leur taille (μ m). Le taux annuel de micrométéorites qui atteindrait la surface de Mars est représenté par la colonne « Unmelted Mass ». La dernière colonne représente la part de la matière carbonée préservée qui atteindrait la surface de Mars si les micrométéorites étaient composées à 100 % de matière carbonée. Source : (Flynn, 1996)

2.1.2. Sources exogènes : flux de matière carbonée météoritique

La surface de Mars fortement cratérisée témoigne de l'intense bombardement par des objets du système solaire qui eu lieu principalement au début de l'histoire de la planète (Hartmann and Neukum, 2001; Neukum et al., 2001; Chapman et al., 2007). Aujourd'hui, le flux de météorite a drastiquement diminué. Toutefois, le second rover d'exploration de Mars, Opportunity, a pris des clichés de météorites récemment déposées à la surface de Mars, grâce également à sa caméra panoramique. Il s'agit de deux météorites nommées pour l'occasion, Heat Shield Rock et Barberton (Chappelow and Sharpton, 2006; Weitz et al., 2006). Par conséquent des preuves de l'apport actuel de météorites à la surface de Mars en provenance du milieu interplanétaire existent (Figure 4).



Figure 4 : Image de la première météorite identifiée à la surface de Mars, c'est-à-dire à la surface d'une autre planète que la Terre. Cette météorite a été repérée par la caméra panoramique du rover Opportunity près des restes de son bouclier thermique. Elle fut nommée pour l'occasion « Heat Shield Rock ». Sa composition chimique de fer et de nickel est très proche des météorites de fer trouvées sur la Terre. Source : NASA/JPL/Cornell

Des estimations du flux de météorites à la surface de Mars, basées cette fois sur le flux de météorites à la surface de la Terre, se sont focalisées sur l'accumulation de météorites, de masses comprises entre 10 et 50 g, depuis la formation de la planète Mars, il y a environ 4,5 milliards d'années (Bland and Smith, 2000). Le nombre de météorites accumulées, dont la masse serait égale ou supérieure à 10 g, serait au maximum de 5×10^5 par km^2 soit une masse cumulée de 5×10^6 g/ km^2 . En supposant que le taux d'accumulation ait été constant depuis la formation de Mars (ce qui n'est pas le cas puisque le nombre d'impacts au début de

l'histoire de Mars serait beaucoup plus important qu'actuellement d'un facteur 10^3 (Hartmann and Neukum, 2001; Neukum et al., 2001; Chapman et al., 2007)), le flux annuel maximal de météorites serait de 16 tonnes par an, soit une valeur du taux annuel d'accrétion météoritique de $1,1 \times 10^{-7}$ g/m²/an. Par conséquent ce taux est beaucoup plus faible et représente moins de 1 % du taux d'accrétion annuel micrométéoritique.

La concentration massique en carbone dans les IDPs est plus élevée d'un facteur 2,5 à 3 par rapport aux météorites les plus riches en carbone. Il s'agit de météorites carbonées, ou chondrites carbonées, CI et CM, dont les plus riches en carbone sont les météorites CI(1) (concentration en carbone > 3 %) et les météorites CM(2) (concentration en carbone entre 1,8 et 2,6 %) (Gibson et al., 1971; Botta and Bada, 2002). Toutefois deux limitations apparaissent :

- toutes les météorites qui tombent à la surface de la Terre, et donc par extrapolation sur Mars, ne sont pas des chondrites carbonées (Weisberg et al., 2006) ; les chondrites carbonées représentent entre 4 et 5 % de la population de météorites qui tombent à la surface de la Terre (Graham and Bevan, 1985; Lindstrom and Score, 1995; Zolensky et al., 2006)
- la matière carbonée est dominée par une phase carbonée « exotique ». Cette phase est constituée de macromolécules dont la composition chimique est difficile à identifier, souvent considérées comme des analogues de kérogènes terrestres (Botta and Bada, 2002).

Il apparaît donc que la part des météorites dans le bilan du carbone semble insignifiante par rapport à celle des micrométéorites. Par conséquent, les composés organiques de météorites devraient être présents dans le sol martien mais en proportion beaucoup plus discrète comparée à celles des micrométéorites (Bland and Smith, 2000). **Le taux d'accrétion annuel actuel de matière carbonée météoritique à la surface de Mars serait de $1,7 \times 10^{-10}$ g/m²/an.**

2.2. Sources endogènes sur Mars

Les **sources endogènes** sont par définition des sources de matière organique **propres à Mars**. Actuellement aucune donnée de terrain n'a mis en évidence de telles sources. Par comparaison avec les autres corps du système solaire, différentes sources endogènes auraient pu être à l'origine d'une partie de la matière organique sur Mars telles que la présence d'une activité biologique, ce qui est le cas de la Terre, ou bien des synthèses atmosphériques de composés organiques, ce qui est le cas également de la terre mais aussi de l'atmosphère de Titan.

2.2.1. Sources endogènes : synthèses atmosphériques abiotiques

La synthèse abiotique de composés organiques dans l'atmosphère des planètes a été suggérée, notamment dans le cas de la Terre primitive (Miller, 1953; Miller and Urey, 1959). En supposant que l'atmosphère primitive terrestre ait été une atmosphère réductrice (présence de méthane, de dihydrogène H_2 ou encore d'ammoniac NH_3), des voies de synthèse photochimique auraient pu conduire à la formation de molécules organiques (Miller, 1953; Miller and Urey, 1959). Toutefois, la composition de l'atmosphère primitive reste sujette à débat et aurait pu être oxydante (présence de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau et d'azote N_2) empêchant toute synthèse organique (Bernstein, 2006).

Titan est le meilleur exemple de synthèse atmosphérique abiotique à l'échelle planétaire. Son atmosphère dense et légèrement réductrice, composée principalement d'azote et d'une fraction importante de méthane, est soumise à de nombreuses sources d'énergie (UV, VUV, rayons X, rayons cosmiques galactiques, électrons magnétosphérique et interplanétaires). Titan est donc un véritable réacteur organique (Raulin et al., 1992).

Mars possède actuellement une atmosphère oxydante composée essentiellement de dioxyde de carbone CO_2 avec quelques traces de monoxyde de carbone CO et de vapeur d'eau H_2O (Kuiper, 1955; Owen, 1992). Des expériences de laboratoire ont testé l'évolution chimique de ces composés atmosphériques soumis à une source d'irradiation dans le domaine ultraviolet (pour des longueurs d'onde au dessus de 200 nm), en présence d'un analogue de sol martien. Les résultats de ces expériences indiquèrent la formation de composés organiques volatiles (Figure 5) dont la cinétique de formation est notamment dépendante de la concentration en CO (Hubbard et al., 1971; Hubbard et al., 1973).

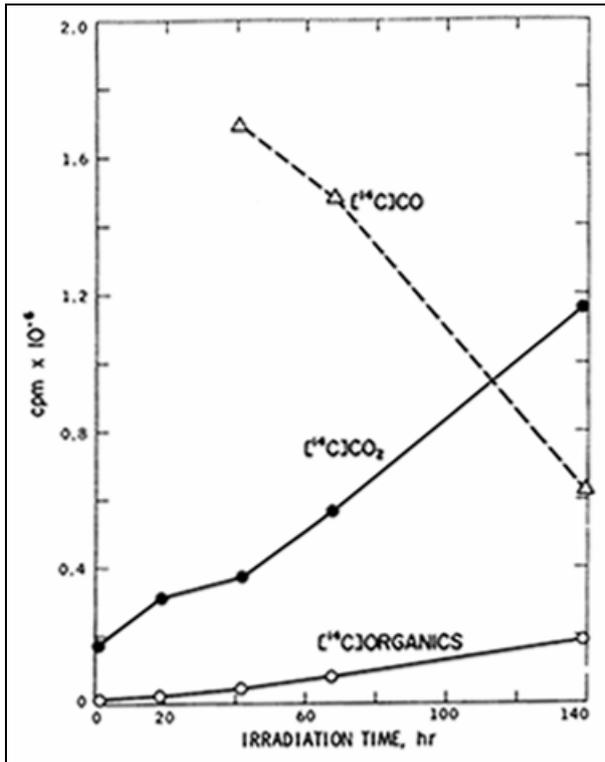


Figure 5 : Production expérimentale de composés organiques (en désintégration de ^{14}C par minute) en fonction du temps d'irradiation (en heures) à partir de l'interaction du rayonnement ultraviolet (lampe à Xénon) et d'une atmosphère simulant l'atmosphère martienne composée de CO_2 (97 %), de CO (0,2 %) et de vapeur d'eau H_2O (2,8 %) en présence d'un sol stérile (30 mg). Le ^{14}C sert à suivre, par désintégration radioactive, l'évolution des différents composés. Il est à noter que du CO_2 est également produit à partir de la photodestruction des composés organiques produits lors de leur interaction avec le rayonnement ultraviolet. Au final seul le CO est consommé, la production de composés organiques stoppe lorsque tout le CO a réagi. Sources : (Hubbard et al., 1971; Hubbard et al., 1973)

Depuis l'annonce de la découverte possible de méthane dans l'atmosphère de Mars, de nouveaux modèles photochimiques ont été élaborés à partir de ce nouveau constituant. Ces modèles photochimiques prédisent d'ailleurs la formation de composés organiques volatiles dans l'atmosphère de Mars à partir de la photodissociation du méthane (Wong et al., 2003; Wong et al., 2004).

Par conséquent, des modèles photochimiques et des simulations expérimentales indiquent que des composés organiques volatiles, dans les conditions atmosphériques martiennes, pourraient être actuellement produits à partir des constituants de l'atmosphère martienne. Toutefois, aucune estimation des éventuels taux de production de ces différents composés n'existe actuellement.

2.2.2. Sources endogènes : synthèses biologiques

Les conditions environnementales passées de la surface de Mars auraient été favorables à l'émergence et au maintien d'une activité biologique, même rudimentaire, durant les 700 premiers millions d'années de son histoire. Certains auteurs estiment même que la détection (controversée) du méthane dans l'atmosphère de Mars pourrait être l'indication de la présence d'une activité biologique, enfouie en profondeur dans des niches écologiques (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004). Les organismes vivants sont les premiers producteurs de composés organiques sur la Terre (Chyba et al., 1990). Il est donc envisageable que, si une activité biologique est apparue sur Mars et a perduré

jusqu'à aujourd'hui, des composés organiques d'origine biologique soient présents. Par contre si cette activité biologique est éteinte, il est également possible que ce soient des enregistrements organiques fossiles qui aient pu perdurer.

Par conséquent, Mars reste à ce jour l'un des objets du système solaire qui présente un très fort intérêt pour de l'exobiologie, compte tenu de ses conditions environnementales passées. Bien qu'aucune preuve concrète en faveur, ni même en défaveur d'une vie passée et/ou présente sur Mars n'a été apportée, la synthèse biologique, comme source de molécules organiques sur Mars, est à prendre en considération. En l'absence d'informations, il est impossible de quantifier l'apport d'une éventuelle activité biologique martienne dans le bilan de la matière organique.

Il a également été évoqué que les différentes sondes qui ont terminé leur voyage à la surface de Mars, aient pu contenir des microorganismes terrestres de type bactérien. Avant même que la première sonde d'exploration in situ à destination de Mars n'ait atterri à sa surface, la question de la contamination de la planète par des organismes vivants terrestres faisait débat (Horowitz et al., 1967; Sagan et al., 1968). Depuis, dix sondes ont atterri ou se sont écrasées à la surface de Mars. Bien que toutes fussent stérilisées avant leur voyage, de nombreux auteurs scientifiques estiment que certaines souches de bactéries auraient la capacité de résister aux divers processus de stérilisation employés, par sporulation, c'est-à-dire par production de spores. Un spore est constitué d'une enveloppe protéique capable de résister aux conditions environnementales extrêmes sur des périodes pouvant atteindre le million d'année (Debus, 2005). Ces mêmes spores pourraient être également résistants aux conditions de la surface de Mars, notamment protégés du rayonnement ultraviolet par les composants des sondes (Scher, 2002; Schuerger et al., 2003; Debus, 2005). Des estimations du nombre de spores sur chaque site d'atterrissage donneraient une valeur comprise entre 10^6 et 10^9 spores (Debus, 2005), **ce qui correspondrait à un apport maximale de matière carbonée de 7×10^{-15} g/km²**. Par conséquent il semblerait que l'apport de matière carbonée terrestre soit négligeable dans le bilan de la matière organique sur Mars.

3. Inventaire des molécules organiques susceptibles d'être présentes sur Mars

Trois sources principales peuvent être à l'origine de la matière organique sur Mars : le milieu interplanétaire, des synthèses atmosphériques abiotiques, et plus hypothétiquement une activité biologique martienne passée et/ou présente, voire une contamination par des microorganismes vivants terrestres. L'apport de matière carbonée à la surface de Mars devrait être dominé par les micrométéorites. Par conséquent, après avoir identifié ces sources, la nature des différents composés organiques susceptibles d'être présents sur Mars sera détaillée par la suite.

3.1. Les molécules organiques exogènes

3.1.1. Les molécules organiques présentes dans les micrométéorites

La matière organique présente dans les micrométéorites suscite le plus grand intérêt, car celles-ci doivent contenir la fraction carbonée préservée après la pénétration atmosphérique des IDPs. La composition moléculaire de la fraction organique des micrométéorites qui atterrissent sur Mars peut être déterminée à partir des données collectées sur la Terre. Chaque année, l'apport massique de micrométéorites en provenance du milieu interplanétaire est estimé entre 20000 et 60000 tonnes (Love and Brownlee, 1993; Maurette, 1998; Taylor et al., 1998). Une fraction de cette masse est collectée en Antarctique. Elles sont communément appelées AMMs pour Antarctic micrometeorites. Elles contiennent essentiellement des **acides aminés** (Tableau 6) et des **Hydrocarbures Aliphatiques Polycycliques (HAP)** (Maurette, 1998).

Les acides aminés se séparent en deux groupes : les acides aminés protéiques, c'est-à-dire les acides aminés présents dans les protéines des organismes vivants terrestres et les acides aminés non protéiques, c'est-à-dire qui ne sont pas synthétisés par les organismes vivants terrestres et sont produits par des processus abiotiques (Brinton et al., 1998; Glavin et al., 2004).

| Size Sample (Mass ^a) | 50–100 µm | | 100–400 µm | | | |
|--|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | A94 ^a (113 µg) | C91 ^a (70 µg) | B94 ^a (1060 µg) | C94 ^a (1360 µg) | A91 ^b (50 µg) | IV94 ^b (166 µg) |
| <i>Protein amino acids</i> | | | | | | |
| D-Asp | <0.2 | <0.3 | <0.5 | <0.4 | 10 | 20 |
| L-Asp | 18 | 18 | 1.5 | 1.4 | 34 | 40 |
| L-Ser | 18 | 102 | <0.3 | 0.8 | 85 | 7 |
| L-Glu | 15 | 18 | 0.8 | 1.4 | 280 ^d | 40 ^d |
| Gly | 22 | 7 | 0.3 | <0.2 | 260 | 5 |
| D-Ala | <0.1 | <0.2 | <0.3 | 0.2 | 570 | <0.1 |
| L-Ala | 7 | 18 | 0.8 | 0.8 | 620 | 60 |
| L-Val | 22 | <20 | 0.5 | <1.1 | NR | NR |
| <i>Non-protein amino acids</i> | | | | | | |
| β-Ala | <0.1 | <0.2 | <0.3 | <0.3 | NR | NR |
| AIB | <0.2 | <0.1 | <0.3 | <0.5 | 280 | <0.1 |
| D,L-α-ABA | <0.1 | <0.1 | <0.2 | <0.2 | NR | NR |
| D,L-β-ABA | <0.1 | <0.2 | <0.3 | <0.3 | NR | NR |
| γ-ABA | <0.4 | <0.7 | <0.7 | <0.8 | NR | NR |
| D,L-Iva | <1 | <1 | <2 | <2 | <13 | <0.1 |

Tableau 6 : Liste des acides aminés détectés dans les AMMs dont les valeurs d'abondance sont exprimées (en ppm). La taille des échantillons correspond au diamètre des micrométéorites, exprimée en µm. Les masses, exprimées (en µg), pour chaque échantillon correspondent à la somme des masses de plusieurs micrométéorites (entre 30 et 35 micrométéorites). Elles sont calculées à partir de l'équation : $m = N \times \rho \times V$, dans laquelle N est le nombre de micrométéorites, ρ la densité moyenne des micrométéorites (égale à 2,5 g/cm³) et V le volume des micrométéorites en considérant que chaque grain est une sphère parfaite. Pour le calcul du volume V , la valeur du diamètre moyen utilisée est 75 µm dans la gamme 50-100 µm et 250 µm pour la gamme 100-400 µm. Deux groupes d'acides aminés ont été détectés dans les AMMs : 1/ les acides aminés protéiques : Aspartate (Asp), Sérine (Ser), Glutamate (Glu), Glycine (Gly), Alanine (Ala), Valine (Val), 2/ les acides aminés non protéiques : β-Alanine (β-Ala), Acide α-aminoisobutyrique (AIB), Acide Amino-*n*-Butyrique (ABA), Isovaline (Iva). Sources : (a) (Glavin et al., 2004), (b) (Brinton et al., 1998)

La plupart des acides aminés protéiques détectés ne sont que sous la seule forme énantiomérique L, ce qui met clairement en évidence une contamination terrestre (Brinton et al., 1998; Maurette, 1998; Glavin et al., 2004). En effet, tous les organismes vivants terrestres synthétisent uniquement des acides aminés protéiques sous la forme L, et ce sont ces acides aminés protéiques qui entrent très majoritairement dans l'élaboration de leurs peptides. Toutefois il semblerait que l'alanine et l'aspartate, présents sous les deux formes énantiomériques dans un mélange à peu près racémique (Brinton et al., 1998), aient une origine extraterrestre.

Les acides non protéiques détectés comme l'acide α-aminoisobutyrique (AIB), le plus abondant, et l'isovaline, dans un mélange racémique (Brinton et al., 1998; Maurette, 1998), ont bien une origine extraterrestre puisqu'ils ne sont pas synthétisés par les organismes vivants terrestres (Figure 6).

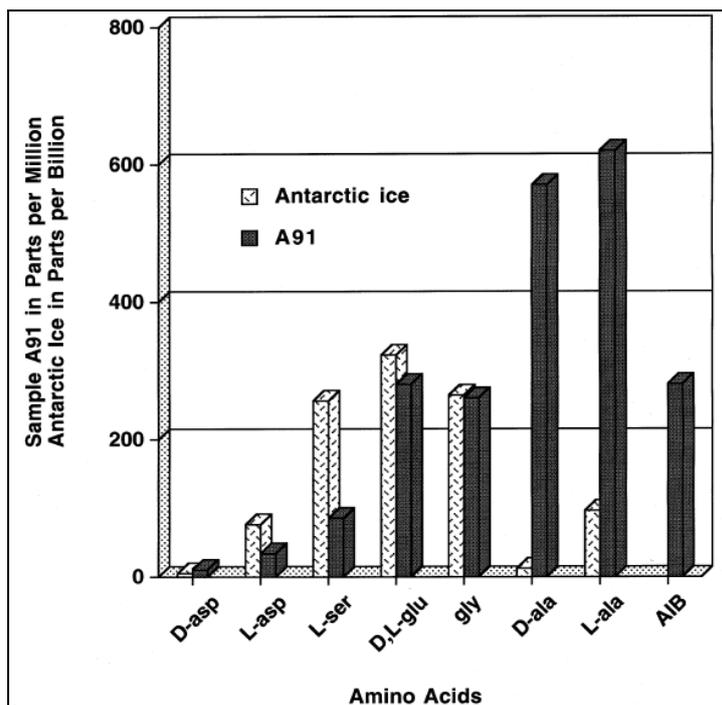


Figure 6 : Comparaison de la distribution des acides aminés détectés dans les micrométéorites AMM A91 (histogramme noir) et de la glace collectée en Antarctique (histogramme clair). La concentration en aspartate, en sérine, en glutamate et en glycine dans cet échantillon a pour origine une contamination terrestre. Aucune molécule d'AIB n'a été détectée ce qui confirme son origine extraterrestre. Le cas de l'alanine est plus complexe : cette molécule est présente sous ses deux formes énantiomériques dans la glace, toutefois les concentrations de ses deux énantiomères sont à la fois beaucoup plus élevées et égales dans la micrométéorite. Ce rapport racémique serait en faveur d'une origine extraterrestre. Sources : (McDonald and Bada, 1995; Brinton et al., 1998)

Plusieurs HAP (Figure 7) ont été détectés dans la matière carbonée des micrométéorites (Maurette, 1998). Les HAP dominants sont le phénanthrène, le pyrène, le chrysène et le tétraméthyl-phénanthrène (Clemett et al., 1998). Ces molécules représentent la majorité de la matière organique des micrométéorites. Couplé au fait que **les micrométéorites représenteraient la source principale de matière carbonée à la surface de Mars, les HAP seraient alors la famille de molécules organiques la plus abondante.**

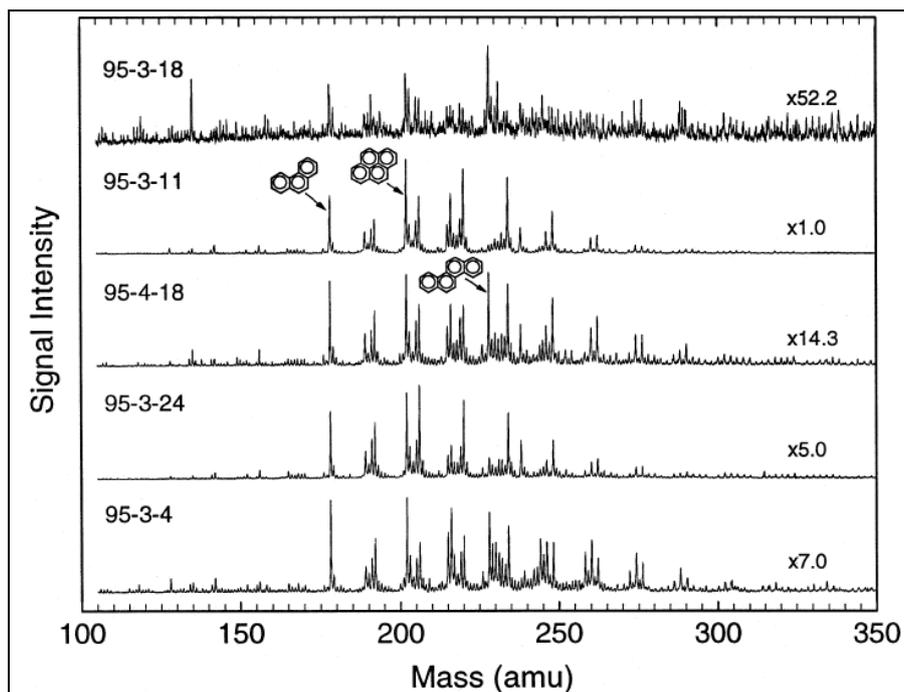


Figure 7 : Spectre de masse de HAP détectés dans certaines AMMs (ici 5 échantillons). Les HAP les plus abondants sont le phenanthrène (3 cycles), le pyrène (4 cycles, en haut) et le chrysène (4 cycles, en bas). Source : (Clemett et al., 1998)

D'après les auteurs de ces travaux, la présence de ces HAP ne serait pas due à de la contamination terrestre. Ils mettent en avant les arguments suivants :

- les spectres de masse des HAP mettent en évidence une altération thermique causée par l'entrée des micrométéorites dans l'atmosphère terrestre
- les spectres sont qualitativement très ressemblants à des spectres obtenus à partir de chondrites carbonées alors qu'ils sont beaucoup moins complexes de ceux qui auraient été obtenus en présence d'une contamination terrestre
- des particules de rouille provenant de l'altération des installations mises en place pour prélever les micrométéorites ont été collectées en même temps que les micrométéorites. Ces particules ont une morphologie similaire à certaines micrométéorites notamment une grande surface capable de piéger des contaminants terrestres. L'analyse de ces particules (Figure 8) n'a révélé aucune trace de HAP

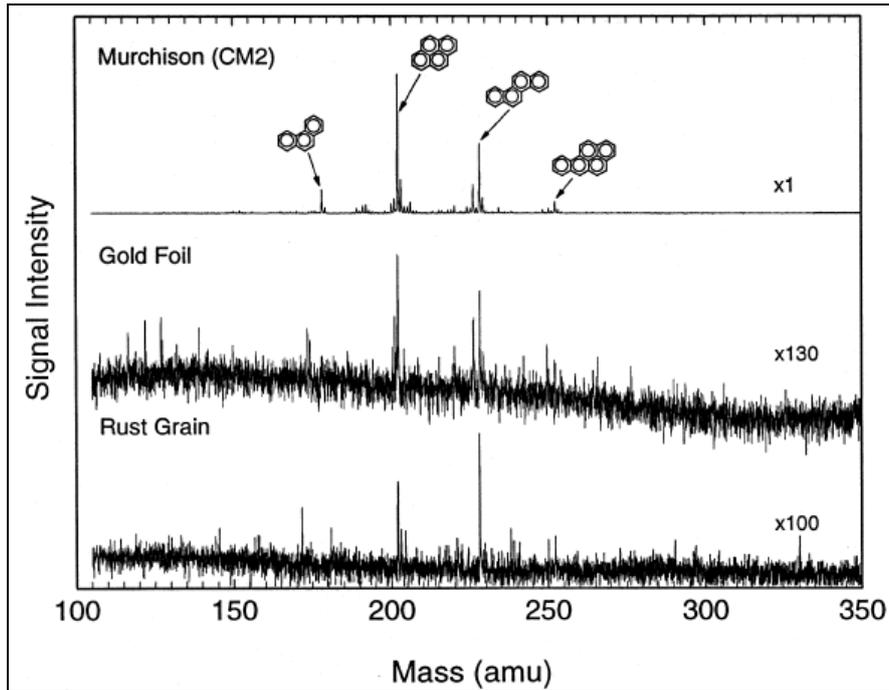


Figure 8 : Comparaison des spectres de masses des HAP présents dans la météorite de Murchison et dans les particules de rouille prélevées avec les AMMs. L'utilisation de la météorite de Murchison comme étalon réside dans le fait qu'elle est considérée comme préservée de toute contamination terrestre, ce qui signifie que les HAP présents ont une origine extraterrestre. Aucun HAP n'est présent dans ces particules de rouille ce qui indique l'absence de contamination terrestre des micrométéorites. Sources : (Clemett et al., 1998; Maurette, 1998)

3.1.2. Les molécules organiques dans les chondrites carbonées

Tout comme pour les micrométéorites, la composition moléculaire de la fraction organique apportées par les météorites à la surface de Mars peut être déterminée à partir de la composition moléculaire organique des chondrites carbonées retrouvées à la surface de la Terre. Chaque année, l'apport massique annuel de météorites à la surface de la Terre est compris entre 3 et 30 tonnes (Halliday et al., 1989; Bland et al., 1996). Parmi ces météorites, les chondrites carbonées CM et CI contiennent de la matière carbonée, constituée en partie de molécules organiques (Cronin et al., 1988; Botta and Bada, 2002; Brack and Murdin, 2002; Pizzarello et al., 2006). La chondrite carbonée CM de Murchison est à ce titre l'une des météorites les plus étudiées. Elle est considérée comme un standard dans la détection de matière organique extraterrestre. L'intérêt de cette météorite réside dans le fait qu'elle fut découverte peu de temps après sa chute, en 1969, par conséquent elle est considérée comme non contaminée par des organismes vivants terrestres (Botta and Bada, 2002). De très nombreux travaux ont tenté d'établir la

composition élémentaire et minéralogique de cette météorite mais surtout sa composition en molécules organiques.

La matière organique carbonée chondritique se sépare en deux groupes : la fraction carbonée insoluble et la fraction carbonée soluble. La matière carbonée insoluble est très difficile à extraire et à isoler. Elle est constituée de composés similaires aux « kérogènes » terrestres dont la structure exacte n'est pas définie (Cronin et al., 1988; Botta and Bada, 2002; Brack and Murdin, 2002; Pizzarello et al., 2006). En première approche il semblerait que ces kérogènes soient constitués de structures aromatiques similaires à des macromolécules de HAP (Zinner, 1988). La matière organique soluble est plus facile à analyser et est constituée d'un grand nombre de familles de molécules organiques dont les structures chimiques sont parfaitement définies (Tableau 7).

| Compound class | Concentration (ppm) |
|--|---------------------|
| Amino acids | |
| CM meteorites | 17–60 |
| CI meteorites | ~5 ^a |
| Aliphatic hydrocarbons | >35 |
| Aromatic hydrocarbons | 3319 ^b |
| Fullerenes | >100 ^c |
| Carboxylic acids | >300 |
| Hydroxycarboxylic acids | 15 |
| Dicarboxylic acids and Hydroxydicarboxylic acids | 14 |
| Purines and Pyrimidines | 1.3 |
| Basic N-heterocycles | 7 |
| Amines | 8 |
| Amides linear | >70 |
| cyclic | >2 ^d |
| Alcohols | 11 |
| Aldehydes and Ketones | 27 |
| Sulphonic acids | 68 |
| Phosphonic acids | 2 |

Tableau 7 : Abondance des composés organiques solubles détectés dans les chondrites carbonées. La concentration en acides aminés a été déterminée à partir de plusieurs chondrites CM et CI. La plupart des données proviennent de l'étude de la chondrite de Murchison, excepté pour les hydrocarbures aromatiques (b) et les fullerènes (c). (a) : abondance moyenne dans les chondrites carbonées CI Orgueil et Ivuna (Ehrenfreund et al., 2001), (b) pour la chondrite carbonée Yamato-791198 (Naraoka et al., 2000), (c) dans la météorite d'Allende (Becker et al., 1994), (d) (Cooper and Cronin, 1995). Sources : (Cronin et al., 1988; Botta and Bada, 2002; Brack and Murdin, 2002; Pizzarello et al., 2006)

Les différentes familles de molécules organiques détectées sont, par abondance décroissante :

- des **HAP** (Hahn et al., 1988; Krishnamurthy et al., 1992) (Figure 9)

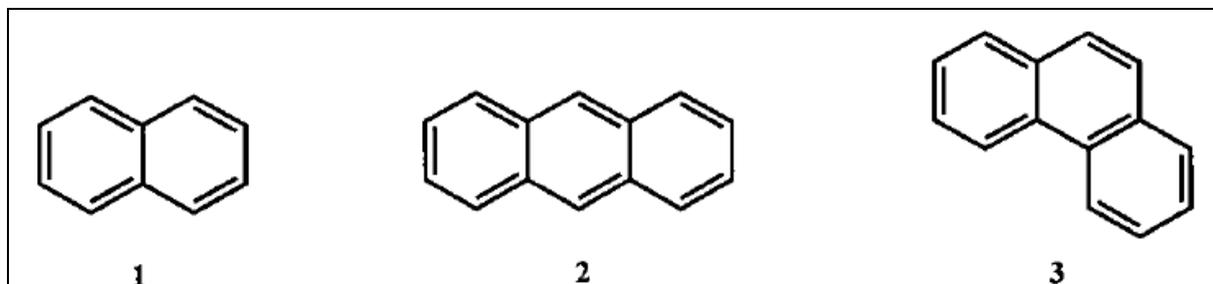


Figure 9 : Illustration de certains HAP détectés dans les chondrites carbonées. (1) le naphthalène, (2) l'anthracène et (3) le phénanthrène. Sources : (Hahn et al., 1988; Krishnamurthy et al., 1992; Botta and Bada, 2002; Brack and Murdin, 2002)

- des **acides carboxyliques** (Yuen et al., 1984) (Figure 10)

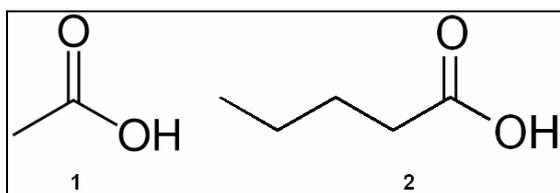


Figure 10 : Illustration des acides carboxyliques les plus abondants dans les météorites : (1) l'acide acétique et (2) l'acide valérique. Source : (Yuen et al., 1984)

- des **fullerènes** (Becker et al., 1994)
- des **amides linéaires et cycliques** (Cooper and Cronin, 1995) qui sont des précurseurs d'acides aminés et des bases azotées (Figure 11)

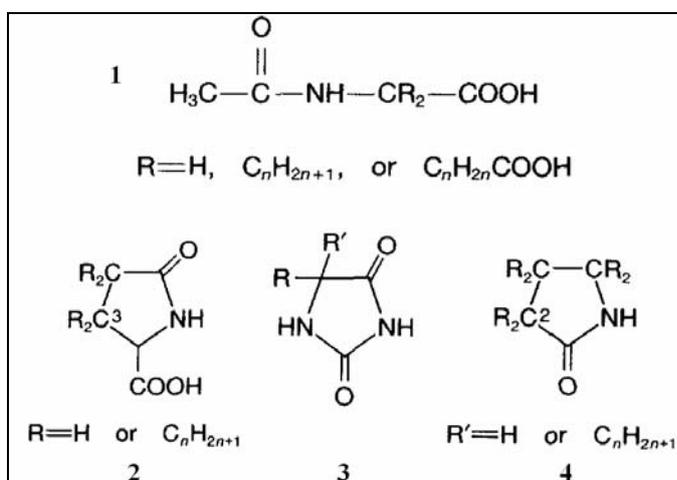


Figure 11 : Illustration de quatre classes d'amides linéaires et cycliques détectés dans les chondrites carbonées. (1) acides aminés N-acétyle, (2) carboxy lactames, (3) acides aminés hydantoïnes, (4) lactames. Source : (Cooper and Cronin, 1995)

- des **acides sulfoniques** et **phosphoniques** (Cooper et al., 1992)
- des **acides aminés** dont des acides aminés protéiques et des acides aminés non protéiques (Figure 12) (Kvenvolden et al., 1970). En tout, plus de 70 acides aminés différents ont été mis en évidence. L'abondance totale des acides aminés dans cette chondrite est de 10 ppm ce qui correspond à un peu plus de 0,1 % de la fraction organique soluble de la météorite de Murchison (Greenberg et al., 1993; Botta and Bada, 2002). D'autres chondrites carbonées CM et CI, notamment Orgueil et Ivuna, contiennent également des acides aminés (Ehrenfreund et al., 2001)

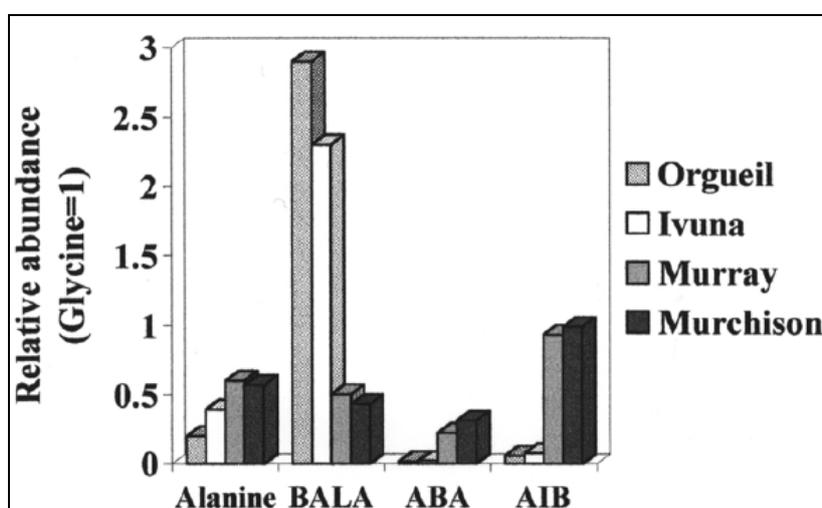


Figure 12 : Concentration de quatre acides aminés par rapport à la concentration en glycine dans deux chondrites carbonées CI (Orgueil et Ivuna) et deux chondrites carbonées CM (Murray et Murchison). Il s'agit des acides aminés les plus abondants dans les chondrites carbonées : Glycine, Alanine, BALA : β -Alanine, ABA : Acide α -Amino-n-Butyrique, AIB : Acide α -aminolsoButyrique. Source : (Botta and Bada, 2002)

- des **hydrocarbures aliphatiques** (Cronin and Pizzarello, 1990)
- des **acides hydroxycarboxyliques** (Peltzer and Bada, 1978; Cronin et al., 1993), **dicarboxyliques** (Cronin et al., 1993) et **hydrodicarboxyliques** (Cronin et al., 1993)

- des **aldéhydes** et des **cétones** (Jungclaus et al., 1976b) (Tableau 9)

| Compound | Formula | Approximate Concentration |
|------------------|--|---------------------------|
| | | µg per g Murchison |
| formaldehyde | HCHO | ? |
| acetaldehyde | CH ₃ CHO | 7 |
| propionaldehyde | CH ₃ CH ₂ CHO | 3 |
| isobutyraldehyde | (CH ₃) ₂ CHCHO | ? |
| n-butyraldehyde | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO | 1 |
| acetone | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$ | 6 |
| 2-butanone | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ | 2 |
| 3-pentanone | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ | 3 |
| 2-pentanone | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ | 5 |

Tableau 8 : Liste des aldéhydes et des cétones détectés dans la chondrite de Murchison. Leurs abondances sont exprimées (en µg par g). Source : (Jungclaus et al., 1976b)

- des **alcools** (Jungclaus et al., 1976b) (Tableau 9)

| Compound | Formula | Approximate Concentration |
|----------------|--------------------------------------|---------------------------|
| | | µg per g Murchison |
| methanol | CH ₃ OH | 5 |
| ethanol | CH ₃ CH ₂ OH | 3 |
| isopropanol | (CH ₃) ₂ CHOH | 2 |
| butyl alcohols | C ₄ H ₉ OH | 1 |

Tableau 9 : Liste des alcools, détectés dans la chondrite de Murchison. Leurs abondances sont exprimées (en µg par g). Source : (Jungclaus et al., 1976b)

- des **amines** (Jungclaus et al., 1976a; Pizzarello et al., 1994)
- des molécules hétérocycliques à base d'azote, c'est-à-dire les **bases purines** et **pyrimidines** (Stoks and Schwartz, 1982; Krishnamurthy et al., 1992), qui jouent notamment un rôle central dans les processus biochimiques terrestres puisque certains sont des composants de l'ADN et de l'ARN (Figure 13).

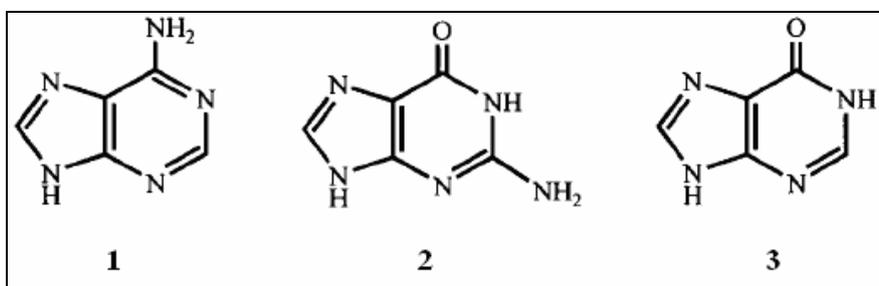


Figure 13 : Illustration de certaines molécules hétérocycliques à base d'azote, détectées dans les chondrites carbonées : (1) Adénine, (2) guanine et (3) hypoxanthine. Sources : (Stoks and Schwartz, 1982; Krishnamurthy et al., 1992; Botta and Bada, 2002)

La diversité des composés organiques dans les chondrites carbonées CM et CI (notamment dans la météorite de Murchison) est donc beaucoup plus importante que dans les micrométéorites. Les HAP représentent la grande majorité (environ 80 %) de la fraction soluble (Cronin et al., 1988; Botta and Bada, 2002; Brack and Murdin, 2002; Pizzarello et al., 2006), le reste étant essentiellement des acides carboxyliques et des fullerènes.

3.2. Les molécules organiques endogènes

3.2.1. Les molécules organiques atmosphériques

Les différentes expériences d'irradiation de composés atmosphériques martiens tels que CO₂, CO et H₂O, dans le domaine ultraviolet et en présence d'un analogue de sol martien, ont conduit à la formation de plusieurs composés organiques volatiles. Ces composés organiques sont le **formaldéhyde** HCHO, **l'acétaldéhyde** C₂H₄O, **l'acide glycolique** C₂H₄O₃ et **l'acide formique** HCOOH (Hubbard et al., 1971; Hubbard et al., 1973).

Les modèles photochimiques, basés sur la photodissociation du méthane, prédisent également la formation de formaldéhyde, mais aussi celle de **méthanol** CH₃OH, **d'éthane** C₂H₆ et d'autres hydrocarbures à partir de l'éthane (Figure 14).

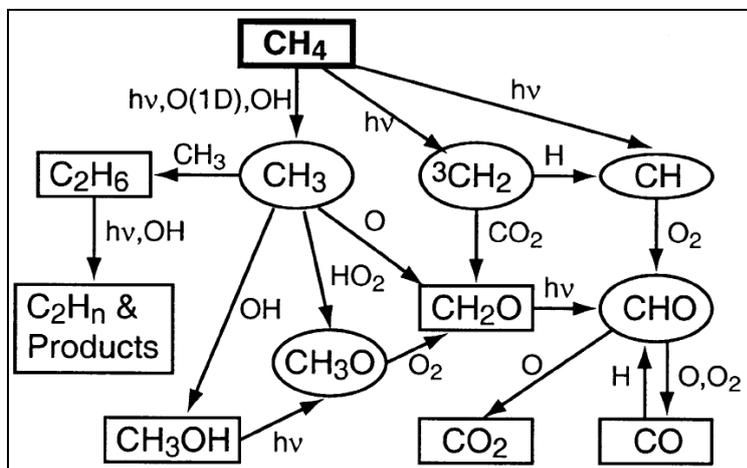


Figure 14 : Modèle photochimique prédisant la formation de composés organiques dans l'atmosphère martienne tels que le formaldéhyde (HCHO), l'éthane (C₂H₆) et le méthanol (CH₃OH) à partir de la photodissociation du méthane (CH₄). Source : (Wong et al., 2004)

3.2.2. Les molécules organiques biologiques

Les cellules des organismes vivants terrestres sont composées d'une très grande diversité de molécules organiques. Toutefois certaines météorites contiennent elles même des molécules organiques qui composent les organismes vivants terrestres, tels que les acides aminés ou les bases azotées.

Dans le cadre de la recherche d'une activité biologique passée et/ou présente sur Mars, les biomarqueurs spécifiques du vivant sur Terre sont parmi les cibles les plus pertinentes à étudier. Un biomarqueur, appelé également fossile chimique ou marqueur moléculaire, est un composé organique qui est corrélé à une source génétique. Les biomarqueurs ont une structure moléculaire définie et sont donc reliés directement ou indirectement (via des processus d'altération dus à des phénomènes de diagenèse) à des sources biogéniques et ne sont pas synthétisés par des processus abiotiques (Simoneit et al., 1998; Simoneit, 2004). L'intérêt des biomarqueurs comme indicateurs de processus biogéniques, paléoenvironnementaux ou géochimiques sur la Terre a été largement accepté (Mackenzie et al., 1982; Given, 1987). Les biomarqueurs se séparent en deux groupes principaux (Tableau 10) :

- des composés organiques instables qui donnent accès à des processus biologiques contemporains ou récents (moins de 1 million d'années) comme les protéines, les polysaccharides, les nucléotides comme l'ADN et l'ARN ou des lipides insaturés
- des composés lipidiques ou bitumineux qui donnent accès à des processus de biosynthèses sur des échelles géologiques beaucoup plus longues, tels que les isoprénoides (par exemple, la chlorophylle), les terpénoides tels que les stéroïdes, les hopanoïdes et les caroténoïdes (ou pigments) et certains biopolymères.

| Compound class ^a | Common biotic source | Analytical detection method |
|--|-------------------------|-----------------------------|
| 1. Labile compounds to assess contemporary or recent life processes | | |
| Amino acids/peptides | all life | GC, Py-GC |
| Sugars/polysaccharides | flora (some fauna) | GC |
| Nucleotides, bases, etc. | all life | specific methods |
| Unsaturated lipid compounds | all life | GC, GC-MS |
| 2. Lipid/bitumen compounds to assess biosynthesis in prior geological times: | | |
| Aliphatic hydrocarbons | ubiquitous/not specific | GC, GC-MS, GC-IRMS |
| Isoprenoids | biogenic | GC, GC-MS, GC-IRMS |
| Steroids | flora/fauna | GC-MS, GC-IRMS |
| Triterpenoids | flora/microbes | GC-MS, GC-IRMS |
| Diterpenoids | flora/microbes | GC-MS, GC-IRMS |
| Pigments | flora/microbes | HPLC-MS, HPLC-IRMS |
| Biopolymers | flora/microbes | Py-GC-MS |
| Novel and unknown biomarkers | – | GC-MS, Py-GC-MS |

Tableau 10 : Principaux biomarqueurs caractéristiques de la vie terrestre et les méthodes analytiques utilisées pour les détecter. (a) Les marqueurs du groupe 1 sont stables sur de très courtes périodes géologiques, les marqueurs du groupe 2 sont stables sur de longues périodes géologiques. Source : (Simoneit et al., 1998)

Les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars semblent inhospitalières pour des formes de vie telles que nous les connaissons (voir p. 249). Le choix a donc été de se focaliser sur les biomarqueurs qui sont préservés à l'échelle géologique, c'est-à-dire des périodes de plusieurs millions, voire de plusieurs milliards d'années. Les terpénoïdes sont généralement stables sur de longues périodes géologiques et sont donc utilisés comme indicateurs de biosynthèse dans d'anciens enregistrements rocheux (Simoneit, 2004).

Compte tenu également de la courte durée de conditions passées favorables à l'émergence d'une vie sur Mars (Bibring et al., 2006), il semble plus pertinent d'étudier dans un premier temps des biomarqueurs synthétisés par des organismes primitifs tels que les bactéries. Elles sont d'ailleurs les principaux producteurs de biomarqueurs sur la Terre (Simoneit, 2004). À ce titre les **hopanoïdes** représentent les meilleures cibles pour les raisons suivantes :

- ils sont essentiellement synthétisés par les organismes bactériens (Ourisson et al., 1987; Seifert et al., 1991; Brocks et al., 2003b) bien que quelques traces aient été détectées chez des organismes eucaryotes tels que les lichens ou les champignons (Seifert et al., 1991) (Figure 15)

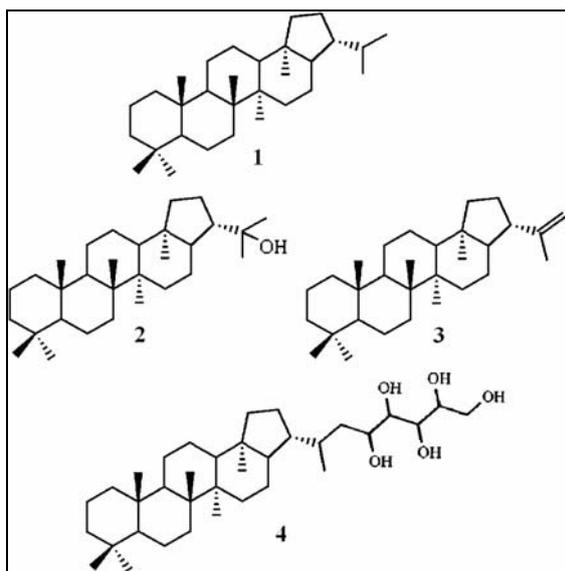


Figure 15 : Présentation de la famille des hopanoïdes (1). Les trois hopanoïdes les plus présents dans les membranes des bactéries sont (2) le diploptérol, $C_{30}H_{51}OH$ (3) le diploptène, $C_{30}H_{50}$, et (4) le bactériohopanepolyol, $C_{35}H_{62}O_5$. Toutes les bactéries qui synthétisent du bactériohopanepolyol, synthétisent également le diploptène et le diploptérol. Sources : (Ourisson et al., 1987; Simoneit et al., 1998; Brocks et al., 2003b)

- elles sont parmi les molécules organiques les plus anciennes découvertes à ce jour et datent de l'Archéen. Les plus anciens hopanoïdes ont un âge compris entre 2,78 et 2,45 milliards d'années (Brocks et al., 1999; Brocks et al., 2003a). Ils ont été découverts dans le craton de Pilbara, en Australie occidentale, dans des schistes argileux (Tableau 11)

| Archean biomarker | Interpretation |
|---|--|
| n-Alkanes | Predominantly membrane lipids of autotrophic and/or heterotrophic Bacteria and Eucarya |
| Methylalkanes | Predominantly Bacteria |
| Acyclic isoprenoids < C ₂₁ | Photosynthetic Bacteria; possibly photosynthetic Eucarya; possibly minor contribution from Archaea |
| Cyclohexylalkanes | Diagenetic cyclisation products of unbranched lipids |
| Cheilanthanes | Probably Eucarya or Bacteria |
| Hopanes | Bacteria, including cyanobacteria |
| 2 α -Methylhopanes | Cyanobacteria with oxygenic photosynthetic physiology |
| 3 β -Methylhopanes | Microaerophilic heterotrophic bacteria, probably methanotrophs and/or methylotrophs |
| Diahopanes | Diagenetic rearrangement product of hopanoids |
| Neohopanes | Diagenetic rearrangement product of hopanoids |
| C ₂₆ to C ₃₀ steranes | Eucarya of unknown phylogenetic position and unknown physiology |
| 4-Methylstigmastanes (C ₃₀) | Eucarya of unknown phylogenetic position and unknown physiology |
| Dinosteranes | In the Mesozoic and Cenozoic indicative for dinoflagellates, but in the Archean derived from Eucarya of unknown phylogenetic position and unknown physiology |
| 2 and 3-Methylsteranes | Diagenetic methylation products of desmethylsteroids |
| Diasteranes | Diagenetic rearrangement products of sterenes |
| Mono and triaromatic steroids | Diagenetic and catagenetic dehydrogenation products of sterenes |
| ¹³ C depleted kerogen | Possible indirect evidence for methanotrophs and methanogens |

Tableau 11 : Liste des biomarqueurs les plus anciens détectés à ce jour datant de l'Archéen, dans le craton de Pilbara, en Australie occidentale, dans des schistes argileux. Les hopanoïdes sont parmi les biomarqueurs les plus résistants sur de longues périodes géologiques. Source : (Brocks et al., 2003b)

- les techniques d'analyses employées (Tableau 10) pour les détecter sont des techniques qui peuvent être adaptées dans le cadre d'une exploration spatiale in situ martienne (Rushneck et al., 1978). Il s'agit des techniques GCMS
- les phénomènes de diagenèse liés à l'oxydation ou à la réduction des hopanoïdes (Figure 16) produisent des composés matures qui peuvent être

préservés sur de longues périodes géologiques (Simoneit, 1994; Simoneit, 2004). De même ces molécules résistent à des phénomènes de catagénèse (augmentation de la température et/ou de la pression), et produisent des composés très résistants, appelés des hopanes, tels que les trisnorhopanes, les trisnorhopanes, les 3β-méthylhopanes et les 2α-méthylhopanes (Brocks et al., 1999; Brocks et al., 2003a; Brocks et al., 2003b) (Figure 16 et Figure 17).

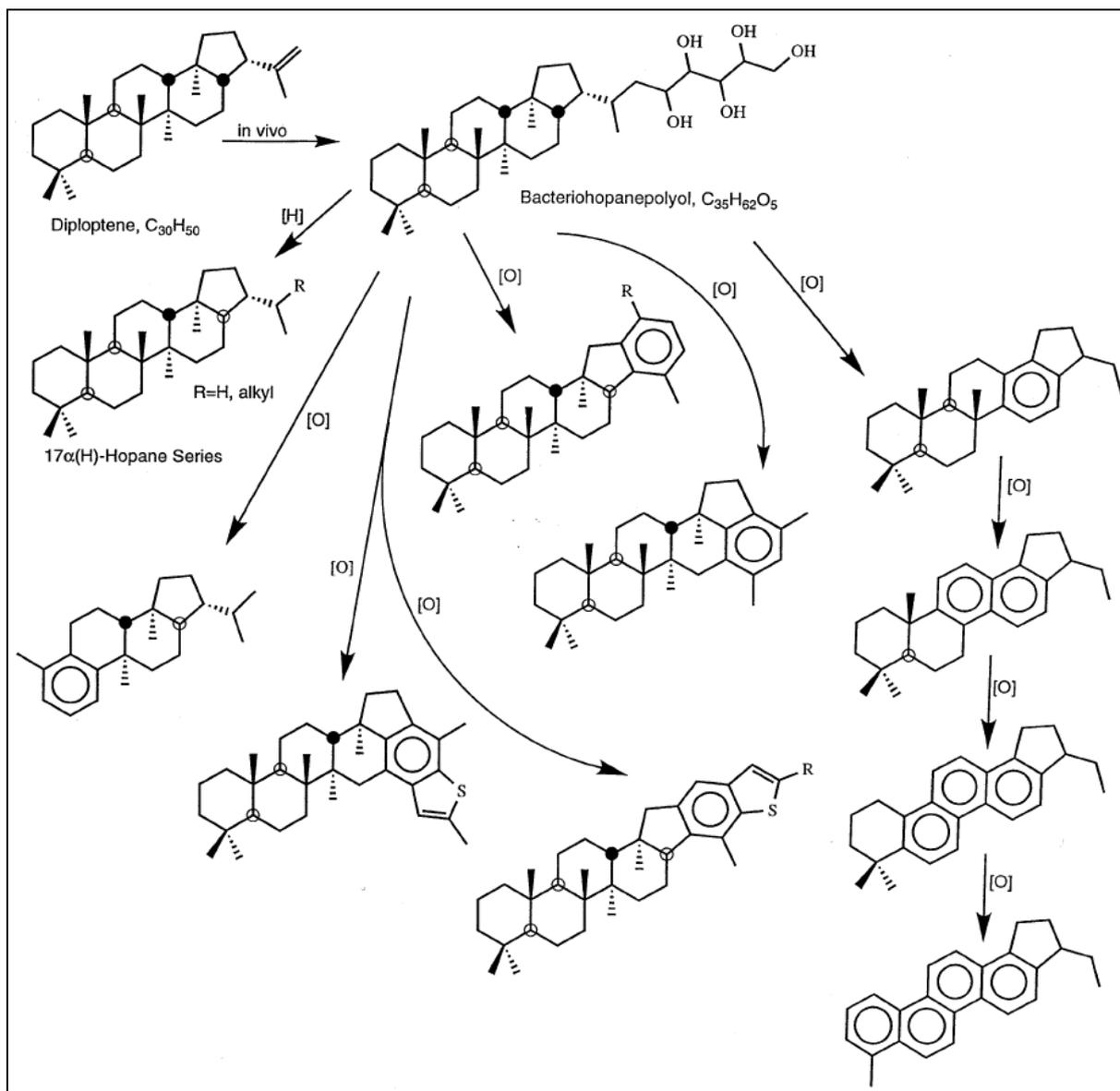


Figure 16 : Schéma d'altération des hopanoïdes : [H] par réduction (ou catagénèse) et [O] par oxydation des fonctions aromatiques ou par réaction avec du soufre pour produire des hétérocycles sulfurés. Les composés de départ dans ce schéma sont le diploptène et le bacteriohopanepolyol. Plus le degré d'oxydation est élevé (selon la voie [O], à droite), plus la formation de noyau benzénique est grande, plus le composé est stable dans les conditions environnementales terrestres sur de longues périodes géologiques. La catagenèse par réduction [H] produit également des composés très résistants : les hopanes. Sources : (Simoneit et al., 1998; Simoneit, 2004)

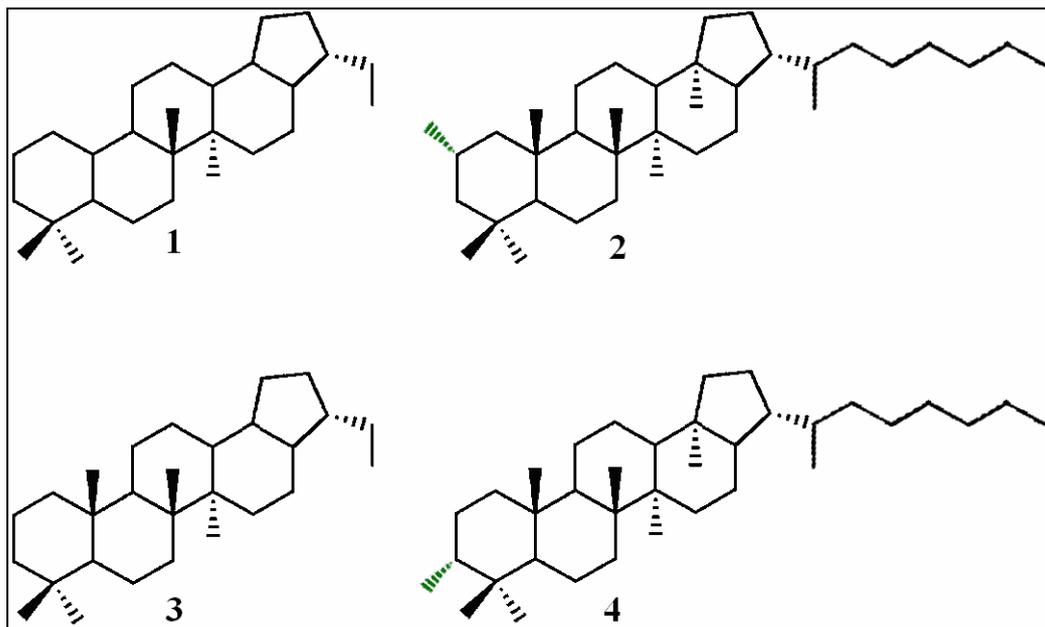


Figure 17 : Illustration des hopanoïdes produits par catagénèse (voie [H] dans la Figure 16). Seul le squelette carboné est conservé. Ces hopanoïdes sont alors appelés des hopanes et représentent des versions dégradées et saturées des hopanoïdes de départ. Ils sont parmi les biomarqueurs les plus résistants dont les plus anciens ont été trouvés dans des roches datant de l'Archéen : (1) trisorhopane, (2) 2 α -méthylhopane, (3) bisnorhopane, (4) 3 β -méthylhopane. Sources : (Simoneit et al., 1998; Brocks et al., 2003a; Brocks et al., 2003b; Simoneit, 2004)

Les hopanoïdes sont des composés organiques qui ont pour première fonction d'ajuster la perméabilité de la membrane cellulaire des bactéries et de l'adapter aux conditions environnementales extrêmes (Ourisson et al., 1987). Ils permettent de limiter la perte d'eau intracellulaire lorsque la bactérie est à l'air libre et lors de fortes variations de température. Leur structure de base se compose de 5 cycles carbonés hexagonaux et 1 pentagonal. Ils ne sont pas produits par tous les organismes bactériens, toutefois les organismes qui les synthétisent évoluent dans des environnements extrêmement divers tels que les milieux aérobies oxydants (Brocks et al., 2003b) et les milieux anaérobies réducteurs (Rohmer et al., 1984).

Cette faculté d'adaptation des hopanoïdes aux environnements extrêmes a donc pour origine leur grande résistance à l'altération hydrothermale, aux environnements oxydants ou réducteurs (phénomènes de diagenèse) (Simoneit, 1994; Simoneit, 2004) ou même à l'augmentation de température et de pression (phénomènes de catagénèse) (Simoneit et al., 1998). Ces phénomènes de diagenèse et de catagénèse qui altèrent, de manière générale, la matière organique entraînent une maturation chimique des hopanoïdes. Dans le cas notamment d'une augmentation de température dans une gamme comprise entre 200 et 300 °C, les hopanoïdes forment des hopanes (Figure 17) c'est-à-dire que le squelette en

carbone des hopanoïdes est conservé alors que toutes les fonctions chimiques disparaissent (Brocks et al., 2003a; Brocks et al., 2003b).

Les hopanoïdes offrent donc de nombreux atouts dans le cadre de la recherche d'une activité biologique passée et/ou présente sur Mars, bien que plus hypothétique, pour les raisons suivantes (Simoneit, 2004) :

- si la vie est apparue sur Mars et est encore présente, elle est très certainement basée sur la biochimie du carbone
- les contraintes liées à la tectonique et au géothermalisme ont pu être peu efficaces sur les temps géologiques
- ces composés ont pu être protégés d'une oxydation excessive en surface, voire même y résister.

les deux groupes d'hopanoïdes qui suscitent le plus d'intérêt sont :

- les hopanoïdes qui n'ont subi aucun phénomène de diagenèse ou de catagenèse. Ces deux phénomènes sont fréquents sur la Terre. Toutefois la catagenèse a pour origine principale la tectonique des plaques qui entraîne notamment des processus de compression ou d'enfouissement. À la vue des données actuelles, Mars semble être géologiquement pas ou peu active. Des enregistrements magnétiques de la croûte martienne indiqueraient la présence de mouvements de tectonique des plaques au début de l'histoire de Mars (Connerney et al., 1999; Connerney et al., 2005) mais depuis, aucune structure géomorphologique n'est en faveur de l'évolution de la croûte martienne comme ce qui est observable sur la Terre. La diagenèse est également fonction de l'altération hydrothermale (Simoneit et al., 1998) or la surface de Mars semble aride et figée. Par conséquent il est tout à fait envisageable que des hopanoïdes aient pu être préservés depuis la mort cellulaire de l'organisme qui l'a produit. Dans ce cadre, les cibles les plus pertinentes sont **le diploptène, le diploptérol et le bacteriohopanepolyol** (Figure 15) qui sont les hopanoïdes les plus communément synthétisés par les bactéries (Brocks et al., 2003b)
- les hopanoïdes qui ont subi des phénomènes de catagenèse et vraisemblablement de diagenèse, notamment d'oxydation. La surface de Mars est un milieu oxydant, il est donc également envisageable que les phénomènes d'oxydation aient été suffisants pour entraîner une maturation

chimique de certains hopanoïdes. Les différents types d'hopanes qui ont perduré sur la Terre, depuis environ 2,7 milliards d'années tels que les **trisorneohopanes**, les **trisorhopanes**, les **3 β -méthylhopanes** et les **2 α -méthylhopanes** seront également des cibles prioritaires (Brocks et al., 1999; Brocks et al., 2003a; Brocks et al., 2003b) (Figure 17).

3.3. Les molécules organiques matures

Un dernier groupe de molécules pourrait être présent à la surface de Mars, formées à partir des sources répertoriées précédemment, et représentées par des molécules organiques dites matures. Benner et al. (2000) ont émis l'hypothèse que des composés organiques en provenance du milieu interplanétaire, et plus hypothétiquement produits par une activité biologique passée et/ou présente, qui subiraient des phénomènes d'oxydation (réactivité du sol et/ou atmosphère oxydante) produiraient essentiellement des acides carboxyliques et leurs sels. Cette étude s'est toutefois focalisée sur les produits formés à partir des molécules organiques présentes dans la chondrite carbonée de Murchison (Tableau 12).

| Substance | Concentration (parts per million) | Metastable Products |
|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| Acid insoluble kerogen | 14500 | Benzenecarboxylic acids |
| Aliphatic hydrocarbons | 12-35 | Acetate |
| Aromatic hydrocarbons | 15-28 | Benzenecarboxylic acids |
| Monocarboxylic acids | ≈330 | Acetate/oxalate |
| 2-Hydroxycarboxylic acids | 14.6 | Acetate/carbonate |
| Alcohols (primary) | 11 | Acetate |
| Aldehydes | 11 | Acetate |
| Ketones | 16 | Acetate, benzenecarboxylic acids |
| Amines | 10.7 | Acetate |
| Urea | 25 | Carbonate |
| Heterocycles | 12 | Carbonate, other products |

Tableau 12 : Produits d'oxydation métastables potentiellement formés à partir de certains composés organiques présents dans la chondrite carbonée de Murchison. Source : (Benner et al., 2000)

Les auteurs de cette théorie suggèrent alors que ces composés seraient métastables dans ces conditions d'oxydations martiennes, et par conséquent l'apport primaire du milieu interplanétaire seul serait supérieur à leur taux de destruction, ce qui entraînerait une accumulation de ces composés organiques matures à la surface de Mars.

Ils stipulent également que ces composés n'auraient pas pu être détectés par le spectromètre de masse embarqué à bord des atterrisseurs Viking pour deux raisons principales :

- les sels de ses composés ne seraient pas volatiles à 500 °C, température maximale atteinte lors de la pyrolyse des échantillons de sol martien lors de la mission Viking
- en supposant que la température de pyrolyse fut suffisante, les éventuels produits de dégradation de ces composés seraient sous forme de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et d'eau c'est-à-dire des composés présents dans l'atmosphère de Mars. Il aurait donc été difficile de dissocier les produits de pyrolyse de ces composés organiques et l'atmosphère martienne.

À partir des composés organiques présents dans la météorite de Murchison, ils en déduisent les voies de synthèses par oxydation et les produits obtenus :

- les hydrocarbures aliphatiques produiraient des **acides carboxyliques** (Figure 18)

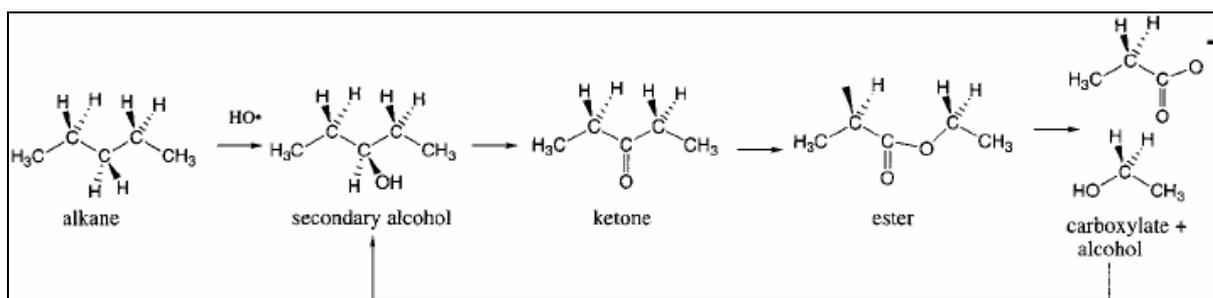


Figure 18 : Dégradation oxydante d'un hydrocarbure aliphatique, ici le pentane, en acide carboxylique, ici l'acide acétique. Cet acide pourrait exister également sous la forme de sel d'acétate. Source : (Benner et al., 2000)

- les hydrocarbures monoaromatiques produiraient de **l'acide benzoïque** (Figure 19)

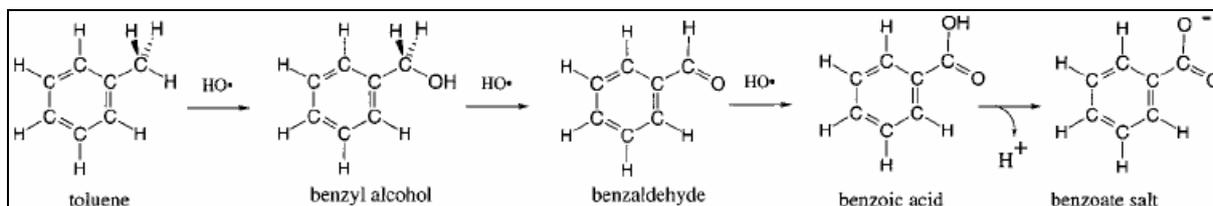


Figure 19 : Dégradation oxydante d'un hydrocarbure monoaromatique, ici le toluène, en acide benzoïque. Cet acide pourrait exister également sous la forme de sel de benzoate. Source : (Benner et al., 2000)

- les HAP notamment le naphtalène, le phénanthrène et l'antracène produiraient de **l'acide phtalique** (Figure 20), tandis que les plus gros HAP produiraient des **acides benzènetricarboxyliques, tetracarboxyliques, pentacarboxyliques** ou **hexacarboxyliques** (Figure 21)

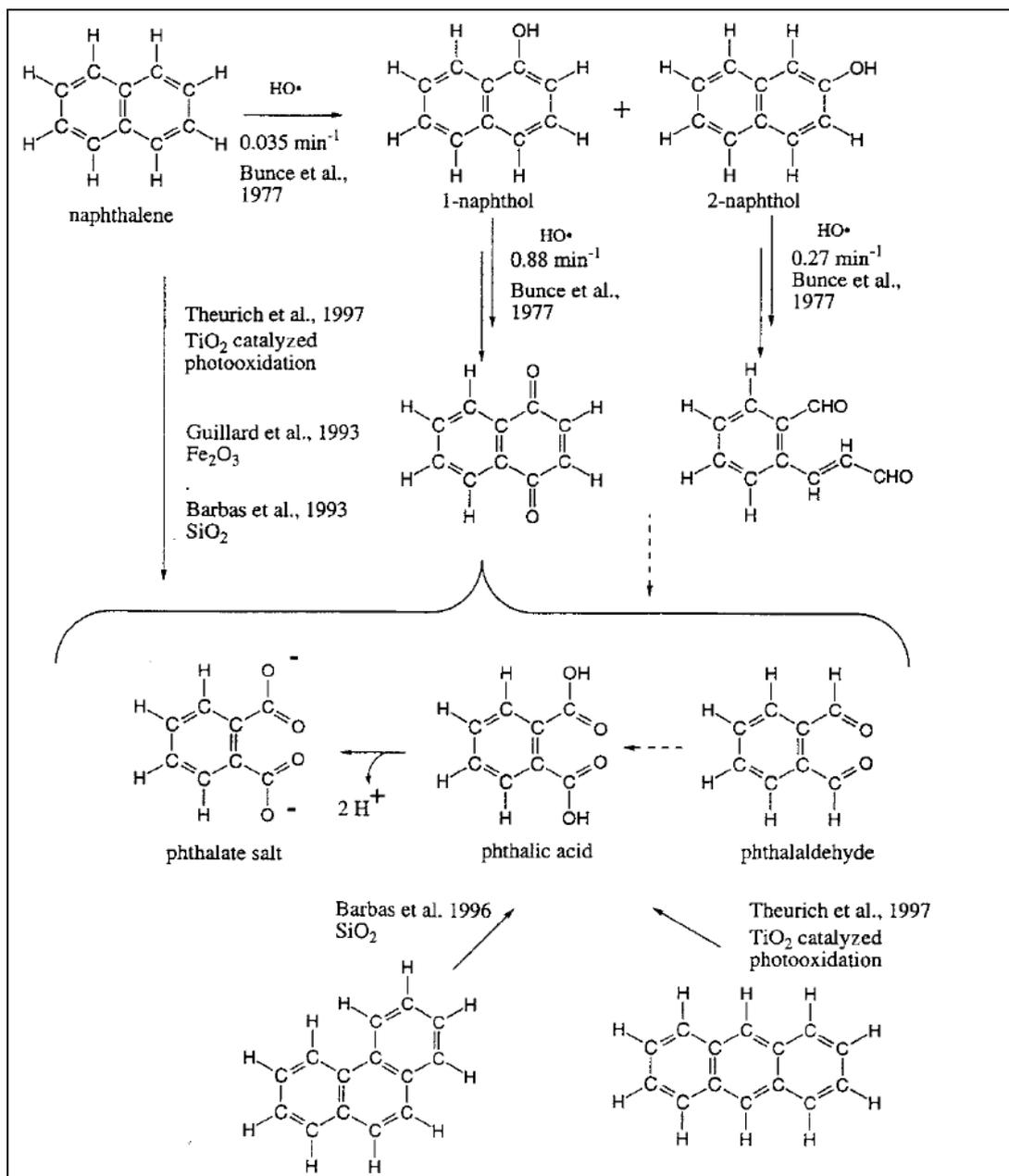


Figure 20 : Dégradation oxydante d'un HAP, ici le naphthalène (en haut), le phénanthrène (en bas à gauche) et l'anthracène (en bas à droite), en acide phtalique. Cet acide pourrait exister également sous la forme de sel de phtalate. Sources : (Barbas et al., 1993; Guillard et al., 1993; Barbas et al., 1996; Bunce et al., 1997; Theurich et al., 1997; Benner et al., 2000)

- les kérogènes, bien que leur structure ne soit pas clairement définie, produiraient des **acides benzèncarboxyliques** (Figure 21)

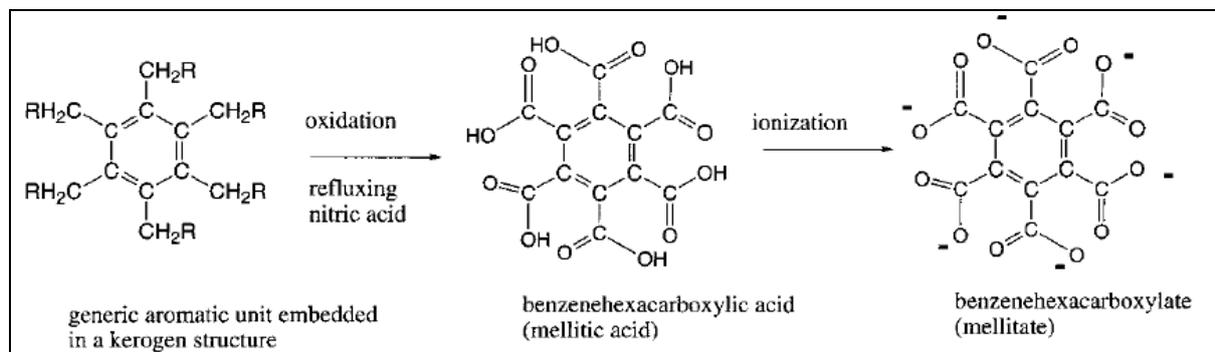


Figure 21 : Dégradation oxydante d'un kérogène en acide benzènehexacarboxylique ou acide méllitique. Cet acide pourrait exister également sous la forme de sel de méllitate. Source : (Benner et al., 2000)

- les acides aminés et les hydroxyacides produiraient du dioxyde de carbone et éventuellement de **l'acide oxalique**.

Pour finir les auteurs donnent une estimation de la masse d'acides benzèncarboxyliques qui aurait pu être générée sur Mars en se basant sur la masse de composés organiques apportée actuellement par le milieu interplanétaire. La principale source de matière organique exogène est représentée par les micrométéorites qui sont elles même majoritairement composée de HAP. Le flux de cette source actuelle est estimée à $2,4 \times 10^8$ g/an (Flynn, 1996). En considérant que les produits d'oxydation des HAP sont des acides benzèncarboxyliques, environ $7,2 \times 10^{16}$ g d'acides benzèncarboxyliques ont pu être générés sur une période de 3 milliards d'années, c'est-à-dire sur une période durant laquelle:

- le flux de micrométéorites est considéré comme constant (Flynn, 1996)
- Mars est considéré comme une planète aride (Bibring et al., 2006).

Ils obtiennent ainsi une masse accumulée de 2 kg d'acides benzèncarboxyliques par m² de surface martienne. En considérant que cette quantité d'acides benzèncarboxyliques est mélangée au premier mètre du régolite martien, Benner et al. (2000) donnent une concentration de 500 ppm en masse. Mélangée au premier kilomètre, cette concentration serait de 500 ppb en masse. Ces valeurs sont intéressantes, compte tenu que les instruments analytiques actuels (e. g. GCMS) qui peuvent être embarqués dans le cadre d'une mission d'exploration in situ, ont une sensibilité suffisante pour détecter de telles concentrations. Par

conséquent les acides benzèncarboxyliques sont des cibles à considérer, compte tenu de leur potentiel d'accumulation au cours de l'histoire de Mars. Toutefois il est possible que le calcul de la masse d'acides benzèncarboxyliques par Benner et al (2000) soit biaisé. En effet, ils considèrent que la superficie de la surface de Mars est de $3,6 \times 10^{13} \text{ m}^2$, or cette superficie est en fait 4 fois plus grande, soit une valeur de $1,43 \times 10^{14} \text{ m}^2$. Par conséquent la masse accumulée d'acides benzèncarboxyliques serait de 500 g par m^2 , ce qui correspondrait à une concentration massique dans le premier mètre du sol martien de 125 ppm et de 125 ppb dans le premier kilomètre de sol martien.

3.4. Bilan des molécules organiques susceptibles d'être sur Mars

L'inventaire des composés organiques qui sont susceptibles d'être actuellement présents sur Mars est donc représenté dans le Tableau 13. Cette étude s'est concentrée sur **les molécules organiques présentes dans les chondrites carbonées, les micrométéorites, produites par synthèse atmosphérique abiotique, par des phénomènes d'oxydation et par l'activité biologique terrestre, en se focalisant sur les biomarqueurs**. Tous les composés organiques présents dans les différentes sources ne sont pas répertoriés dans cette liste. Sont représentés dans cet inventaire les plus abondants et, dans le cas des composés biologiques, les biomarqueurs les plus pertinents dans le cadre de la recherche d'une activité biologique sur Mars.

| Molécule Organique | Micrométéorite | Météorite | Atmosphère | Biomarqueur | Oxydation |
|--------------------------------------|----------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| <i>Acides aminés protéiques</i> | | | | | |
| Glycine | ? | x | | | |
| L-Alanine | ? | x | | | |
| L Acide Aspartique | ? | x | | | |
| L-Sérine | | x | | | |
| L Acide Glutamique | | x | | | |
| L-Leucine | | x | | | |
| L-Valine | | x | | | |
| L-Isoleucine | | x | | | |
| <i>Acides aminés non protéiques</i> | | | | | |
| β -Alanine | x | x | | | |
| Acide α -AminoIsoButyrique | x | x | | | |
| γ -Acide Amino-n-Butyrique | x | x | | | |
| D- α -Acide Amino-n-Butyrique | x | x | | | |
| L- α -Acide Amino-n-Butyrique | x | x | | | |
| D- β -Acide Amino-n-Butyrique | x | x | | | |
| L- β -Acide Amino-n-Butyrique | x | x | | | |
| D-Isovaline | x | x | | | |
| L-Isovaline | x | x | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|--|---|
| D-Alanine | ? | x | | | |
| D Acide Aspartique | ? | x | | | |
| D-Glutamic Acid | ? | x | | | |
| Acide D-2-Aminobutyrique | | x | | | |
| Acide L-2-Aminobutyrique | | x | | | |
| D-Norvaline | | x | | | |
| D-Valine | | x | | | |
| D-Allo Isoleucine | | x | | | |
| L-Allo Isoleucine | | x | | | |
| Acide 2-AminoIsoButyrique | | x | | | |
| Acide 4-AminoIsoButyrique | | x | | | |
| α -Methylnorleucine | | x | | | |
| α -Methylvaline | | x | | | |
| α -Methylnorvaline | | x | | | |
| Sarcosine | | x | | | |
| α -Alanine | | x | | | |
| | | | | | |
| <i>Autres acides carboxyliques</i> | | | | | |
| Acide Formique | | x | x | | |
| Acide Glycolique | | x | x | | |
| Acide Valérique | | x | | | |
| Acide Propionique | | x | | | |
| Acide Nonaïque | | x | | | |
| Acide Isobutyrique | | x | | | |
| Acide Butyrique | | x | | | |
| Acide Succinique | | x | | | |
| Acide Methylsuccinique | | x | | | |
| Acide Glutarique | | x | | | |
| Acide Isovalérique | | x | | | |
| Acide Acétique | | x | | | x |
| Acide Oxalique | | | | | x |
| Acide Phtalique | | | | | x |
| Acide Benzoïque | | | | | x |
| Acides Benzènetricarboxyliques | | | | | x |
| Acides Benzènetétracarboxyliques | | | | | x |
| Acides Benzènepentacarboxyliques | | | | | x |
| Acide Mellitique | | | | | x |
| | | | | | |
| <i>Acides phosphoniques/sulfoniques</i> | | | | | |
| Acides Méthyle Phosphonique | | x | | | |
| Acides Ethyle Phosphonique | | x | | | |
| Acide N-Butyl Phosphonique | | x | | | |
| Acide Méthyle Sulfonique | | x | | | |
| Acide Ethyle Sulfonique | | x | | | |
| Acide Isopropyl Sulfonique | | x | | | |
| Acide N-Propyl Sulfonique | | x | | | |
| | | | | | |
| <i>Hydrocarbures aliphatiques</i> | | | | | |
| Méthane | | x | | | |
| Ethane | | x | x | | |
| Propane | | x | | | |
| Isobutane | | x | | | |

| | | | | | |
|---------------------------------------|---|---|---|--|--|
| Butane | | x | | | |
| Ethane | | x | | | |
| Ethène | | x | | | |
| Benzène | | x | | | |
| C ₂₃ | | x | | | |
| C ₂₆ | | x | | | |
| C ₃₀ | | x | | | |
| HAP | | | | | |
| Phénanthrène | x | x | | | |
| Pyrène | x | x | | | |
| Chrysène | x | x | | | |
| Naphtalène | x | x | | | |
| Tétraméthylphénanthrène | x | | | | |
| Anthracène | | x | | | |
| Fluoranthène | | x | | | |
| Benzopyrène | | x | | | |
| Hydrocarbures polaires | | | | | |
| Naphthyl alkyl Ketone | | x | | | |
| Anthracènedione | | x | | | |
| Benzoquinoline | | x | | | |
| Fluoren-9-one | | x | | | |
| Anthracenone | | x | | | |
| Hétérocycles à base d'azote | | | | | |
| Adénine | | x | | | |
| Guanine | | x | | | |
| Hypoxanthine | | x | | | |
| Xanthine | | x | | | |
| Uracile | | x | | | |
| Thymine | | x | | | |
| Cytosine | | x | | | |
| 4-Hydroxypyrimidine | | x | | | |
| 4-Hydroxy-2-Méthylpyrimidine | | x | | | |
| 4-Hydroxy-6-Méthylpyrimidine | | x | | | |
| Amines et amides | | | | | |
| Acides Aminés N-Acétyle | | x | | | |
| Carboxy Lactames | | x | | | |
| Acides Aminées Hydantoïnes | | x | | | |
| Lactames | | x | | | |
| Alcools et composés carbonyles | | | | | |
| Acétone | | x | | | |
| 2-Pentanone | | x | | | |
| 3-Pentanone | | x | | | |
| Méthanol | | x | x | | |
| Ethanol | | x | | | |
| Isopropanol | | x | | | |
| Alcool Butyle | | x | | | |
| Formaldéhyde | | x | x | | |

| | | | | | |
|---------------------------|--|---|---|---|--|
| Acétaldéhyde | | x | x | | |
| Propionaldéhyde | | x | | | |
| Isobutyraldéhyde | | x | | | |
| N-Butyraldéhyde | | x | | | |
| 2-Butanone | | x | | | |
| <i>Hopanoïdes</i> | | | | | |
| Bactériohopanepolyol | | | | x | |
| Diploptène | | | | x | |
| Diploptérol | | | | x | |
| <i>Hopanes</i> | | | | | |
| Trisnorneohopanes | | | | x | |
| Trisnorhopanes | | | | x | |
| 3 β -Méthylhopanes | | | | x | |
| 2 α -Méthylhopanes | | | | x | |

Tableau 13 : Liste des composés organiques susceptibles d'être présents sur Mars. Pour chaque molécule, il est indiqué si elle est présente dans les micrométéorites et/ou les météorites (chondrites carbonées), si elle est produite par des voies de synthèses abiotiques atmosphériques ou par des phénomènes d'oxydation, ou bien si elle est un biomarqueur

Bien qu'aucun composé organique n'a, à ce jour, été identifié sur Mars, mis à part le méthane dont la détection reste débattue, **de très nombreuses sources actuelles de molécules organiques, exogènes et/ou endogènes, pouvaient être à l'origine de la présence de matière organique sur Mars.** De plus un très large éventail de molécules organiques est susceptible d'être présent. Enfin **les micrométéorites et les météorites doivent ensemercer la surface de Mars en matière organique. Pourtant les résultats de la mission Viking semblent indiquer qu'aucun composé organique n'est présent à la surface de Mars.** Suite à ces résultats, de nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer cette absence. **Beaucoup se sont focalisées autour des conditions environnementales actuelles de la surface de Mars.** Ces conditions sont **jugées comme inhospitalières pour la matière organique.** La suite de cette étude sera donc de décrire ces conditions environnementales actuelles à la surface de Mars et de déterminer quels sont les facteurs qui ont le plus de probabilité d'exercer une influence sur la destruction ou sur la préservation de la matière organique.

4. Conditions environnementales actuelles de la surface de Mars

4.1. Caractéristiques de l'atmosphère martienne

4.1.1. Composition chimique

Les premières analyses de la composition atmosphérique martienne ont été effectuées depuis la Terre par observation télescopique. La composition atmosphérique est dominée par le dioxyde de carbone (Kuiper, 1955) (Figure 22).

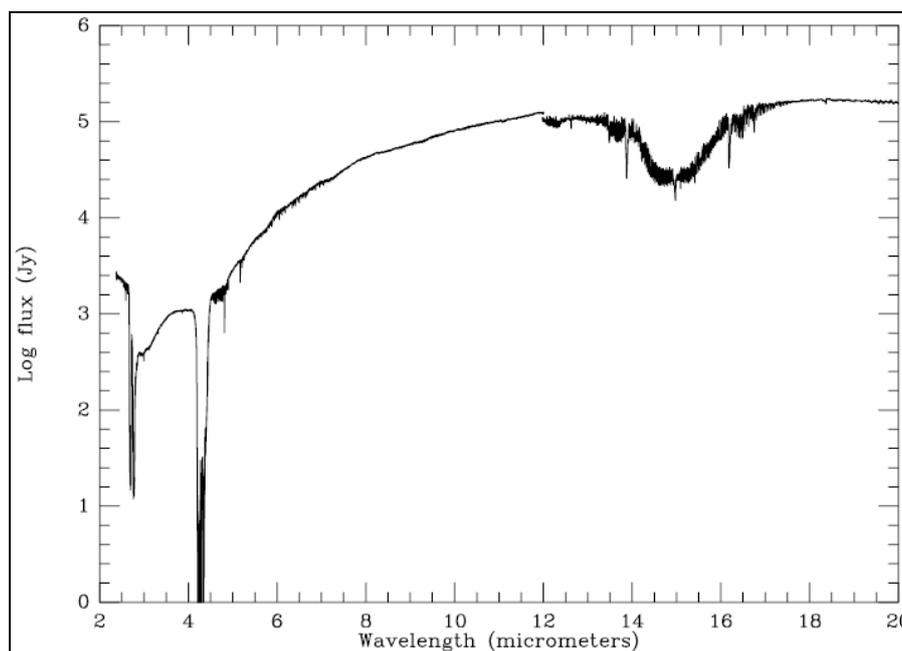


Figure 22 : Spectre infrarouge complet de l'atmosphère de Mars obtenu grâce à l'ISO-SWS (Short Wavelength Spectrograph of Infrared Space Observatory). Ce spectre correspond à l'absorption des composés présents dans l'atmosphère de Mars en ordonnée en fonction de la longueur d'onde en abscisse exprimée (en μm). Les principales bandes d'absorption observées à 2,7, 4,3 et 15 μm correspondent aux bandes d'absorption du dioxyde de carbone. Sources : (Lellouch et al., 2000; Encrenaz, 2001)

Depuis de nombreuses sondes en orbite ou in situ ont affiné la composition chimique de l'atmosphère de Mars notamment lors des missions Mariner 9, Viking, Phobos et Mars Global Surveyor (Owen, 1992; Encrenaz, 2001). Les composés mineurs sont l'azote, l'argon, l'oxygène, le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau (Owen, 1992). Des composés traces ont également été détectés tels que l'ozone, certains gaz rares comme le néon, le krypton et le xénon (Owen, 1992; Encrenaz, 2001) et le monoxyde d'azote dans la haute atmosphère (Nier and McElroy, 1977) (Tableau 14).

| Gaseous species | Abundance | Gaseous species | Abundance |
|------------------|---------------|---------------------|----------------|
| CO ₂ | 95.32 % | ³⁶⁺³⁸ Ar | 5.3 ppm |
| N ₂ | 2.7 % | Ne | 2.5 ppm |
| ⁴⁰ Ar | 1.6 % | Kr | 0.3 ppm |
| O ₂ | 0.13 % | Xe | 0.08 ppm |
| CO | 0.07 % | O ₃ | 0.04 - 0.2 ppm |
| H ₂ O | 10 - 1000 ppm | | |

Tableau 14 : Composition principale de la basse atmosphère de Mars, au niveau du sol. Sources : (Owen, 1992; Encrenaz, 2001)

Plus récemment, d'autres composés atmosphériques traces ont été détectés tels que le méthane (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004) et le **peroxyde d'hydrogène** (Clancy et al., 2004; Encrenaz et al., 2004) (Figure 23).

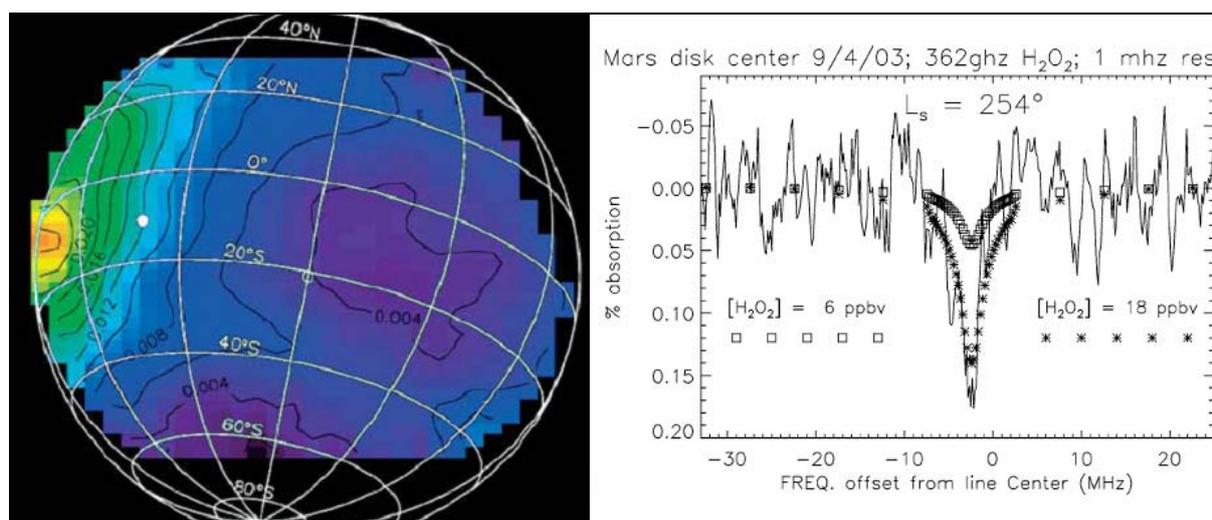
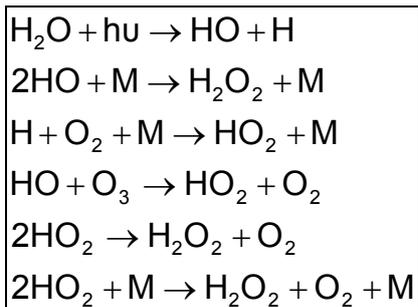


Figure 23 : Détection du peroxyde d'hydrogène dans l'atmosphère martienne. La concentration de ce composé dans les trente premiers kilomètres de l'atmosphère de Mars serait d'environ $18,0 \pm 0,4$ ppbv. À gauche, la cartographie des lignes d'isoabondance du peroxyde d'hydrogène (par convention, en rouge, abondance élevée, en violet, abondance faible) montre que la répartition du peroxyde d'hydrogène n'est pas homogène dans l'atmosphère de Mars. À droite, le spectre d'absorption observé de la bande à 362 GHz du peroxyde d'hydrogène correspondant à une concentration de 18 ppbv. Sources : (Clancy et al., 2004; Encrenaz et al., 2004)

La présence de peroxyde d'hydrogène à la surface de Mars a tout d'abord été envisagée suite aux résultats de la mission Viking (Biemann et al., 1976; Horowitz et al., 1976; Klein et al., 1976; Klein, 1977; Levin and Straat, 1977; Oyama and Berdahl, 1977; Oyama et al., 1977). Des modèles photochimiques ont ensuite prédit sa formation dans l'atmosphère de Mars (Krasnopolsky, 1993; Atreya and Gu, 1994; Nair et al., 1994; Krasnopolsky, 1995; Clancy and Nair, 1996).



Équation 2 : Réactions chimiques modélisées en phase gazeuse dans l'atmosphère de Mars. La formation de H_2O_2 à partir de l'origine la photodécomposition des molécules de vapeur d'eau. Les modèles chimiques qui prédisent la formation de H_2O_2 par voie directe et indirecte comportent une centaine de réactions chimiques : Sources : (Krasnopolsky, 1993; Atreya and Gu, 1994; Nair et al., 1994; Krasnopolsky, 1995; Clancy and Nair, 1996)

La concentration en H_2O_2 a notamment été déterminée avec précision lorsque Mars était au plus près de la Terre depuis une vingtaine d'années, lors de l'opposition 2003. Les astronomes ont alors pu bénéficier à la fois de conditions d'observations exceptionnelles mais également des progrès technologiques dans le domaine de la spectroscopie submillimétrique. La concentration en H_2O_2 serait alors de $18,0 \pm 0,4$ ppbv dans les trente premiers kilomètres de l'atmosphère martienne (Clancy et al., 2004). Pour expliquer la présence de H_2O_2 , en plus des modèles photochimiques, certains auteurs ont suggéré que les larges champs électrostatiques générés par les sables et les poussières chargés lors de tornades de poussières, ou « dust devils », et lors des tempêtes de poussières à l'échelle planétaire induisent des changements chimiques près de la surface de Mars qui mènent à la production de H_2O_2 (Atreya et al., 2006). Selon les auteurs la production de H_2O_2 pourrait alors être environ 200 fois plus importante que celle due à la photochimie seule (Tableau 15).

| Electric field (kV/m) | OH production rate with electric field ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) ^a | Total column density (cm^{-2}) | | H_2O_2 enhancement factor |
|-----------------------|--|---|------------------------------|---|
| | | OH | H_2O_2 vapor | |
| 0 | 0 | 7.6×10^{11} | 3.2×10^{15} | 1 |
| 5 | 1.31×10^1 | 7.6×10^{11} | 3.2×10^{15} | 1 |
| 10 | 3.17×10^3 | 7.6×10^{11} | 3.6×10^{15} | 1.1 |
| 16 | 3.27×10^4 | 7.9×10^{11} | 7.2×10^{15} | 2.3 |
| 20 | 6.24×10^5 | 1.3×10^{12} | 6.6×10^{16} | 21 |
| >20 | $\sim 7 \times 10^7$ | 8×10^{13} | 7×10^{17} | 220 |

Tableau 15 : Effet simulé d'un champ électrique généré par les « dust devils » sur la production de OH (a) et donc sur la formation de peroxyde d'hydrogène. Plus le champ électrique est important, plus la production de peroxyde d'hydrogène augmente. La production est multipliée par environ 200 lorsque le champ électrique est supérieur à 20 kV/m. Sources : (Atreya et al., 2006; Delory et al., 2006)

4.1.2. Pression et température moyennes en surface

La pression atmosphérique au niveau moyen de la surface de Mars a été déterminée avec précision lors du passage des sondes Mariner 6 et 7, à partir de la densité de colonne des molécules atmosphériques en fonction de l'altitude (Kliore et al., 1969). **La valeur moyenne de cette pression se situe entre 6 et 7 mbars** (Figure 24) avec un maximum de 9 mbars au fond des bassins d'impact (Argyre et Hellas, respectivement environ - 4 km et - 6 km en dessous du niveau moyen martien) et un minimum de 1 mbar au sommet d'Olympus Mons (environ + 20 km au dessus du niveau moyen martien).

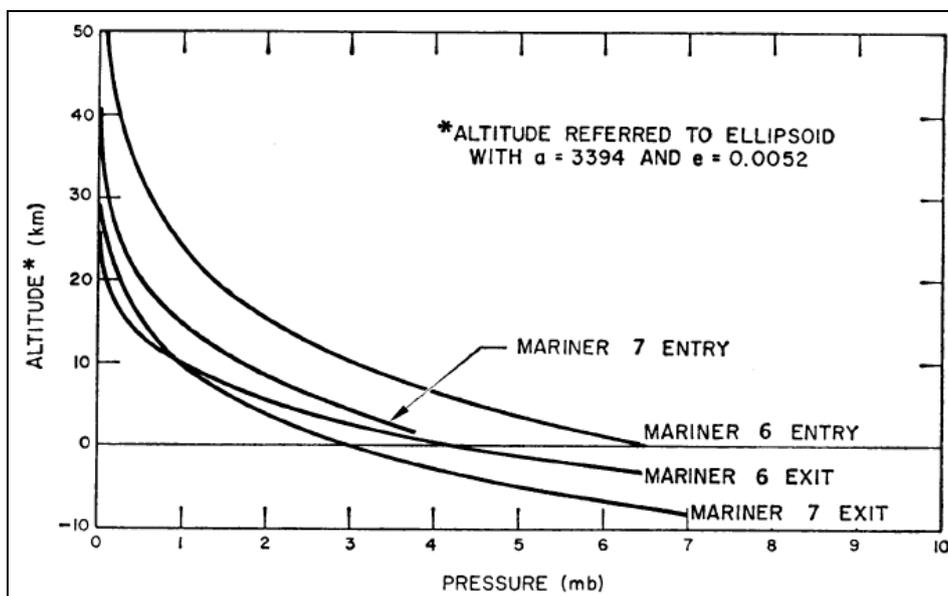


Figure 24 : Profils calculés de la pression de l'atmosphère de Mars (en mbar) en fonction de l'altitude (en km). Le niveau 0 correspond au niveau moyen de la surface de Mars dont la pression se situe entre 6 et 7 mbars, déterminée à partir de la densité de colonne des composés atmosphériques mesurée par les instruments des sondes Mariner 6 et 7. Source : (Kliore et al., 1969)

La pression de l'atmosphère martienne est donc faible, comparée à la pression de l'atmosphère terrestre (1 bar) ou de Vénus (100 bars). De plus, l'inclinaison de l'axe des pôles par rapport à l'écliptique est à l'origine de variations saisonnières de la pression atmosphérique martienne. En effet le dioxyde de carbone se condense aux pôles martiens à cause des températures très faibles (environ - 125 °C) qui y règnent (Encrenaz, 2001). Le dioxyde de carbone est alors transporté d'un pôle à l'autre, forme de la glace sèche et la pression atmosphérique varie d'environ 30 % lors d'un cycle des saisons (Encrenaz, 2001) (Figure 25).

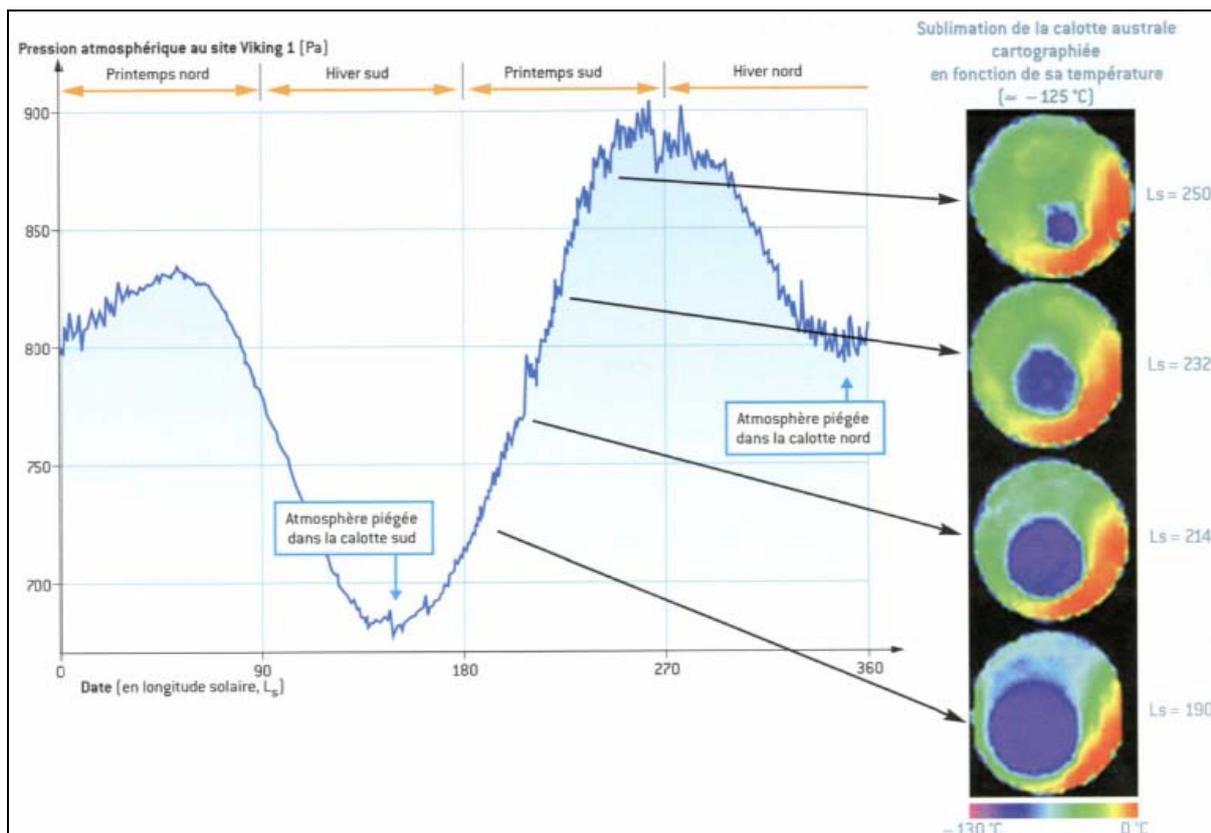


Figure 25 : Le cycle annuel de la pression atmosphérique. Variations engendrées par la condensation d'une partie de l'atmosphère dans les calottes polaires. Les mesures effectuées montrent deux minimas durant les hivers austral et boréal, quand l'atmosphère est en partie solidifiée dans l'une des deux calottes. La pression est plus basse durant l'hiver austral car ce dernier est plus long que l'hiver boréal, à cause de l'excentricité de l'orbite de Mars, par conséquent, davantage de CO_2 condense. Sources : (Encrenaz, 2001; Forget et al., 2006)

La planète Mars est donc soumise à des variations saisonnières très marquées. La gamme de température à la surface de Mars varie entre environ -130 et 25 °C selon la latitude, la saison, l'heure de la journée et la présence de poussières dans l'atmosphère (Figure 26) (Hess et al., 1976; Kieffer et al., 1976).

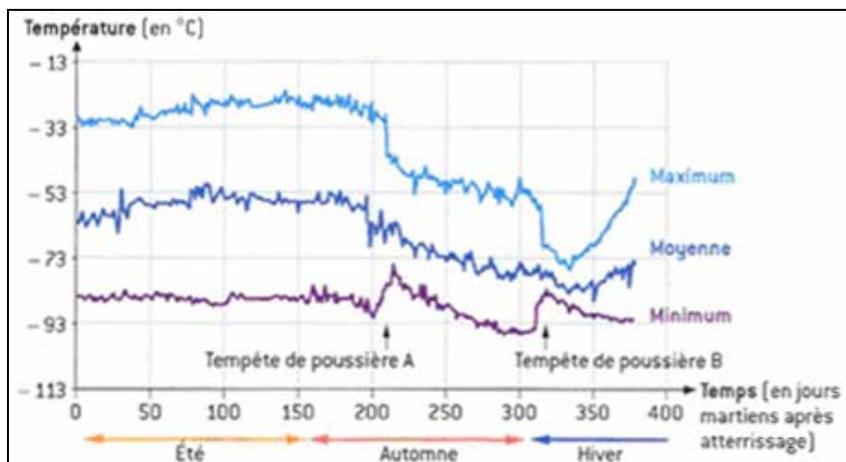


Figure 26 : Enregistrement de la température au sol par la sonde Viking 1 en fonction du temps. La température moyenne se situe à environ -55 °C. Sources : (Hess et al., 1976; Kieffer et al., 1976; Forget et al., 2006)

Ces variations extrêmes de la température s'expliquent principalement par trois facteurs :

- l'éloignement au soleil par rapport à la Terre ; Mars se trouve entre 1,38 UA et 1,66 UA (environ 1 UA pour la Terre) par conséquent l'irradiation moyenne à la surface de Mars est de 589,2 W/m² contre 1367,6 W/m² à la surface de la Terre. L'apport énergétique solaire est donc 57 % plus faible
- un sol sec et granuleux qui n'emmagasine que très peu de chaleur ; son inertie thermique est très faible comparée à celle de la Terre avec ses océans capable d'emmagasiner et de transporter de grandes quantité d'énergies
- l'atmosphère martienne, bien que composée essentiellement de CO₂ un puissant gaz à effet de serre, est très peu dense. Elle n'est donc pas capable de stocker suffisamment l'énergie solaire et donc de réchauffer la surface de Mars.

Mars possède donc un climat « hyper continental » dont **la température moyenne en surface est d'environ - 55 °C** (Kieffer et al., 1992). Cette température prend en compte les variations thermiques sur toute la surface, les variations thermiques liées aux changements de saison et les variations thermiques liées à l'alternance jour-nuit. La faible pression et une température moyenne négative sont d'ailleurs à l'origine de l'absence d'eau liquide stable à la surface de Mars.

4.2. Caractéristiques du sol martien

4.2.1. Composition chimique et minéralogique

La composition chimique et minéralogique de la surface de Mars a été décrite dans le chapitre 2.

4.2.2. Réactivité du sol

Suite aux résultats obtenus par les trois expériences biologiques (Pyrolytic release, Gas exchange experiment, Labeled release) embarquées sur les deux atterrisseurs Viking, de nombreux scientifiques ont supposé que le sol de Mars pouvait contenir des composés oxydants (Biemann et al., 1976; Horowitz et al., 1976; Klein et al., 1976; Klein, 1977; Levin and Straat, 1977; Oyama and Berdahl,

1977; Oyama et al., 1977). Des molécules inorganiques telles que des peroxydes, des superoxydes ou encore des peroxynitrates ont alors été proposées.

Bullock et al. (1994) partirent du principe que le peroxyde d'hydrogène pouvait être produit par photochimie dans l'atmosphère de Mars. Ils en modélisèrent la pénétration de ce composé dans le régolite martien. Ils en déduirent que la **diffusion** et la profondeur de pénétration **du peroxyde d'hydrogène** était essentiellement fonction de sa durée de vie. Partant d'une valeur de durée de vie de 4,3 années puis de 10^5 années dans le sol de Mars, le peroxyde d'hydrogène pénétrerait respectivement les 4 premiers centimètres et les 3 premiers mètres de la surface (Figure 27).

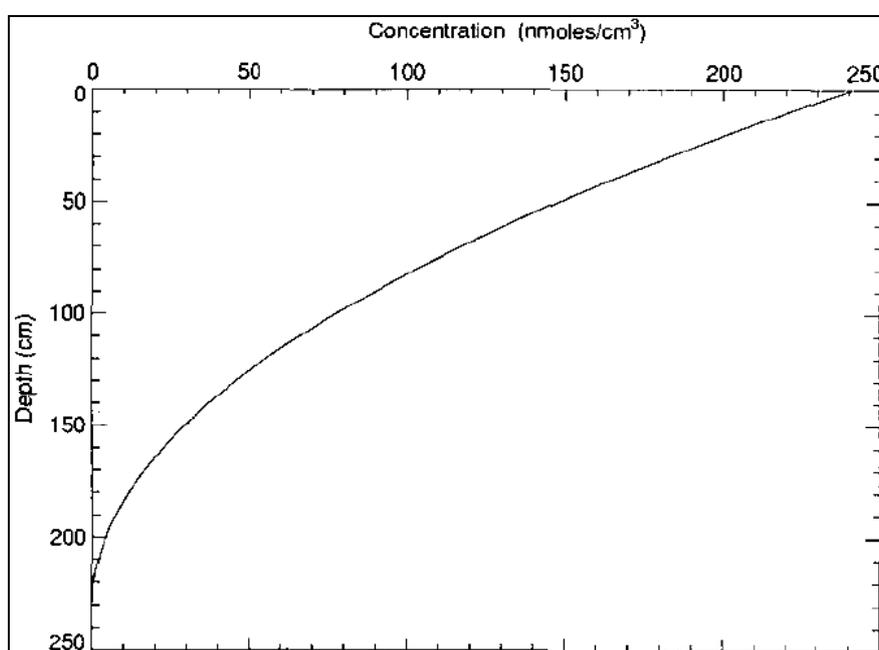


Figure 27 : Profil calculé de la profondeur de pénétration du peroxyde d'hydrogène (en cm) en fonction de la concentration initiale déduite des résultats de l'expérience Viking Labeled release experiment ($236,6 \text{ nmoles/cm}^3$). Ce profil est valable pour une durée de vie du peroxyde d'hydrogène de 10^5 ans. La profondeur d'extinction est comprise entre 2 et 3 mètres. Source : (Bullock et al., 1994)

Yen et al. (2000) ont étudié la réactivité d'un analogue de sol martien, composé de labradorite. Ce sol était d'abord refroidi à une température de $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ puis mis en présence d'une pression partielle d'oxygène (entre $13,3 \times 10^{-3}$ et $933,3 \text{ mbars}$). Enfin il était soumis à une source d'irradiation à mercure qui produit du rayonnement ultraviolet centré sur 254 nm . Ces expériences démontrèrent que l'interaction du rayonnement ultraviolet en présence d'oxygène et d'un analogue de sol martien produisent des **ions superoxydes O_2^-** stables, qui sont adsorbés à la surface des grains composant le sol. Ces ions superoxydes réagissent à leur tour

s'ils sont en présence de vapeur d'eau et produisent de l'oxygène, le **radical perhydroxyle HO₂•** et le **radical hydroxyle OH•**. La réactivité de ces composés a été étudiée expérimentalement et montre que certaines familles de molécules organiques, telles que certains hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, sont oxydées et détruites (Gasymov et al., 1984; Lunsford, 1984). Les auteurs concluent sur le fait que la présence de radicaux oxygénés serait une des explications pour expliquer la réactivité du sol de Mars et l'absence de molécules organiques.

4.3. Rayonnement électromagnétique et particulière à la surface de Mars

4.3.1. Spectre solaire incident à la surface de Mars

Le spectre solaire est la répartition en longueur d'onde du rayonnement électromagnétique du Soleil. Il se compose de différents domaines de longueurs d'onde. Les longueurs d'ondes inférieures à 400 nm appartiennent au domaine de l'ultraviolet.

Le spectre solaire incident à la surface de la Terre est différent du spectre émis par le Soleil. La principale raison est due à la présence d'une atmosphère dense, composée de molécules capables de filtrer efficacement le rayonnement ultraviolet. La molécule la plus efficace est l'ozone. Cette molécule est notamment présente dans la stratosphère terrestre (entre 19 et 30 km principalement) à hauteur de 10 ppm et forme la couche d'ozone. L'ozone se forme à partir du dioxygène par réaction photochimique, les molécules de dioxygène sont « cassées » par interaction avec le rayonnement ultraviolet et les atomes d'oxygène se recombinent pour former de l'ozone. L'absorption du rayonnement ultraviolet par l'ozone est très efficace puisque les longueurs d'onde les plus énergétiques du spectre solaire incident moyen à la surface de la Terre sont supérieures à 280 nm ce qui a une grande importance compte tenu de la nocivité du rayonnement ultraviolet énergétique sur les organismes vivants.

Les caractéristiques de l'atmosphère martienne vont donc grandement influencer la nature du spectre solaire incident, rencontré au niveau du sol. L'atmosphère de Mars se caractérise à la fois par une faible pression, donc une faible densité de molécules, et par la quasi-absence de composés atmosphériques capables d'absorber efficacement le rayonnement ultraviolet. De l'ozone a bien été détecté dans la basse atmosphère de Mars mais à des concentrations extrêmement faibles par comparaison avec la couche d'ozone terrestre. La quantité d'ozone dans l'atmosphère martienne est de 50 à 250 fois moins importante que dans la stratosphère terrestre. La conséquence directe de la faible concentration d'ozone

couplée à la faible pression de l'atmosphère de Mars est la très faible absorption du rayonnement ultraviolet qui atteint donc la surface de Mars.

À ce jour aucune mesure directe du spectre solaire incident à la surface de Mars n'a été effectuée. Des modèles semi-empiriques de transmission du rayonnement ultraviolet se basant sur la distance de Mars au Soleil, la composition chimique de l'atmosphère martienne, la section efficace d'absorption de chaque composé atmosphérique, les transferts radiatifs entre les différentes couches de l'atmosphère et la diffusion par les aérosols, prédisent la présence importante de rayonnement ultraviolet à la surface de Mars (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002) (Figure 28). **La gamme de longueurs d'onde du spectre ultraviolet solaire à la surface de Mars est donc plus large par comparaison avec la Terre, puisque les photons de plus haute énergie ont une longueur d'onde de 190 nm.**

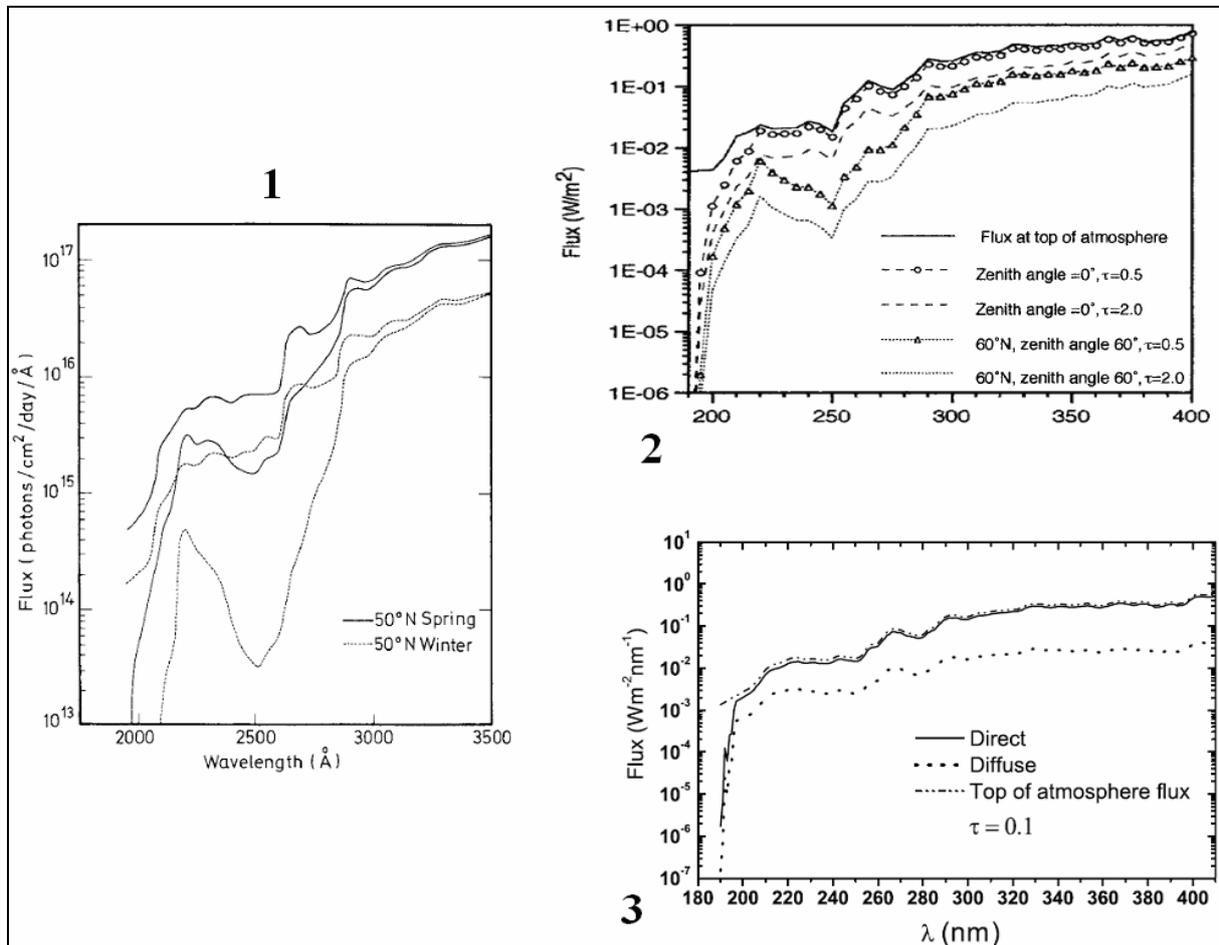


Figure 28 : Spectres solaires incidents à la surface de Mars obtenus par modélisation numérique indiquant le flux de photons ou le flux d'irradiance en fonction de leur longueur d'onde. Ces spectres indiquent que le rayonnement ultraviolet à la surface de Mars s'étend sur une gamme comprise entre 190 nm et 400 nm. Sources : (1) (Kuhn and Atreya, 1979), (2) (Cockell et al., 2000), (3) (Patel et al., 2002)

La profondeur de pénétration du rayonnement ultraviolet dans cette gamme de longueur d'onde, dans le sol Martien a également été modélisée (Cockell and Raven, 2004). Les caractéristiques de transmission du rayonnement ultraviolet de différents types de sol ont été prises en compte (oxyde de fer, gneiss choqué, halite et neige compactée). Un sol composé d'oxyde de fer, de gneiss choqué ou encore de sel offrirait un meilleur écrantage qu'une couche de neige. **La profondeur de pénétration du rayonnement ultraviolet serait alors de quelques millimètres pour les trois premiers sols et quelques centimètres pour la neige.**

4.3.2. Bombardement de particules énergétiques

Les particules énergétiques solaires, sous forme de protons, et les particules de rayonnements cosmiques, pourraient traverser l'atmosphère de Mars, bombarder sa surface et pénétrer le sol sur plusieurs mètres (Kminek and Bada, 2006; Dartnell et al., 2007). Sur la Terre, les protons solaires sont déviés par le champ magnétique et atténués par la présence de l'atmosphère. Les particules du rayonnement cosmique produisent, dans la haute atmosphère terrestre, des cascades de particules secondaires dans la colonne d'air, qui engendrent à leur tour de nouvelles cascades de particules énergétiques. Toutefois l'énergie de ces particules décroît en fonction du temps pour atteindre un minimum autour de 15 km d'altitude du fait de la densité de l'atmosphère.

Mars est à la fois dépourvu de champ magnétique et a une atmosphère ténue. Dartnell et al. (2007) ont alors modélisé à partir de ces données, la pénétration de ces particules dans l'atmosphère et dans le sol de Mars. La composition du sol choisie dans les paramètres de modélisation varie entre la glace d'eau pure, le régolite rocheux et un mélange régolite rocheux + glace. Les simulations de la pénétration atmosphérique indiquent que ces particules énergétiques ne sont pas déviées ou absorbées. La profondeur de pénétration dans le sol martien serait de plusieurs dizaines de mètres, variant selon la nature du sol (Figure 29). Par conséquent, ces particules énergétiques affecteraient les premiers mètres du régolite martien.

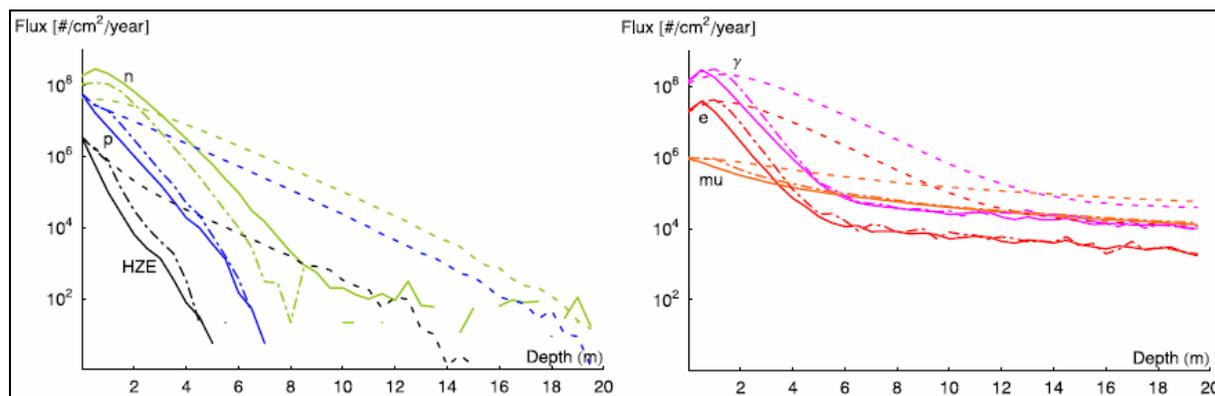


Figure 29 : Profils simulés du flux de particules énergétiques en provenance du milieu interplanétaire et interstellaire dans le sol martien (particules/cm²/an) en fonction de profondeur de pénétration dans le sol martien (en m). À gauche, les particules en rapport avec l'activité solaire : les neutrons, les protons et les ions à haute charge et haute énergie (HZE). À droite, les particules cosmiques : le rayonnement gamma, les électrons et les muons. Les lignes pleines correspondent à un régolite rocheux, les lignes en tiret correspondent à la glace pure et les lignes tachetées correspondent à mélange régolite rocheux + glace. Source : (Dartnell et al., 2007)

Il a également été suggéré que les **particules énergétiques ionisantes émises par la décroissance radioactive des radionucléides** présents dans le sol et sous-sol de Mars auraient une influence sur la résistance et la préservation de la matière organique sur Mars (Kminek and Bada, 2006)

Les rayonnements ionisants produits par l'interaction de ces particules sur la matière organique **sont extrêmement néfastes**. Les dommages directs sur les molécules organiques entraînent généralement la rupture des liaisons atomiques et, à terme, leur destruction (Nelson, 2003).

4.4. Bilan des facteurs potentiellement influents sur la matière organique

Les principaux paramètres environnementaux présents à la surface de Mars ont donc été décrits précédemment. Pour la plupart, seules des données fragmentaires sont accessibles, complétées par la modélisation. Par conséquent, des incertitudes existent encore et nécessitent des mesures in situ. Toutefois un inventaire des paramètres environnementaux susceptibles d'avoir une influence sur l'évolution de la matière organique à la surface de Mars peut être effectué. Deux effets antagonistes principaux se distinguent : un effet de destruction et un effet de préservation de la matière organique (Tableau 16).

| Paramètre environnemental | Effet de destruction | Effet de préservation |
|---|---|--------------------------|
| Atmosphère | Présence de H ₂ O ₂ | Température (- 55 °C) |
| Sol | Radicaux oxygénés, diffusion du H ₂ O ₂ | Ecrantage au rayonnement |
| Rayonnement électromagnétique et particulaire | Rayonnement ultraviolet, protons, rayonnement γ... | - |

Tableau 16 : Principaux paramètres environnementaux potentiellement influents sur la destruction ou sur la préservation de la matière organique à la surface de Mars

Les deux principaux effets de destruction de la matière organique à la surface de Mars seraient : l'oxydation et l'interaction avec le rayonnement électromagnétique et particulaire, tandis que les deux principaux effets de préservation concerneraient l'effet d'écran du sol vis-à-vis du rayonnement, et la température, qui pourrait jouer un rôle sur la cinétique de dégradation de la matière organique. Parmi tous ces paramètres, la reproduction du rayonnement ultraviolet incident et de la température moyenne à la surface de Mars ont été les premiers retenus. En effet la présence de radiations ultraviolettes représenterait l'un des principaux paramètres à l'origine de la destruction de la matière organique à la surface de Mars.

Par conséquent, la dernière étape de ce travail sera d'étudier les différentes expériences d'irradiation ultraviolette de la matière organique qui ont été menées jusqu'à aujourd'hui, à partir de la bibliographie. Cette étape permettra notamment d'obtenir des informations sur la nature de composés organiques irradiés et leurs évolutions dans un environnement simulant les conditions environnementales de la surface de Mars.

5. Historique de l'étude de la photostabilité de la matière organique sur Mars

Les premières expériences en laboratoire d'irradiation de composés organiques eurent lieu en 1979, peu de temps après la mission Viking (Oro and Holzer, 1979). Les auteurs de ces premières expériences mirent en place une chambre de simulation censée reproduire certains paramètres de la surface de Mars et tentèrent de déterminer la stabilité, sous irradiation ultraviolette et sous oxydation, de la glycine, du naphthalène, de l'adénine et des composés organiques présents dans la météorite de Murchison. La glycine, le naphthalène et l'adénine sont notamment des composés qui pourraient être apportés par le milieu interplanétaire à la surface de Mars (Tableau 13).

Afin d'étudier leur résistance, la glycine, l'adénine et le naphthalène furent tout d'abord adsorbés sur du quartz en poudre (granulométrie comprise entre 0,8 et 1,0 mm), tandis que les échantillons de la météorite de Murchison étaient directement réduits en fine poudre sans autre préparation. Les échantillons étaient ensuite mis sous un balayage d'azote. Deux conditions de pression ont été utilisées pour mener les expériences d'irradiation :

- soit les échantillons étaient mis sous vide à une pression de $1,3 \times 10^{-3}$ mbar
- soit les échantillons étaient mis en présence d'une atmosphère composée de dioxygène, afin d'observer d'éventuels phénomènes d'oxydation.

Les échantillons étaient alors irradiés par une source d'irradiation composée d'une lampe à mercure à pression moyenne qui émet dans l'ultraviolet essentiellement des photons dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 245 et 275 nm, avec un pic d'intensité maximum à 254 nm. Ce spectre était censé reproduire le spectre solaire incident sur les sites d'atterrissage des deux sondes de surface de la mission Viking. Les températures auxquelles eurent lieu les irradiations des échantillons furent environ de -10, 4 et 25°C. Après chaque irradiation, les échantillons furent ensuite analysés afin de déterminer la part de chaque composé qui avait disparu par photodécomposition :

- la glycine : 3 analyses eurent lieu à une température de 25°C. La première irradiation fut effectuée sous vide, les trois autres en présence de dioxygène (Tableau 17). La glycine irradiée fut ensuite analysée par chromatographie d'échange ionique utilisant un analyseur d'acide aminé. La conclusion de ces analyses fut que la glycine est stable lors de l'irradiation sous vide, mais qu'en revanche elle se dégrade en présence d'oxygène, et donc, par de processus de photooxydation alliant rayonnement ultraviolet et oxydation
- l'adénine : 5 analyses eurent lieu à -10, 4 et 25 °C sous vide et en présence de dioxygène (Tableau 17). L'adénine irradiée fut ensuite analysée par photométrie. Les résultats montrent que cette molécule résiste au rayonnement ultraviolet. La présence d'oxygène affecte cependant le taux de décomposition de cette molécule. Enfin la température joue un rôle important dans la préservation de l'adénine puisque sa durée de vie augmente lorsque la température diminue
- le naphtalène : 6 analyses eurent lieu à -10 et 4 °C, sous vide et en présence d'oxygène (Tableau 17). Le naphtalène irradié fut ensuite analysé directement par chromatographie en phase gazeuse. La stabilité du naphtalène sous irradiation est faible à la fois sous vide, mais aussi en présence d'oxygène qui accroît son taux de destruction. La température joue également un rôle important en diminuant le taux de destruction du naphtalène
- la météorite de Murchison : une analyse a eu lieu à environ -10 °C sous vide (Tableau 17). Les gaz volatils de la météorite produits par pyrolyse ont été analysés avant et après irradiation par chromatographie en phase gazeuse. La matière organique contenue dans les échantillons de la météorite de Murchison est affectée par l'irradiation. Des processus de photooxydations peuvent également avoir lieu compte tenu de la présence d'eau, eau qui permet de former des oxydants par photochimie.

| Temp. °C | Time h | O ₂ -content ^b | Substance | Percent recovery |
|--------------------|--------|--------------------------------------|------------------------|------------------|
| 25 | 109 | - | glycine | 100 ± 1 |
| 25 | 109 | 1.0 | glycine | 95 ± 2 |
| 25 | 109 | 100.0 | glycine | < 1.0 |
| 25 | 235 | - | adenine | 98 ± 2 |
| 25 | 235 | 0.1 | adenine | 83 ± 3 |
| 25 | 235 | 1.0 | adenine | 78 ± 4 |
| 25 | 235 | 10.0 | adenine | 70 ± 3 |
| <- 10 ^a | 408 | 10.0 | adenine | 84 ± 4 |
| 4 | 170 | - | naphthalene | 42 ± 15 |
| 4 | 170 | 0.1 | naphthalene | 30 ± 16 |
| 4 | 170 | 1.0 | naphthalene | 19 ± 9 |
| 4 | 170 | 10.0 | naphthalene | 4 ± 4 |
| <- 10 ^a | 193 | 1.0 | naphthalene | 29 ± 14 |
| <- 10 ^a | 408 | 1.0 | naphthalene | 20 ± 11 |
| <- 10 ^a | 193 | - | Murchison ^c | 50 ± 7 |

^a Sample irradiated at Ames Research Center
^b Oxygen concentration expressed as equivalents. One equivalent of oxygen is the amount necessary for the complete oxidation of the irradiated compound present in the sample.
^c Volatiles produced by pyrolysis of the Murchison meteorite

Tableau 17 : Résultats de la part restante des composés organiques après une exposition au rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation. La première colonne correspond à la température de l'échantillon lors d'une irradiation, la seconde colonne correspond à la durée de l'exposition au rayonnement ultraviolet, le troisième colonne correspond à la concentration en oxygène exprimée en équivalent, la quatrième colonne correspond au composé étudié et la dernière colonne correspond à la part du composé restant après irradiation. Source : (Oro and Holzer, 1979)

Les auteurs de cette étude conclurent donc que le rayonnement ultraviolet couplé à des phénomènes d'oxydation entraîne irrémédiablement la destruction de tout composé organique exposé du sol martien (Figure 30 et Figure 31).

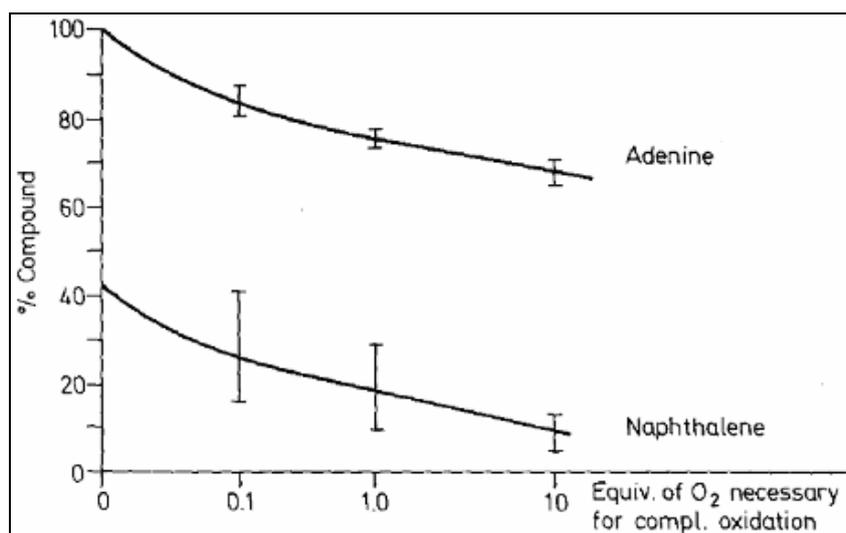


Figure 30 : Proportion de la décomposition du naphthalène et de l'adénine en fonction de la concentration en oxygène. Les temps d'exposition du naphthalène et de l'adénine sont respectivement de 170 et 235 heures. Source : (Oro and Holzer, 1979)

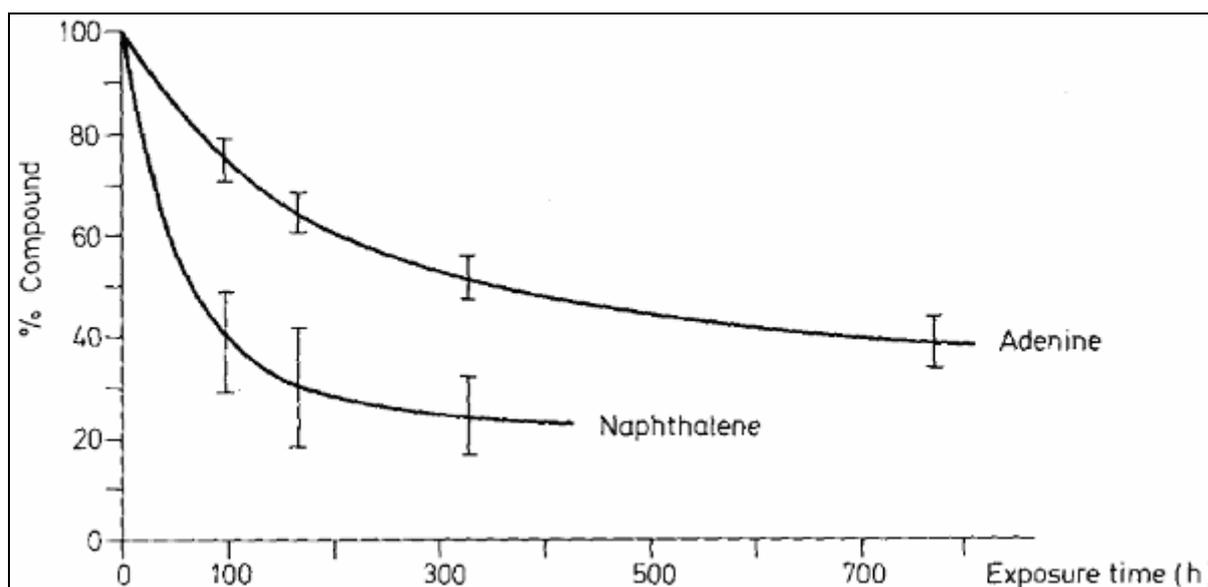


Figure 31 : Proportion de la décomposition du naphthalène et de l'adénine en fonction du temps d'exposition. Les concentrations en oxygène pour le naphthalène et l'adénine sont respectivement de 1,0 et 10,0 équivalents oxygènes. Source : (Oro and Holzer, 1979)

Toutefois plusieurs paramètres n'ont pas été fidèlement reproduits au cours de ces expériences, notamment le spectre ultraviolet de la lampe à mercure qui ne correspond pas au spectre solaire incident simulé à la surface de Mars puisque les photons incidents de plus hautes énergies de ce spectre auraient une longueur d'onde de 190 nm (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002). La gamme de longueur d'onde comprise entre 190 et 245 nm n'est donc pas prise en compte, ce qui signifie que l'interaction du rayonnement ultraviolet pourrait à lui seul être à l'origine de la destruction de la glycine et de l'adénine. La température moyenne n'est également pas respectée tout en sachant que ce paramètre semble jouer un rôle important dans la préservation des composés organiques, et aucun effet de sublimation des composés sous vide n'est pris en compte. Pour finir les quantités d'oxygène introduites sont bien supérieures à celles rencontrées dans l'atmosphère martienne. La production d'ozone par réaction photochimique de l'oxygène est donc certainement à elle seule responsable de la destruction de la matière organique en considérant que cet ozone absorbe le rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation.

En 1989, une nouvelle expérience fut menée sur la glycine (Stoker et al., 1989). La chambre de simulation se composait d'une lampe à Xénon à haute pression comme source d'irradiation dont le flux de photons ultraviolets, dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 250 et 350 nm, était calibré pour être sept fois plus important que le flux moyen simulé au niveau de l'équateur martien. Les échantillons étaient placés sous une atmosphère simulant l'atmosphère martienne (sans les espèces oxydantes comme H₂O₂), dont la pression était de 100 mbars. Deux types d'irradiation étaient effectués : une irradiation directe sur l'échantillon de glycine et une irradiation d'un mélange de glycine et d'un analogue de sol martien (palagonite) dont le rapport massique était de 0,1 % en masse. Durant l'irradiation, les gaz produits par la photodécomposition de la glycine étaient analysés par chromatographie en phase gazeuse. À partir de l'analyse et du taux de production des gaz, les auteurs donnèrent un taux de photodécomposition de la matière organique dans un environnement simulant les conditions actuelles de la surface de Mars de $3,1 \cdot 10^{-1}$ g/m²/an, soit un taux nettement supérieur au taux d'accrétion de carbone en provenance du milieu interplanétaire de $2,4 \cdot 10^{-5}$ g/m²/an (Flynn, 1996). La conclusion finale fut donc que l'interaction de la matière organique avec le rayonnement ultraviolet présent à la surface de Mars était suffisante pour expliquer l'absence de molécules organiques à la surface de Mars.

Toutefois l'estimation du taux de décomposition de la matière organique à la surface de Mars repose sur l'irradiation d'une seule molécule, la glycine qui n'est pas le composé organique le plus pertinent compte tenu que cette molécule est en faible quantité dans les météorites (Botta and Bada, 2002) et qu'elle est absente des micrométéorites (Brinton et al., 1998; Glavin et al., 2004), principale source de matière organique à la surface de Mars (Flynn, 1996). Le spectre de la source d'irradiation n'est pas similaire au spectre solaire incident simulé à la surface de Mars, notamment dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 190 et 250 nm (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002). Enfin les irradiations d'échantillons de glycine sont effectuées à température ambiante, sans aucun contrôle de la température ce qui laisse supposer que les échantillons sont chauffés par la source d'irradiation, notamment par le rayonnement infrarouge, et que la décomposition de la glycine est en partie due à de la thermodégradation et/ou de la thermodésorption à l'origine d'interactions gaz-rayonnement, ce qui entraînerait un biais dans la détermination du taux de décomposition.

En 1997, le principal auteur de l'étude précédente mit au point une nouvelle chambre de simulation (Stoker and Bullock, 1997) (Figure 32). Le composé organique étudié était toujours la glycine. La source d'irradiation était une lampe à arc Xénon de 1000 Watts dont le spectre d'émission, notamment dans le domaine ultraviolet, est similaire au spectre solaire incident simulé à la surface de Mars. Les photons émis traversaient une fenêtre en quartz qui permettait la transmission du rayonnement ultraviolet pour des longueurs d'ondes supérieures à 210 nm, et ils atteignaient le fond d'un tube en verre où était déposé un échantillon. Le tube de verre était scellé par la fenêtre et était rempli d'une atmosphère de 100 mbars simulant l'atmosphère de Mars (sans les espèces oxydantes comme H₂O₂). Les échantillons irradiés étaient composés soit de glycine, soit d'un mélange de glycine et d'un analogue de sol martien (palagonite en provenance du Volcan hawaïen Mauna Kea). Tous ces composants étaient introduits dans une hotte aspirante afin d'évacuer l'ozone produit par l'interaction de l'oxygène contenu dans l'atmosphère ambiante et du rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation, afin donc d'éviter l'absorption du rayonnement ultraviolet par l'ozone.

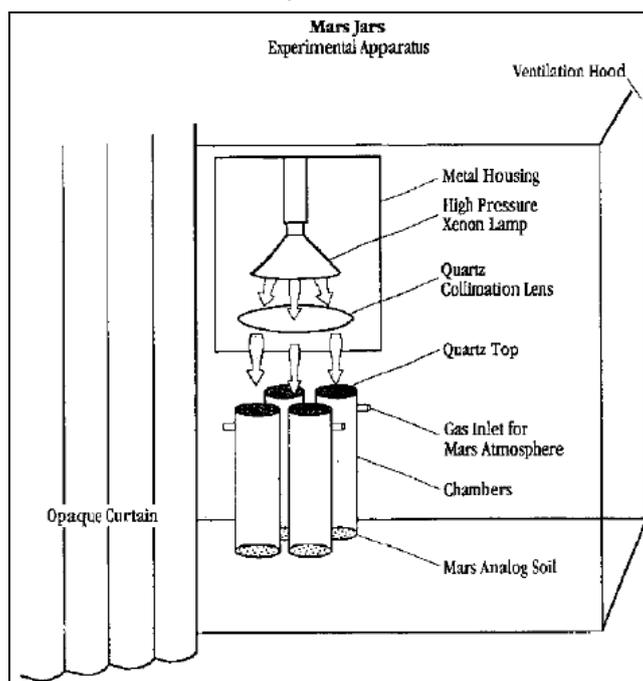


Figure 32 : Schéma de la chambre de simulation mis en place pour l'étude de l'évolution de la glycine.
Source : (Stoker and Bullock, 1997)

Les gaz produits lors de l'irradiation étaient récupérés et analysés par chromatographie en phase gazeuse. À partir de l'analyse des gaz produits lors de l'irradiation (Figure 33), les auteurs en déduisent le taux de photodégradation de la matière organique à la surface de Mars dont la valeur est $2,24 \pm 1,20 \times 10^{-4}$ gC/m²/an, avec gC pour gramme de carbone. L'apport de carbone

du milieu interplanétaire à la surface de Mars serait de $2,4 \times 10^{-5}$ g/m²/an (Flynn, 1996), c'est-à-dire environ 10 fois moins que le taux de décomposition de la glycine, par conséquent la conclusion de ces travaux fut que le rayonnement ultraviolet pouvait être à lui seul responsable de l'absence de molécules organiques à la surface de Mars.

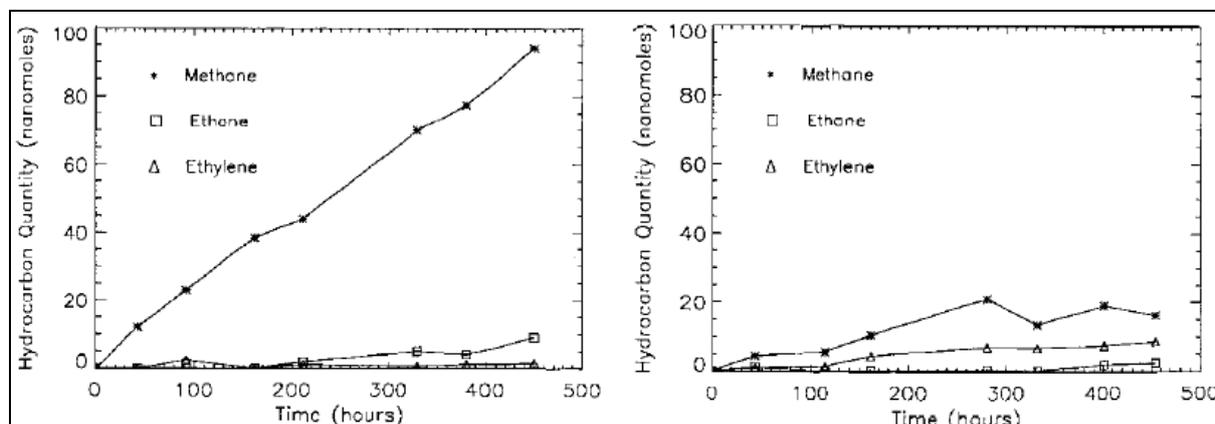


Figure 33 : Mesures de la production en hydrocarbures, exprimée en nmoles, en fonction du temps d'irradiation sous une atmosphère simulant l'atmosphère martienne. À gauche : l'échantillon irradié est un mélange de glycine et d'un analogue de sol martien. À droite : l'échantillon irradié est un analogue de sol martien qui a servi de blanc. D'après ces résultats, l'irradiation de la glycine produit du méthane et de l'éthane. Source : (Stoker and Bullock, 1997)

Toutefois cette conclusion est encore basée sur une seule molécule organique, la glycine, ce qui semble tout à fait insuffisant pour établir une généralité, compte tenu des considérations précédemment évoquées. De plus, le spectre de la source d'irradiation est en partie absorbé par la fenêtre en quartz, notamment pour des photons de longueurs d'onde inférieures à 210 nm. Par conséquent, toute une gamme de rayonnement ultraviolet (190 – 210 nm) n'est pas prise en compte. Enfin, aucun contrôle de température n'est effectué sur les échantillons, ce qui pose toujours les mêmes problèmes de thermodégradation et/ou de thermodésorption de la glycine.

Plus récemment de nouvelles expériences d'étude de l'évolution de la matière organique ont été réalisées par deux équipes différentes. La première équipe s'est consacrée à l'étude de la résistance au rayonnement ultraviolet de l'adénosine en présence de phosphates (Gontareva, 2005). L'adénosine est un nucléoside qui joue un rôle important dans certains processus biologiques, notamment dans le transfert de l'énergie dans les cellules des organismes vivants terrestres. La chambre de simulation se composait d'une lampe à mercure comme source d'irradiation dont la gamme d'émission de rayonnement ultraviolet se situe principalement autour de 254 nm. Les échantillons d'adénosine étaient disposés sur des pastilles et protégés par une couche minérale composée soit de basalte, soit de limonite, et d'épaisseur comprise entre 5 et 20 μm . Ils étaient ensuite placés dans la chambre de simulation remplie d'une atmosphère riche en CO_2 (Figure 34).

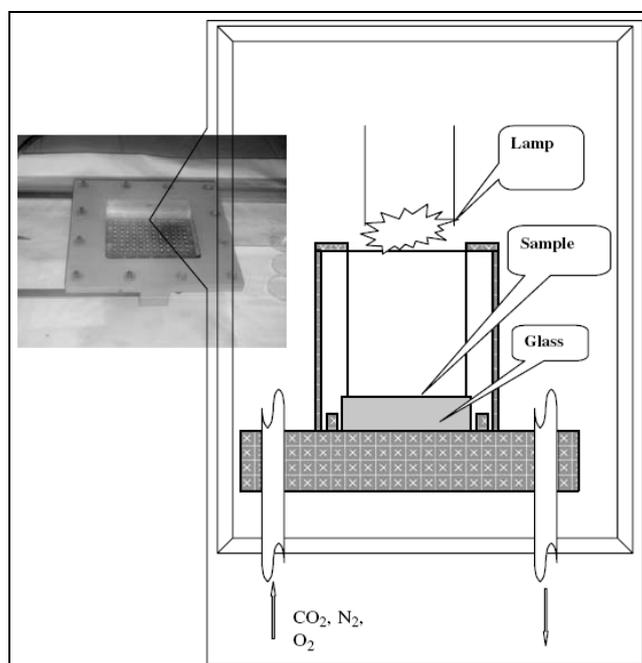


Figure 34 : Schéma de la chambre de simulation mise en place pour l'étude de la résistance à l'irradiation de l'adénosine en présence de phosphates. Source : (Gontareva, 2005)

Les dépôts irradiés étaient ensuite dissous dans de l'eau distillée, filtrés pour éliminer la partie minérale, puis analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et par des techniques de spectrométrie de masse. À partir de ces analyses, les auteurs concluent que la présence d'une phase minérale protège la matière organique du rayonnement ultraviolet (Figure 35) et que l'interaction de ce rayonnement avec un nucléoside, tel que l'adénosine, en présence de phosphates, forme un nucléotide (Figure 36).

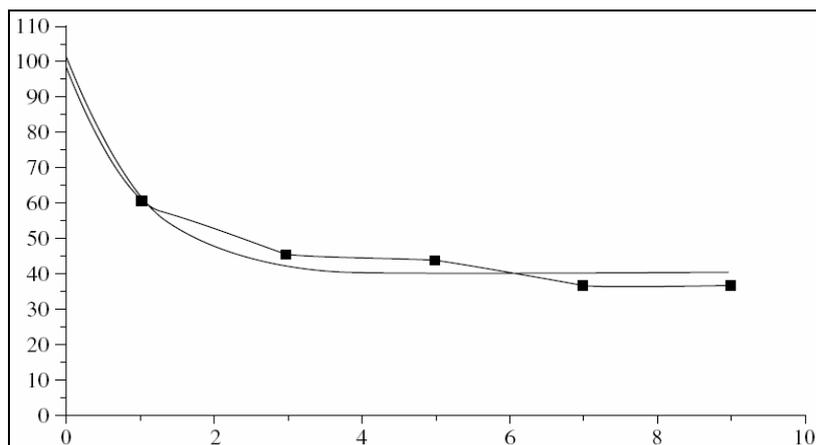


Figure 35 : Quantité d'adénosine restante après irradiations ultraviolettes exprimée en pourcentage en fonction du temps d'irradiation exprimé en mois. La ligne pleine reproduit le résultat par modélisation numérique. Source : (Gontareva, 2005)

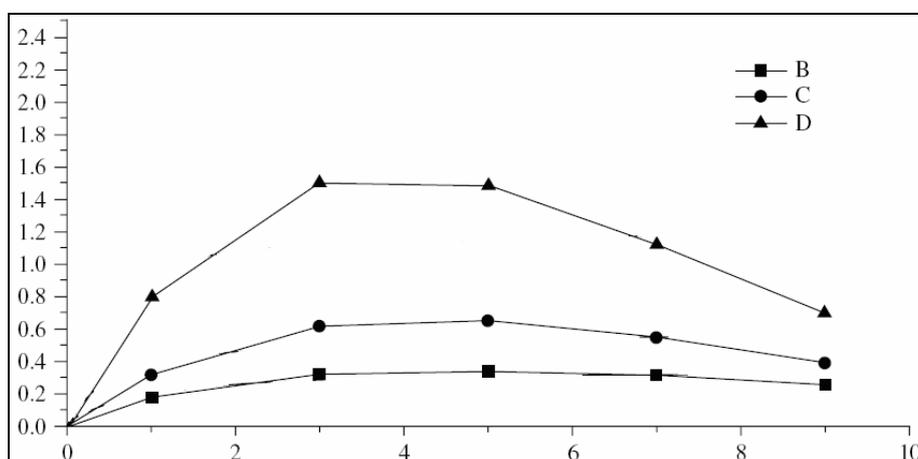


Figure 36 : Formation de 5'AMP (nucléoside) à partir du mélange adénosine + phosphates après irradiation : (D) en présence de limonite, (C) en présence de basalte, (B) sans phase minérale. L'axe des ordonnées représente le pourcentage de 5'AMP formé par rapport au mélange adénosine + phosphates et l'axe des abscisses représente le temps d'irradiation exprimé en mois. Source : (Gontareva, 2005)

Toutefois le choix de l'adénosine n'est peut être pas le plus pertinent compte tenu de deux facteurs : sa sensibilité à l'oxydation (Saladino et al., 2004) qui tend à la détruire, et son absence dans les corps du milieu interplanétaire quiensemencent la surface de Mars en matière organique, ce qui signifie que si la vie sur Mars n'a jamais existé, cette molécule n'y a donc jamais été présente. Ensuite le spectre de la source d'irradiation ne correspond pas au spectre à la surface de Mars, notamment dans la gamme 190 - 250 nm. Enfin, aucun contrôle de la température n'était effectué.

La seconde équipe a effectué deux types d'étude : la première étude consistait à étudier l'évolution de la matière organique soumise au rayonnement ultraviolet présent à la surface de Mars. Les molécules organiques cibles ont été deux acides aminés, la glycine et la D-alanine (Ten Kate et al., 2005), présentes chez les organismes vivants terrestres, dans les météorites (Botta and Bada, 2002) et dans le cas de la D-alanine, suspectée être présente dans les micrométéorites (Brinton et al., 1998; Glavin et al., 2004). Ces molécules étaient déposées en couche très mince (environ 300 nm) sur des supports en silicone. Les échantillons étaient alors introduits dans une chambre de simulation (Figure 37) composée d'une lampe à décharge à deutérium comme source d'irradiation, qui émet du rayonnement ultraviolet dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 190 et 400 nm. Avant chaque irradiation, la chambre était mise sous vide à environ 4×10^{-6} mbar et était placée à température ambiante. L'évolution des dépôts de glycine et de D-alanine était suivie par des mesures du spectre infrarouge des échantillons lors des irradiations par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

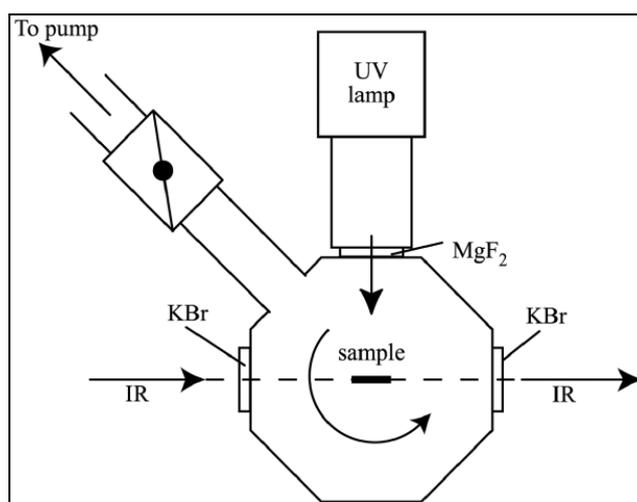


Figure 37 : Schéma de la chambre de simulation mise en place pour l'étude de la glycine et de la D-alanine.

Source : (Ten Kate et al., 2005; Ten Kate, 2006)

À partir de ces données, les auteurs en déduisent le temps de demi-vie de la glycine et de la D-alanine qui sont respectivement de 22 ± 5 heures et 3 ± 1 heures dans les conditions de rayonnement ultraviolet de la surface de Mars (Tableau 18).

| Compound | Half-life in the laboratory (sec) | Half-life on Mars (sec) |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------|
| Glycine | $1.8 \pm 0.4 \times 10^6$ | $8.0 \pm 1.8 \times 10^4$ |
| D-alanine | $2.9 \pm 1.2 \times 10^5$ | $1.2 \pm 0.5 \times 10^4$ |

Tableau 18 : Temps de demi-vies de la glycine et de la D-alanine obtenues en laboratoire et extrapolées à une irradiation à la surface de Mars à l'équateur et à midi. Sources : (Ten Kate et al., 2005; Ten Kate, 2006)

Toutefois les auteurs précisent que ces résultats sont estimés à partir du temps de demi-vie des échantillons obtenue expérimentalement avec la lampe à deutérium et du spectre solaire incident simulé à la surface de Mars (Patel et al., 2002). Ils précisent également que leur source d'irradiation n'est pas la mieux adaptée pour l'étude des cas martiens pour deux raisons : elle est moins énergétique d'un facteur 12 dans la gamme de longueur d'onde 190 – 325 nm par rapport au spectre martien, et les deux spectres ne se superposent pas. Par conséquent, la source d'irradiation ne reproduit vraisemblablement pas le spectre solaire à la surface de Mars (Figure 38). Toutefois les auteurs précisent que les estimations fournies pour ces deux molécules correspondent aux limites supérieures de leur durée de demi-vie dans les conditions de la surface de Mars. L'absence de contrôle de la température est l'autre point important bien que les auteurs précisent qu'aucun phénomène de sublimation ne perturbe les mesures.

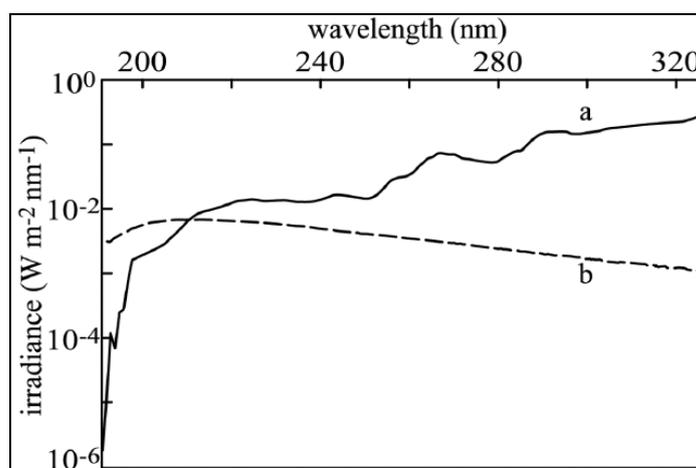


Figure 38 : Comparaison du spectre ultraviolet de la lampe à deutérium (a) et du spectre solaire incident simulé à la surface de Mars à l'équateur et à midi (b). Sources : (Patel et al., 2002; Ten Kate et al., 2005; Ten Kate, 2006)

Dans une seconde étude de nouveaux paramètres ont été inclus (Ten Kate et al., 2006). Ces paramètres furent le contrôle de la température et la présence d'une atmosphère analogue à l'atmosphère de Mars. Seule la glycine fut concernée par cette nouvelle étude : le protocole de préparation des échantillons, d'analyses des spectres infrarouges et la source d'irradiation (Figure 38) furent identiques. Dans la première expérience, la chambre de simulation était remplie par une atmosphère de 7 mbars composée de CO₂. Le principal intérêt de ce paramètre était d'observer d'éventuels phénomènes d'oxydation lors de l'interaction entre le CO₂ atmosphérique et le rayonnement ultraviolet. Ce dernier produit alors des radicaux oxygènes qui peuvent détruire la glycine par oxydation. Dans la seconde expérience, les échantillons de glycine étaient maintenus à environ -63°C sous un vide d'environ 10⁻⁷ mbar durant toute l'irradiation. Cette température est proche de la température moyenne à la surface de Mars (Kieffer et al., 1992) et le principal intérêt de la maintenir était d'observer d'éventuels effets cinétiques sur la dégradation de la glycine.

Aucun effet significatif de la présence d'une atmosphère ne fut observé et le temps de demi-vie de la glycine était similaire à celui obtenu lors de la première étude. Par contre la température avait un effet significatif sur la dégradation de la glycine. Le temps de demi-vie de cette molécule soumise au rayonnement ultraviolet était alors d'environ 250 heures c'est-à-dire approximativement 11 fois plus qu'à température ambiante (Tableau 19). Les auteurs précisent également dans cet article que leur source d'irradiation n'est pas la mieux adaptée pour cette étude.

| Temperature (K) | Number of repeated experiments | Atmosphere (mbar) | Destruction rate J ($\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) | Mars half-life (s) |
|-----------------|--------------------------------|-------------------|--|---------------------------|
| 294 | 3 | $\sim 10^{-7}$ | 4.5 ± 2.3 | $1.3 \pm 0.8 \times 10^5$ |
| 294 | 4 | ~ 7 | 4.9 ± 2.3 | $1.3 \pm 0.6 \times 10^5$ |
| 210 | 2 | $\sim 10^{-7}$ | 0.8 ± 2.9 | $0.9 \pm 7.5 \times 10^6$ |

Tableau 19 : Temps de demi-vie de la glycine obtenu en laboratoire en présence d'une atmosphère de CO₂ de 7 mbars et à une température de - 63 °C, et extrapolée à une irradiation à la surface de Mars à l'équateur et à midi. Sources : (Ten Kate, 2006; Ten Kate et al., 2006)

Tous les travaux liés à l'étude de la photostabilité de la matière organique, dans des conditions expérimentales reproduisant les paramètres environnementaux de la surface de Mars, étaient : d'une part restreints à un nombre limité de molécules organiques : la glycine, l'adénine, la D-alanine, le naphthalène et l'adénosine en présence de phosphates (Oro and Holzer, 1979; Stoker et al., 1989; Stoker and Bullock, 1997; Gontareva, 2005; Ten Kate, 2006; Ten Kate et al., 2006), dont les choix n'étaient pas forcément des plus pertinents ; d'autre part, limitées dans la reproduction des différentes conditions environnementales actuelles de la surface de Mars. Certaines conditions n'étaient pas systématiquement reproduites, et notamment le spectre ultraviolet. Par conséquent, l'étude de la photostabilité de la matière organique reste partielle. Toutefois quelques informations seront utiles pour cette étude notamment le fait que :

- le rayonnement ultraviolet a bien une influence sur la matière organique et entraîne la photodécomposition de molécules telles des acides aminés, des HAP ou des nucléosides
- la présence d'oxydants sous forme gazeuse peut induire la photooxydation de la matière organique
- la présence d'une atmosphère de CO₂ simulant l'atmosphère principale martienne, mais sans espèces oxydantes, n'a au contraire aucune influence et n'est donc pas un facteur pertinent à reproduire
- la température joue un rôle important dans la cinétique de photodécomposition de la matière organique. De même il est important de contrôler la température pour éviter à la fois des phénomènes de thermodégradation et/ou de thermodésorption
- lors d'irradiations sous vide, les effets de sublimation peuvent avoir une influence sur l'évolution des échantillons et entraîner un biais dans la mesure de la photodécomposition de la matière organique.

6. Choix des molécules organiques cibles d'intérêt exobiologique

Tous les critères nécessaires à l'étude de la photostabilité de la matière organique sur Mars ont été identifiés, c'est-à-dire :

- quelles sont les sources potentielles de matière organique à la surface de Mars et la nature des composés organiques fournis par ces sources
- les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars
- les différents travaux qui ont porté sur la photostabilité de la matière organique.

Ces données ont donc orienté le choix des composés organiques d'intérêt exobiologique à étudier. Comme les phénomènes d'oxydation ne seront pas reproduits, dans un premier temps, les molécules cibles ont été sélectionnées parmi celles qui sont susceptibles d'être résistante à ces processus. Deux types de molécules organiques suscitent le plus grand intérêt : les molécules organiques biologiques et les molécules organiques matures :

- les molécules organiques biologiques sont des hopanoïdes. Ces biomarqueurs proviennent d'une activité biologique et ne sont pas produits par un processus abiotique (Simoneit et al., 1998), par conséquent leur simple présence est la preuve univoque de la présence passée et/ou présente d'une activité biologique. De plus elles sont résistantes à de nombreux environnements extrêmes, notamment aux oxydants.
- Les molécules organiques matures correspondent aux acides carboxyliques. Ces composés pourraient être métastables à la surface de Mars. L'intérêt supplémentaire des acides carboxyliques est qu'ils pourraient être produits par l'oxydation de HAP (Benner et al., 2000), molécules les plus abondantes dans les micrométéorites qui représentent la source principale de matière carbonée à la surface de Mars (Flynn, 1996).
- Le choix a également été fait d'étudier dans un premier temps une molécule organique en particulier, la glycine, qui ne répond pas aux critères énoncés précédemment. La raison principale de ce choix réside dans le fait que de nombreuses investigations expérimentales ont testé la photostabilité de cet

acide aminé (Oro and Holzer, 1979; Stoker et al., 1989; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2005; Ten Kate et al., 2006). Les résultats qui seront obtenus pour la glycine pourront être comparés aux données de la bibliographie et ainsi cette expérience de simulation pourra être quantifiée.

7. Bibliographie

- Atreya, S. K. and Gu, Z. G. (1994) Stability of the Martian atmosphere: Is heterogeneous catalysis essential? *Journal of Geophysical Research*, 99, 13133-13145.
- Atreya, S. K., Wong, A.-S., Renno, N. O., Farrell, W. M., Delory, G. T., Sentman, D. D., Cummer, S. A., Marshall, J. R., Rafkin, S. C. R. and Catling, D. C. (2006) Oxidant Enhancement in Martian Dust Devils and Storms: Implications for Life and Habitability. *Astrobiology*, 6, 439-450.
- Barbas, J. T., Sigman, M. E., Buchanan, A. C. and Chevis, E. A. (1993) Photolysis of substituted naphthalenes on silicon dioxide and aluminum trioxide. *Photochem. Photobiol.*, 58, 155-158.
- Barbas, J. T., Sigman, M. E. and Dabestani, R. (1996) Photochemical Oxidation of Phenanthrene Sorbed on Silica Gel. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1776-1780.
- Barbier, B., Boillot, F., Chabin, A., Venet, M., Bure, C., Jacquet, R., Bertrand-Urbaniak, M. and Brack, A. (2001) Behavior of amino acids and peptides exposed in Earth orbit. *Journal*, 496, 291-294.
- Becker, L., Bada, J. L., Winans, R. E. and Bunch, T. E. (1994) Fullerenes in Allende Meteorite. *Nature*, 372, 507.
- Benner, S. A., Devine, K. G., Matveeva, L. N. and Powell, D. H. (2000) The missing organic molecules on Mars. *PNAS*, 97, 2425-2430.
- Bernstein, M. (2006) Prebiotic materials from on and off the early Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361, 1689-1702.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F. A. ç. A. o., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P. and Forget, F. (2006) Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, 312, 400-404.
- Biemann, K. (1974) Test results on the Viking gas chromatograph mass spectrometer experiment. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 5, 417-430.
- Biemann, K. (2007) On the ability of the Viking gas chromatograph-mass spectrometer to detect organic matter. *PNAS*, 104, 10310-10313.
- Biemann, K. and Lavoie, J. M., Jr. (1979) Some final conclusions and supporting experiments related to the search for organic compounds on the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 84, 8385-8390.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., III, Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M., Flory, D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R. and Simmonds, P. G. (1976) Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars. *Science*, 194, 72-76.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M., Simmonds, P. G., Flory, D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R., et al. (1977) The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4641-4658.
- Bland, P. A. and Smith, T. B. (2000) Meteorite Accumulations on Mars. *Icarus*, 144, 21-26.
- Bland, P. A., Smith, T. B., Jull, A. J. T., Berry, F. J., Bevan, A. W. R., Cloudt, S. and Pillinger, C. T. (1996) The flux of meteorites to the Earth over the last 50,000 years. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 283, 551.
- Botta, O. (2005) Organic Chemistry in Meteorites, Comets, and the Interstellar Medium. *Journal*, 231, 479-488.
- Botta, O. and Bada, J. L. (2002) Extraterrestrial Organic Compounds in Meteorites. *Surveys in Geophysics*, 23, 411-467.
- Botta, O., Glavin, D. P., Pierazzo, E., Ehrenfreund, P. and Bada, J. L. (2002) Exogenous material delivery to Earth-like planets and moons. *Journal*, 514, 173-180.
- Brack, A. and Murdin, P. (2002) Life: Origins and Possible Distribution in the Universe. *Encyclopedia of Astronomy and Astrophysics*, 2211.
- Brinton, K. L. F., Engrand, C., Glavin, D. P., Bada, J. L. and Maurette, M. (1998) A Search for Extraterrestrial Amino Acids in Carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 28, 413-424.
- Brocks, J. J., Buick, R., Logan, G. A. and Summons, R. E. (2003a) Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4289-4319.
- Brocks, J. J., Buick, R., Summons, R. E. and Logan, G. A. (2003b) A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4321-4335.
- Brocks, J. J., Logan, G. A., Buick, R. and Summons, R. E. (1999) Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science*, 285, 1033-1036.

- Bullock, M. A., Stoker, C. R., McKay, C. P. and Zent, A. P. (1994) A Coupled Soil-Atmosphere Model of H₂O₂ on Mars. *Icarus*, 107, 142-154.
- Bunce, N. J., Liu, L., Zhu, J. and Lane, D. A. (1997) Reaction of Naphthalene and Its Derivatives with Hydroxyl Radicals in the Gas Phase. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2252-2259.
- Cabane, M., Coll, P., Szopa, C., Israel, G., Raulin, F., Sternberg, R., Mahaffy, P., Person, A., Rodier, C., Navarro-Gonzalez, R., et al. (2004) Did life exist on Mars? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (sample analysis at Mars). *Advances in Space Research*, 33, 2240-2245.
- Chapman, C. R., Cohen, B. A. and Grinspoon, D. H. (2007) What are the real constraints on the existence and magnitude of the late heavy bombardment? *Icarus*, 189, 233-245.
- Chappelow, J. E. and Sharpton, V. L. (2006) The event that produced heat shield rock and its implications for the Martian atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 33, 19201.
- Chyba, C. F. and Sagan, C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery, and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*, 355, 125-132.
- Chyba, C. F., Thomas, P. J., Brookshaw, L. and Sagan, C. (1990) Cometary Delivery of Organic Molecules to the Early Earth. *Science*, 249, 366.
- Clancy, R. T. and Nair, H. (1996) Annual (perihelion-aphelion) cycles in the photochemical behavior of the global Mars atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 101, 12785-12790.
- Clancy, R. T., Sandor, B. J. and Moriarty-Schieven, G. H. (2004) A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H₂O₂. *Icarus*, 168, 116-121.
- Clemett, S. J., Chillier, X. D. F., Gillette, S., Zare, R. N., Maurette, M., Engrand, C. and Kurat, G. (1998) Observation of Indigenous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in 'Giant' carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 28, 425-448.
- Clemett, S. J., Maechling, C. R., Zare, R. N., Swan, P. D. and Walker, R. M. (1993) Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles. *Science*, 262, 721-725.
- Cockell, C. S., Catling, D. C., Davis, W. L., Snook, K., Kepner, R. L., Lee, P. and McKay, C. P. (2000) The Ultraviolet Environment of Mars: Biological Implications Past, Present, and Future. *Icarus*, 146, 343-359.
- Cockell, C. S. and Raven, J. A. (2004) Zones of photosynthetic potential on Mars and the early Earth. *Icarus*, 169, 300-310.
- Connerney, J. E. P., Acuna, M. H., Ness, N. F., Kletetschka, G., Mitchell, D. L., Lin, R. P. and Reme, H. (2005) From the Cover: Tectonic implications of Mars crustal magnetism. *PNAS*, 102, 14970-14975.
- Connerney, J. E. P., Acuna, M. H., Wasilewski, P. J., Ness, N. F., Reme, H., Mazelle, C., Vignes, D., Lin, R. P., Mitchell, D. L. and Cloutier, P. A. (1999) Magnetic Lineations in the Ancient Crust of Mars. *Science*, 284, 794.
- Cooper, G. W. and Cronin, J. R. (1995) Linear and cyclic aliphatic carboxamides of the Murchison meteorite: Hydrolyzable derivatives of amino acids and other carboxylic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1003-1015.
- Cooper, G. W., Onwo, W. M. and Cronin, J. R. (1992) Alkyl phosphonic acids and sulfonic acids in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 4109-4115.
- Cottin, H., Gazeau, M. C. and Raulin, F. (1999) Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science*, 47, 1141-1162.
- Cronin, J. R. and Pizzarello, S. (1990) Aliphatic hydrocarbons of the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2859-2868.
- Cronin, J. R., Pizzarello, S. and Cruikshank, D. P. (1988) In *Meteorites and the Early Solar System*, pp. 819-857.
- Cronin, J. R., Pizzarello, S., Epstein, S. and Krishnamurthy, R. V. (1993) Molecular and isotopic analyses of the hydroxy acids, dicarboxylic acids, and hydroxydicarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4745-4752.
- Crovisier, J. (2004) In *Astrobiology: Future Perspectives*, p.179. by Ehrenfreund et al., Leiden Observatory, The Netherlands ASTROPHYSICS AND SPACE SCIENCE LIBRARY Volume 305 Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 179.
- Dartnell, L. R., Desorgher, L., Ward, J. M. and Coates, A. J. (2007) Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: Implications for astrobiology. *Geophysical Research Letters*, 34, 02207.
- Debus, A. (2005) Estimation and assessment of Mars contamination. *Advances in Space Research*, 35, 1648-1653.

- Delory, G. T., Farrell, W. M., Atreya, S. K., Renno, N. O., Wong, A.-S., Cummer, S. A., Sentman, D. D., Marshall, J. R., Rafkin, S. C. R. and Catling, D. C. (2006) Oxidant Enhancement in Martian Dust Devils and Storms: Storm Electric Fields and Electron Dissociative Attachment. *Astrobiology*, 6, 451-462.
- Domokos, A., Bell III, J. F., Brown, P., Lemmon, M. T., Suggs, R., Vaubaillon, J. and Cooke, W. (in press) Measurement of the meteoroid flux at Mars. *Icarus*, In Press, Corrected Proof.
- Ehrenfreund, P. and Charnley, S. B. (2000) Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38, 427-483.
- Ehrenfreund, P., Glavin, D. P., Botta, O., Cooper, G. and Bada, J. L. (2001) Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites. *PNAS*, 98, 2138-2141.
- Encrenaz, T. (2001) The Atmosphere of Mars as Constrained by Remote Sensing. *Space Science Reviews*, 96, 411-424.
- Encrenaz, T., Bézard, B., Greathouse, T. K., Richter, M. J., Lacy, J. H., Atreya, S. K., Wong, A. S., Lebonnois, S., Lefèvre, F. and Forget, F. (2004) Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus*, 170, 424-429.
- Flasar, F. M., Achterberg, R. K., Conrath, B. J., Gierasch, P. J., Kunde, V. G., Nixon, C. A., Bjoraker, G. L., Jennings, D. E., Romani, P. N., Simon-Miller, A. A., et al. (2005) Titan's Atmospheric Temperatures, Winds, and Composition. *Science*, 308, 975-978.
- Flynn, G. J. (1996) The Delivery of Organic Matter from Asteroids and Comets to the Early Surface of Mars. *Earth Moon and Planets*, 72, 469-474.
- Flynn, G. J. and McKay, D. S. (1990) An assessment of the meteoritic contribution to the Martian soil. *Journal of Geophysical Research*, 95, 14497-14509.
- Forget, F., Costard, F. and Lognonné, P. (2006) La planète Mars - Histoire d'un autre monde. *Belin*, 159.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N. and Giuranna, M. (2004) Detection of Methane in the Atmosphere of Mars. *Science*, 306, 1758-1761.
- Gasymov, A. M., Przheval'skaya, L. K., Shvets, V. A. and B., K. V. (1984) Study of the role of O_2^- anion radicals in aldehyde formation during propylene oxidation on vanadium-silicate catalyst by the pulse microcatalytic method. *Kinet. katal.*, 25, 358-362.
- Gibson, E. K., Moore, C. B. and Lewis, C. F. (1971) Total nitrogen and carbon abundances in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 599-604.
- Given, P. H. (1987) Biological Markers in the Sedimentary Record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2596.
- Glavin, D. P., Matrajt, G. and Bada, J. L. (2004) Re-examination of amino acids in Antarctic micrometeorites. *Advances in Space Research*, 33, 106-113.
- Glavin, D. P., Schubert, M., Botta, O., Kmínek, G. and Bada, J. L. (2001) Detecting pyrolysis products from bacteria on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 185, 1-5.
- Gontareva, N. B. (2005) Photochemical stability of biomolecules in the experiments modelling Martian surface conditions. *International Journal of Astrobiology*, 4, 93-96.
- Graham, A. L. and Bevan, A. W. R. (1985) Book-Review - Catalogue of Meteorites. *Sky and Telescope*, 70, 567.
- Greenberg, J. M., Mendoza-Gomez, C. X. and Pirronello, V. (1993) *The Chemistry of life's origins*.
- Guillard, C., Delprat, H., Hoang-van, C. and Pichat, P. (1993) Laboratory study of the rates and products of the phototransformations of naphthalene adsorbed on samples of titanium dioxide, ferric oxide, muscovite, and fly ash. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 16, 47-59.
- Hahn, J. H., Zenobi, R., Bada, J. L. and Zare, R. N. (1988) Application of Two-Step Laser Mass Spectrometry to Cosmogeochimistry: Direct Analysis of Meteorites. *Science*, 239, 1523-1525.
- Halliday, I., Blackwell, A. T. and Griffin, A. A. (1989) The flux of meteorites on the earth's surface. *Meteoritics*, 24, 173-178.
- Hartmann, W. K. and Neukum, G. (2001) Cratering Chronology and the Evolution of Mars. *Space Science Reviews*, 96, 165-194.
- Hess, S. L., Henry, R. M., Greene, G. C., Leovy, C. B., Tillman, J. E., Ryan, J. A., Chamberlain, T. E., Cole, H. L., Dutton, R. G. and Simon, W. E. (1976) Preliminary meteorological results on Mars from the Viking 1 lander. *Science*, 193, 788-791.
- Horowitz, N. H., Hobby, G. L. and Hubbard, J. S. (1976) The Viking carbon assimilation experiments - Interim report. *Science*, 194, 1321.
- Horowitz, N. H., Sharp, R. P. and Davies, R. W. (1967) Planetary Contamination I: The Problem and the Agreements. *Science*, 155, 1501-1505.

- Hubbard, J. S., Hardy, J. P. and Horowitz, N. H. (1971) Photocatalytic Production of Organic Compounds from CO and H₂O in a Simulated Martian Atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Science*, 68, 574-578.
- Hubbard, J. S., Hardy, J. P., Voeks, G. E. and Golub, E. E. (1973) Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products. *Journal of Molecular Evolution*, 2, 149-166.
- Irvine, W. M. (1998) Extraterrestrial Organic Matter: A review. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 365-383.
- Israël, G., Szopa, C., Raulin, F., Cabane, M., Niemann, H. B., Atreya, S. K., Bauer, S. J., Brun, J.-F., Chassefière, E., Coll, P., et al. (2005) Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature*, 438, 796-799.
- Jungclaus, G., Cronin, J. R., Moore, C. B. and Yuen, G. U. (1976a) Aliphatic amines in the Murchison meteorite. *Nature*, 261, 126-128.
- Jungclaus, G. A., Yuen, G. U., Moore, C. B. and Lawless, J. G. (1976b) Evidence for the presence of low molecular weight alcohols and carbonyl compounds in the Murchison meteorite. *Meteoritics*, 11, 231-237.
- Kauffman, G. B. and Chooljian, S. H. (2001) Friedrich Wöhler (1800-1882), on the Bicentennial of His Birth. *The Chemical Educator*, 6, 121-133.
- Kieffer, H. H., Christensen, P. R., Martin, T. Z., Miner, E. D. and Palluconi, F. D. (1976) Temperatures of the Martian surface and atmosphere - Viking observation of diurnal and geometric variations. *Science*, 194, 1346-1351.
- Kieffer, H. H., Jakosky, B. M. and Snyder, C. W. (1992) In *Mars*, pp. 1-33.
- Klein, H. P. (1977) The Viking biological investigation: general aspects. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4677-4680.
- Klein, H. P. (1978) The Viking biological experiments on Mars. *Icarus*, 34, 666-674.
- Klein, H. P., Horowitz, N. H., Levin, G. V., Oyama, V. I., Lederberg, J., Rich, A., Hubbard, J. S., Hobby, G. L., Straat, P. A., Berdahl, B. J., et al. (1976) The Viking Biological Investigation: Preliminary Results. *Science*, 194, 99-105.
- Kliore, A., Fjeldbo, G., Seidel, B. L. and Rasool, S. I. (1969) Mariners 6 and 7: Radio Occultation Measurements of the Atmosphere of Mars. *Science*, 166, 1393-1397.
- Kminek, G. and Bada, J. L. (2006) The effect of ionizing radiation on the preservation of amino acids on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 245, 1-5.
- Krasnopolsky, V. A. (1993) Photochemistry of the Martian Atmosphere (Mean Conditions). *Icarus*, 101, 313-332.
- Krasnopolsky, V. A. (1995) Uniqueness of a solution of a steady state photochemical problem: Applications to Mars. *Journal of Geophysical Research*, 100, 3263-3276.
- Krasnopolsky, V. A., Maillard, J. P. and Owen, T. C. (2004) Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus*, 172, 537-547.
- Krishnamurthy, R. V., Epstein, S., Cronin, J. R., Pizzarello, S. and Yuen, G. U. (1992) Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 4045-4058.
- Kuhn, W. R. and Atreya, S. K. (1979) Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 57-64.
- Kuiper, G. P. (1955) On the Martian Surface Features. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 67, 271.
- Kunde, V. G., Flasar, F. M., Jennings, D. E., Bézard, B., Strobel, D. F., Conrath, B. J., Nixon, C. A., Bjoraker, G. L., Romani, P. N., Achterberg, R. K., et al. (2004) Jupiter's Atmospheric Composition from the Cassini Thermal Infrared Spectroscopy Experiment. *Science*, 305, 1582-1587.
- Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnampertuma, C., Kaplan, I. R. and Moore, C. (1970) Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature*, 228, 923-926.
- Lellouch, E., Encrenaz, T., de Graauw, T., Erard, S., Morris, P., Crovisier, J., Feuchtgruber, H., Girard, T. and Burgdorf, M. (2000) The 2.4-45μm spectrum of Mars observed with the infrared space observatory. *Planetary and Space Science*, 48, 1393-1405.
- Levin, G. V. and Straat, P. A. (1977) Recent results from the Viking Labeled Release experiment on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4663-4667.
- Lindstrom, M. M. and Score, R. (1995) Populations, Pairing, and Rare Meteorites in the U. S. Antarctic Meteorite Collection. *Journal*, 43.
- Love, S. G. and Brownlee, D. E. (1993) A Direct Measurement of the Terrestrial Mass Accretion Rate of Cosmic Dust. *Science*, 262, 550.

- Lunsford, J. H. (1984) The role of oxygen ions in the partial oxidation of hydrocarbons: electron-proton resonance and activity measurements. *A.C.S. symposium series*, 248, 127-142.
- Mackenzie, A. S., Brassell, S. C., Eglinton, G. and Maxwell, J. R. (1982) Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. *Science*, 217, 491-504.
- Maurette, M. (1998) Carbonaceous Micrometeorites and the Origin of Life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 385-412.
- Maurette, M., Brack, A., Kurat, G., Perreau, M. and Engrand, C. (1995) Were micrometeorites a source of prebiotic molecules on the early Earth? *Advances in Space Research*, 15, 113-126.
- McDonald, G. D. and Bada, J. L. (1995) A search for endogenous amino acids in the Martian meteorite EETA79001. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1179-1184.
- Miller, S. L. (1953) A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*, 117, 528-529.
- Miller, S. L. and Urey, H. C. (1959) Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. *Science*, 130, 245-251.
- Mukhopadhyay, R. (2007) The Viking GC/MS and the search for organics on Mars. *American Chemical Society*, 7249.
- Mumma, M. J., Novak, R. E., DiSanti, M. A., Bonev, B. P. and Dello Russo, N. (2004) Detection and Mapping of Methane and Water on Mars. *Journal*, 36, 1127.
- Nair, H., Allen, M., Anbar, A. D., Yung, Y. L. and Clancy, R. T. (1994) A Photochemical Model of the Martian Atmosphere. *Icarus*, 111, 124-150.
- Naraoka, H., Shimoyama, A. and Harada, K. (2000) Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 184, 1-7.
- Navarro-Gonzalez, R., Navarro, K. F., Rosa, J. d. I., Iniguez, E., Molina, P., Miranda, L. D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., et al. (2006) The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *PNAS*, 103, 16089-16094.
- Nelson, G. A. (2003) Fundamental space radiobiology. *Gravitational and Space Biology Bulletin*, 16, 29-36.
- Neukum, G., Ivanov, B. A. and Hartmann, W. K. (2001) Cratering Records in the Inner Solar System in Relation to the Lunar Reference System. *Space Science Reviews*, 96, 55-86.
- Nier, A. O. and McElroy, M. B. (1977) Composition and structure of Mars' upper atmosphere - Results from the neutral mass spectrometers on Viking 1 and 2. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4341-4349.
- Oro, J. and Holzer, G. (1979) The Photolytic Degradation and Oxidation of Organic Compounds Under Simulated Martian Conditions. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 153-160.
- Ourisson, G., Rohmer, M. and Poralla, K. (1987) Prokaryotic Hopanoids and other Polyterpenoid Sterol Surrogates. *Annual Review of Microbiology*, 41, 301-333.
- Owen, T. (1992) In *Mars*, pp. 818-834.
- Oyama, V. I. and Berdahl, B. J. (1977) The Viking gas exchange experiment results from Chryse and Utopia surface samples. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4669-4676.
- Oyama, V. I., Berdahl, B. J. and Carle, G. C. (1977) Preliminary findings of the Viking gas exchange experiment and a model for Martian surface chemistry. *Nature*, 265, 110-114.
- Patel, M. R., Zarnecki, J. C. and Catling, D. C. (2002) Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science*, 50, 915-927.
- Peltzer, E. T. and Bada, J. L. (1978) alpha-Hydroxycarboxylic acids in the Murchison meteorite. *Nature*, 272, 443-444.
- Pizzarello, S., Cooper, G. W. and Flynn, G. J. (2006) In *Meteorites and the Early Solar System II*, pp. 625-651.
- Pizzarello, S., Feng, X., Epstein, S. and Cronin, J. R. (1994) Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite: ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5579-5587.
- Raulin, F., Frere, C., Do, L., Khelifi, M., Paillous, P. and Devanssay, E. (1992) Organic chemistry on Titan versus terrestrial prebiotic chemistry: Exobiological implications. *Journal*, 338, 149-160.
- Raulin, F. and Owen, T. (2002) Organic Chemistry and Exobiology on Titan. *Space Science Reviews*, 104, 379-395.
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P. and Ourisson, G. (1984) Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of general microbiology*, 130, 1137-1150.

- Rushneck, D. R., Diaz, A. V., Howarth, D. W., Rampacek, J., Olson, K. W., Dencker, W. D., Smith, P., McDavid, L., Tomassian, A., Harris, M., et al. (1978) Viking gas chromatograph-mass spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 49, 817-834.
- Sagan, C. (1980) *Cosmos*.
- Sagan, C., Levinthal, E. C. and Lederberg, J. (1968) Contamination of Mars. *Science*, 159, 1191-1196.
- Saladino, R., Neri, V., Crestini, C. and Tagliatesta, P. (2004) Oxidation of adenine and adenosine derivatives by dimethyldioxirane (DMDO) using halogenated metalloporphyrins as catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214, 219-225.
- Scher, S. (2002) Planetary protection: forward contamination of Mars revisited. *Journal*, 518, 555.
- Schuerger, A. C., Mancinelli, R. L., Kern, R. G., Rothschild, L. J. and McKay, C. P. (2003) Survival of endospores of *Bacillus subtilis* on spacecraft surfaces under simulated martian environments: implications for the forward contamination of Mars. *Icarus*, 165, 253-276.
- Seifert, W. K., Moldowan, J. M., Albrecht, P., Philp, R. P. and American Chemical Society. Meeting (1991) Biological markers in sediments and petroleum : a tribute to Wolfgang K. Seifert. *Journal*.
- Selsis, F., Lemmon, M. T., Vaubaillon, J. and Bell, J. F. (2005) Extraterrestrial meteors A martian meteor and its parent comet. *Nature*, 435, 581.
- Simoneit, B. R. T. (1994) Lipid/bitumen maturation by hydrothermal activity in sediments of Middle Valley, Leg 139. *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific results*, 139, 447-465.
- Simoneit, B. R. T. (2004) Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research*, 33, 1255-1261.
- Simoneit, B. R. T., Summons, R. E. and Jahnke, L. L. (1998) Biomarkers as Tracers for Life on Early Earth and Mars. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 475-483.
- Simon-Miller, A. A., Bjoraker, G. L., Orton, G. S., Achterberg, R. K., Conrath, B. J., Jennings, D. E. and CIRS, C. (2004) Composition of Saturn's Atmosphere from Cassini Composite Infrared Spectrometer Measurements. *Journal*, 205, 1434.
- Soffen, G. A. (1977) The Viking project. *Journal of Geophysical Research*, 82, 3959-3970.
- Stoker, C. R. and Bullock, M. A. (1997) Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research*, 102, 10881-10888.
- Stoker, C. R., Mancinelli, R., Tsay, F. D., Kim, S. S. and Sculley, J. (1989) Degradation of Organic Compounds Under Simulated Martian Conditions. *Journal*, 20, 1065.
- Stoks, P. G. and Schwartz, A. W. (1982) Basic nitrogen-heterocyclic compounds in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 309-315.
- Taylor, S., Lever, J. H. and Harvey, R. P. (1998) Accretion rate of cosmic spherules measured at the South Pole. *Nature*, 392, 899.
- Ten Kate, I. L. (2006) Organics on Mars: Laboratory studies of organic material under simulated martian conditions. *Journal*, 2.
- Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Foing, B. and Ehrenfreund, P. (2006) The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planetary and Space Science*, 54, 296-302.
- Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B. and Ehrenfreund, P. (2005) Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics and Planetary Science*, 40, 1185.
- Theurich, J., Bahnemann, D. W., Vogel, R., Ehamed, F. E., Alhakimi, G. and Rajab, I. (1997) Photocatalytic degradation of naphthalene and anthracene : GCMS analysis of the degradation pathway. *Research on chemical intermediates*, 23, 247-274.
- Thomas, K. L., Blanford, G. E., Keller, L. P., Klock, W. and McKay, D. S. (1993) Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1551-1566.
- Waite, J. H., Niemann, H., Yelle, R. V., Kasprzak, W. T., Cravens, T. E., Luhmann, J. G., McNutt, R. L., Ip, W.-H., Gell, D., De La Haye, V., et al. (2005) Ion Neutral Mass Spectrometer Results from the First Flyby of Titan. *Science*, 308, 982-986.
- Weisberg, M. K., McCoy, T. J. and Krot, A. N. (2006) In *Meteorites and the Early Solar System II*, pp. 19-52.
- Weitz, C., Farrand, W., Jolliff, B., Johnson, J., Bell, J. and Yingst, A. (2006) Spectral Diversity of Rock Fragments at the Meridiani Planum Landing Site. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 41, 1268.
- Wong, A.-S., Atreya, S. K. and Encrenaz, T. (2003) Chemical markers of possible hot spots on Mars. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 108d, 7-1.
- Wong, A. S., Atreya, S. K., Formisano, V., Encrenaz, T. and Ignatiev, N. I. (2004) Atmospheric photochemistry above possible martian hot spots. *Advances in Space Research*, 33, 2236-2239.
- Wu, C. (2007) Secrets of the martian soil. *Nature*, 448, 742.

- Yen, A. S., Kim, S. S., Hecht, M. H., Frant, M. S. and Murray, B. (2000) Evidence That the Reactivity of the Martian Soil Is Due to Superoxide Ions. *Science*, 289, 1909-1912.
- Yuen, G., Blair, N., Des Marais, D. J. and Chang, S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature*, 307, 252-254.
- Zinner, E. (1988) In *Meteorites and the Early Solar System*, pp. 956-983.
- Zolensky, M., Bland, P., Brown, P. and Halliday, I. (2006) In *Meteorites and the Early Solar System II*, pp. 869-888.

Chapitre 5 (résumé) :

Afin de tester l'évolution et la photostabilité de la matière organique soumise au rayonnement ultraviolet solaire incident présent à la surface de Mars, une chambre de simulation a été développée : l'expérience M.O.M.I.E. (Martian Organic Molecules Irradiation and Evolution). Cette chambre est constituée d'une source d'irradiation, d'un réacteur de simulation, d'un système de pompage et d'un circuit de refroidissement. La source d'irradiation produit un flux ultraviolet comparable au flux ultraviolet moyen à la surface de Mars dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 190 et 250 nm. Les échantillons de molécules organiques sont introduits dans le réacteur. Le système de pompage permet l'évacuation des éventuels gaz produits par irradiation. Le circuit de refroidissement assure le contrôle et le maintien de la température des échantillons (les échantillons sont irradiés à une température de - 54 °C, c'est-à-dire la température moyenne de la surface de Mars).

Ces travaux d'irradiation ont commencé avec un acide aminé : la glycine. Le principal intérêt de cette molécule réside dans le fait que sa photostabilité a été plusieurs fois testée. Ce matériau a servi de référence bibliographique pour vérifier la reproductibilité de résultats obtenus dans le cadre de ces travaux. Le temps de demi-vie de la glycine obtenu dans le cadre de cette étude est compris entre 241 et 493 heures en accord avec les données bibliographiques.

Par la suite, des molécules organiques d'intérêt exobiologique sélectionnées pour cette étude, ont été à leur tour irradiées : 4 acides carboxyliques (les acides benzoïques, oxaliques, phtaliques et mélitiques), l'acétate d'ammonium (un sel d'un acide carboxylique) et un hopanoïde (le diploptène). Les résultats obtenus sont les suivants :

- des molécules organiques qui semblent ne pas résister si elles sont directement exposées au rayonnement ultraviolet (l'acide benzoïque, l'acide oxalique, l'acide phtalique, l'acétate d'ammonium et le diploptène, dont les temps de demi-vie sont respectivement compris entre 0,7 et 0,9 heure ; 1,3 et 2,2 heures ; 810 et 1193 heures ; 255 et 371 heures ; 87 et 139 heures)
- des molécules organiques qui produisent un ou des composés résistants à ce même rayonnement (l'acide mélitique), mis en évidence par analyse élémentaire et spectroscopie infrarouge. Il pourrait s'agir d'anhydride mélitique et/ou d'un polymère d'anhydride mélitique.

Par conséquent les produits de photolyse de composés organiques d'intérêt exobiologique tel que l'acide mélitique pourraient être présents à la surface de Mars. En se basant sur le flux de matière carbonée organique modélisé à la surface de Mars et sur les résultats de la photodestruction de l'acide mélitique, l'estimation de la concentration massique de composés organiques dans le premier mètre du sol martien pourrait atteindre au maximum une valeur de 450 ppm et au maximum une valeur de 450 ppb dans le premier kilomètre du regolith martien. Cette concentration pourrait être suffisamment importante pour être détectée par des instruments analytiques actuels exploitables dans le cadre d'une mission spatiale in situ à la surface de Mars (expériences SAM sur MSL 2009 et MOMA sur ExoMars 2013).



Le réacteur de simulation MOMIE

Chapter 5 (abstract):

In order to test the photostability and the evolution of the organic matter exposed to UV Mars-like radiations, we developed a simulation chamber: the M.O.M.I.E. experiment (Martian Organic Molecules Irradiation and Evolution). This experiment is composed of an irradiation source, a simulation reactor, a vacuum pumping system and a cryogenic cooling device. The irradiation source emits an integrated flux in the 190-250 nm wavelength range similar to the average martian flux. The targeted organic compounds are set in the reactor. When they are irradiated, they are cooled down and maintained at a temperature of - 54 °C (i.e. the Mars surface average temperature). The pumping system evacuates the potential gaseous phase produced by irradiation.

We first investigated the photochemical behaviour of the glycine, because the photo-evolution of this molecule is extensively documented. It is then a unique tool to qualify the capabilities of our experiment. We obtained a half-life time for the glycine included between 241 and 493 hours, when submitted to a UV like-Mars environment. This result is consistent with the bibliography. We then extended this study to the selected organic molecules of exobiological interest: 4 carboxylic acids (benzoic acid, oxalic acid, phthalic acid and mellitic acid), the ammonium acetate (a carboxylic acid salt) and a hopanoid (diploptene). The results split the studied molecules into two groups:

- organic molecules which are not resistant if they are directly exposed to the UV radiations (benzoic acid, oxalic acid, phthalic acid, ammonium acetate and diploptene, whose half-life times are respectively between 0,7 and 0,9 hour; 1,3 and 2,2 hours; 810 and 1193 hours; 255 and 371 hours; 87 and 139 hours).
- one organic molecule which produces one or several compounds resistant to UV radiations (the mellitic acid). These compounds have been studied with elementary and infrared spectroscopy analyses.

Then we propose that photolysis products from organic compounds such as the mellitic acid could be present on Mars. Taking into account the estimated organic matter flux and our experimental results, we estimated that organics could contribute to 450 ppm by weight in the first meter of the martian regolith. Mixed to the regolith to a depth of 1 km, organics concentration may decrease to 450 ppb. These concentrations could be sufficient to be detected by analytical instruments in the frame of future *in situ* Mars missions (SAM experiment on MSL 2009 and MOMA experiment on ExoMars 2013).



The MOMIE simulation reactor

Chapitre 5 : Caractérisation de l'impact de l'irradiation UV sur la matière organique potentiellement présente à la surface de Mars avec l'expérience MOMIE

Afin d'étudier la photostabilité et l'évolution des composés organiques d'intérêt exobiologique sélectionnés (cf. conclusions du chapitre 4), une chambre de simulation qui est la partie principale de l'expérience « Martian Organic Molecules Irradiation and Evolution » (MOMIE) a été développée. L'originalité des expériences menées avec MOMIE vient du fait que les irradiations sont effectuées dans des conditions environnementales reproduisant celles de la surface de Mars. Les principaux objectifs de cette étude sont :

- de déterminer quelles sont les molécules résistantes à l'exposition au rayonnement ultraviolet
- de caractériser les produits (solides et gazeux) formés après irradiation, et de mettre en évidence d'éventuels produits de réaction résistants au rayonnement UV.

Ce chapitre décrira tout d'abord les composés organiques sélectionnés, puis les différents composants de la chambre de simulation, désignée par la suite comme « la chambre MOMIE »

1. Présentation des molécules organiques sélectionnées

Les molécules sélectionnées sont présentées dans le Tableau 1. Cette liste est constituée de trois groupes :

- le premier groupe (témoin) ne comporte que la glycine
- le second groupe regroupe des molécules organiques, essentiellement des **acides carboxyliques** proposés par Benner et al. (2000) : il comprend un acide carboxylique aliphatique, des acides carboxyliques aromatiques, et un sel d'acide carboxylique
- le troisième groupe est celui des hopanoïdes. Le **diploptène** (Hop-22(29)-ene) qui est un hopanoïde présent dans les bactéries a été le premier hopanoïde cible. Cette molécule est notamment le précurseur, via la formation de bactériohopanepolyol (Simoneit et al., 1998; Simoneit, 2004), d'hopanes très résistants capables de perdurer durant plusieurs milliards d'années. Le diploptène a d'ailleurs le même squelette carboné que ces hopanes.

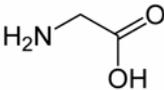
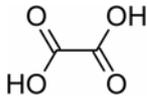
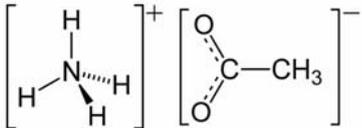
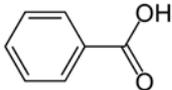
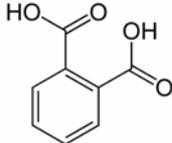
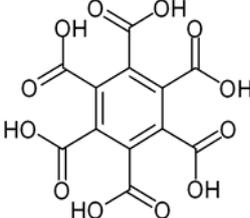
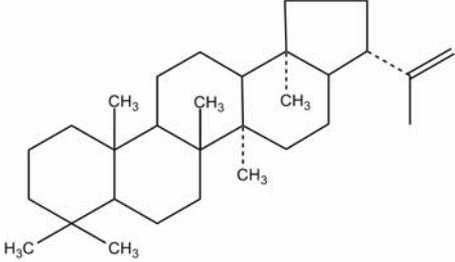
| Molécule | Formule brute | Formule semi-développée |
|--|---------------------------------------|--|
| Témoin | | |
| Glycine | $\text{HOOCCH}_2\text{NH}_2$ |  |
| Acides carboxyliques aliphatiques | | |
| Acide oxalique | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ |  |
| Acétate d'ammonium | $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ |  |
| Acides carboxyliques aromatiques | | |
| Acide benzoïque | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ |  |
| Acide phtalique | $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ |  |
| Acide mélitique | $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ |  |
| Hopanoïde | | |
| Diploptène | $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ |  |

Tableau 1 : Molécules organiques cibles, formules brutes et formules semi-développées associées.

2. Description de la chambre de simulation de l'expérience M.O.M.I.E.

La chambre MOMIE est constituée de quatre éléments principaux (Figure 1 et Figure 2) :

- une source d'irradiation qui simule le spectre solaire incident ultraviolet moyen à la surface de Mars
- un réacteur dans lequel sont introduits les composés organiques d'intérêt exobiologique
- un système de pompage qui permet d'évacuer les éventuels composés gazeux produits lors d'une irradiation
- un circuit de refroidissement qui contrôle la température des échantillons et qui reproduit la température moyenne de la surface de Mars

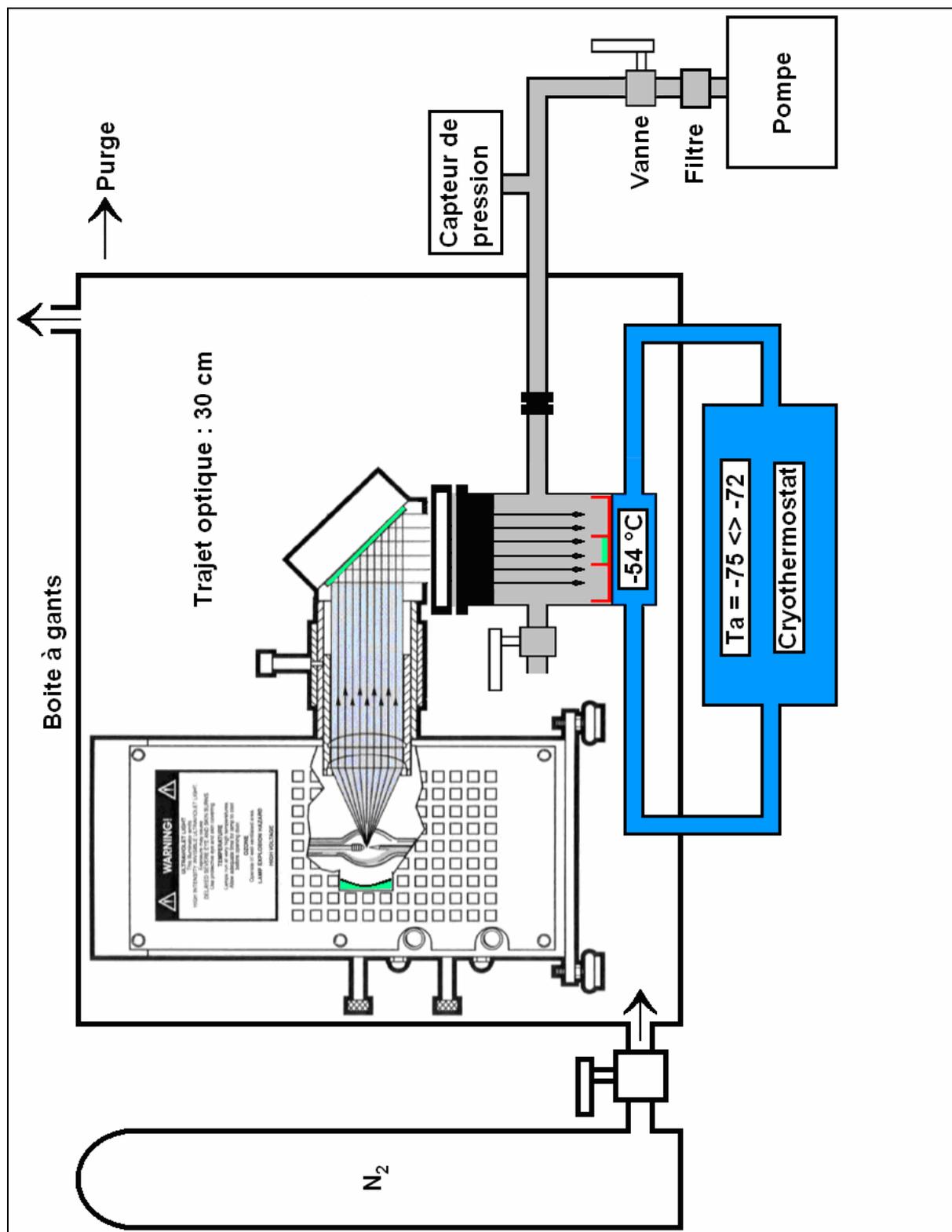


Figure 1 : Schéma de la chambre de simulation de l'expérience MOMIE. T_a correspond à la température affichée par le cryothermostat en °C

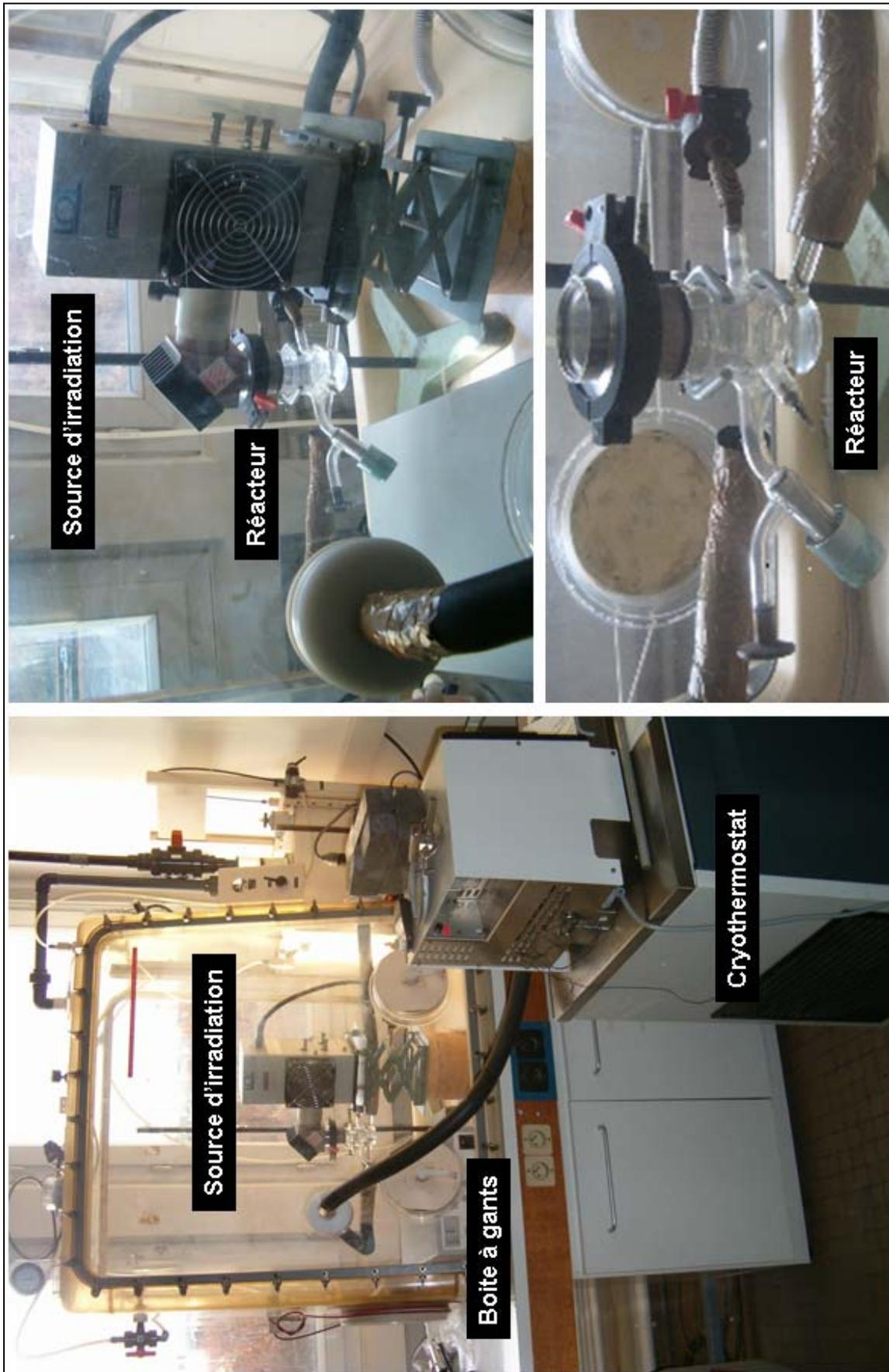


Figure 2 : Clichés de l'expérience MOMIE. En bas, l'expérience MOMIE dans son ensemble, en haut à gauche, le réacteur et la source d'irradiation et en haut à droite, le réacteur.

2.1. La source d'irradiation

A partir des travaux d'Oro et Holzer (1979) il a été établi que la matière organique, notamment la glycine et l'adénine, est résistante sous le flux ultraviolet d'une lampe à mercure, sans ajout d'une quelconque espèce chimique oxydante. Or la gamme de longueur d'onde d'une lampe à mercure, dans le domaine ultraviolet, s'étend d'environ 250 jusqu'à 400 nm, avec notamment un pic principal à 254 nm. Le spectre ultraviolet émis par ce type de lampe n'est absolument pas adapté à cette étude, puisque le spectre solaire incident modélisé à la surface de Mars s'étend jusqu'à une longueur d'onde de 190 nm (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002).

Stocker et Bullock (1997) ont réalisé des travaux d'irradiation de la glycine avec une lampe à xénon qui émet notamment un rayonnement ultraviolet dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 240 nm. L'interaction du rayonnement ultraviolet avec la glycine entraîne alors sa photodestruction. Les auteurs conclurent que cette gamme de longueur d'onde a une influence majeure sur l'évolution de la matière organique à la surface de Mars.

Par conséquent il est très probable que la gamme de longueur d'onde comprise entre 250 et 400 nm ne soit pas la gamme « clé » pour l'évolution de la matière organique potentiellement présente à la surface de Mars. Bien que cette gamme semble pouvoir contribuer à l'évolution de la matière organique (Oro and Holzer, 1979; Gontareva, 2005), son influence reste mineure à la vue des données bibliographiques. Par conséquent, la lampe qui a été recherchée devait être capable de générer, entre autres, des photons dont la longueur est comprise entre 190 et 250 nm.

Après avoir inventorié les différentes lampes générant des rayonnements ultraviolets, proposées par les différents fournisseurs commerciaux, une seule lampe répond aux contraintes liées à l'environnement ultraviolet de la surface de Mars : une lampe à Xénon. Les quantités de photons générées dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 190 et 250 nm par une lampe à xénon sont comparables à celles qui atteignent la surface de Mars. Cependant, le flux énergétique de cette lampe est plus faible dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 250 et 400 nm comparativement au flux ultraviolet martien (Figure 6). La source d'irradiation sélectionnée est une lampe à arc xénon à haute pression de 150 Watts LOT-ORIEL (Figure 3), composée :

- d'une ampoule à xénon qui produit un flux total de 150 Watts. Lorsque cette ampoule est sous tension, elle génère du rayonnement électromagnétique, notamment ultraviolet. Le trajet optique entre l'ampoule et les échantillons est de 30 cm
- d'un premier miroir convexe derrière l'ampoule pour réfléchir un maximum de rayonnement. Ce miroir est en AlMgF₂. Ce matériau a la propriété de réfléchir la majeure partie du rayonnement ultraviolet pour des longueurs d'onde supérieures à 190 nm (Figure 4)
- d'un boîtier dans lequel sont logés l'ampoule et le premier miroir (Figure 3)
- d'un condenseur (lentille) pour focaliser le rayonnement électromagnétique. La lentille est composée de silice fondue, et a la propriété de transmettre la majeure partie du rayonnement ultraviolet pour des longueurs d'onde supérieures à 185 nm (Figure 8)
- d'un second miroir à 45° afin d'orienter verticalement le flux électromagnétique de la lampe. Ce miroir est également en AlMgF₂ (Figure 4).
- d'une alimentation électrique. L'alimentation fournit les 150 Watts au boîtier et à l'ampoule.

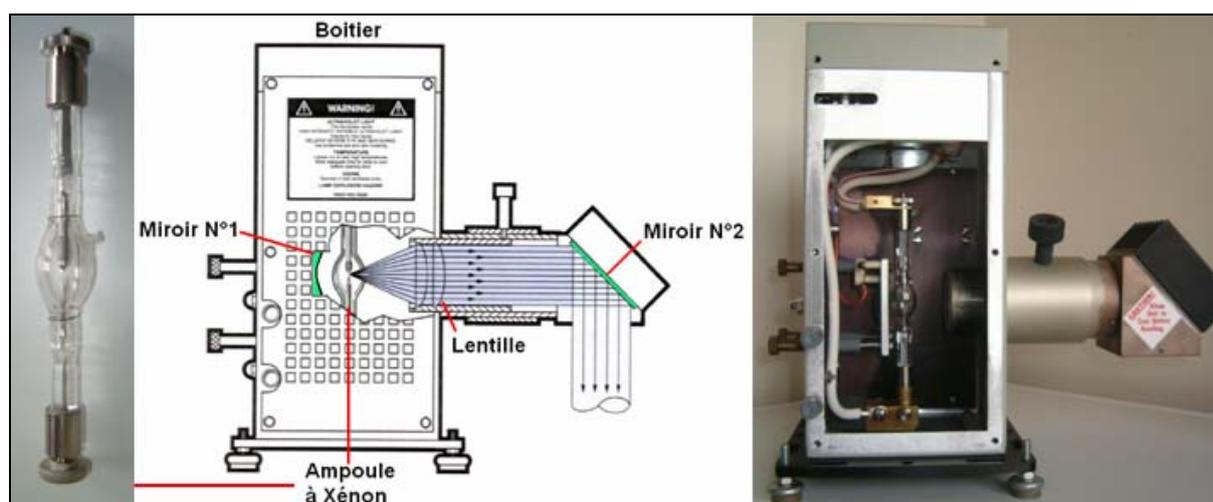


Figure 3 : Source d'irradiation constituée du boîtier, de l'ampoule à xénon, des deux miroirs et de la lentille. A gauche, un cliché de l'ampoule à Xénon, à droite, un cliché du boîtier ouvert.

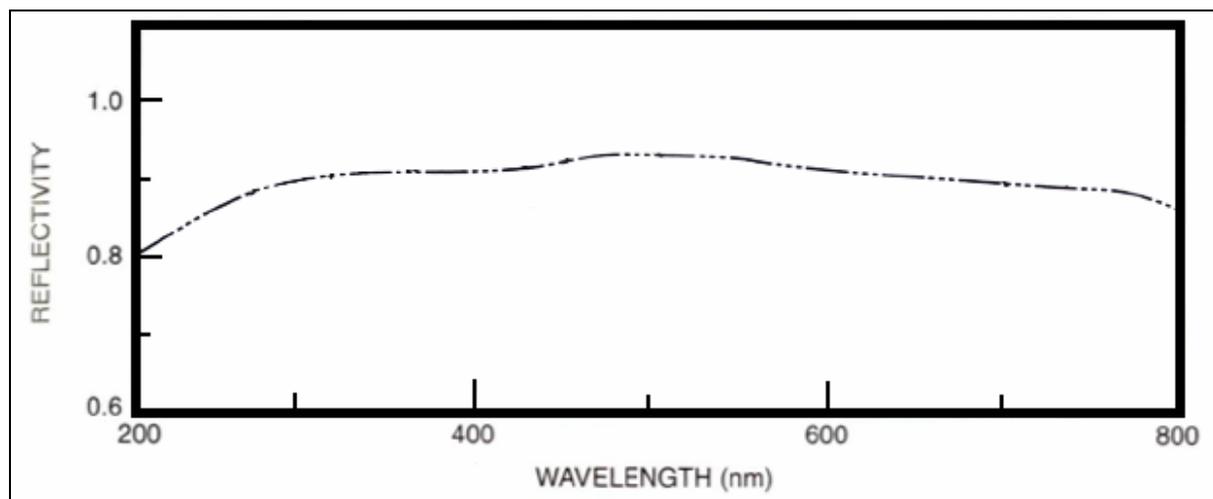


Figure 4 : Réflectance des miroirs en $AlMgF_2$ en fonction de la longueur d'onde. Une réflectance de 1,0 correspond à la transmission intégrale du rayonnement électromagnétique. Source : données constructeurs LOT-ORIEL.

Le spectre d'irradiance (ou du flux par longueur d'onde) de la source d'irradiation a été mesuré par le constructeur à partir de détecteurs multicanaux : un spectrographe MS257 et un monochromateur. La mesure a été effectuée sous un balayage d'air ambiant et les instruments étaient à 50 cm de la source d'irradiation, prenant en compte la transmittance de la lentille. Le spectre d'irradiance de la source d'irradiation a tout d'abord été mesuré dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 200 et 2400 nm (Figure 5). La précision de la mesure du spectre d'irradiance pour cette gamme de longueur d'onde est de $\pm 15\%$. Pour des longueurs d'onde inférieures à 200 nm, les instruments mis en œuvre n'étaient pas capables de détecter du rayonnement ultraviolet.

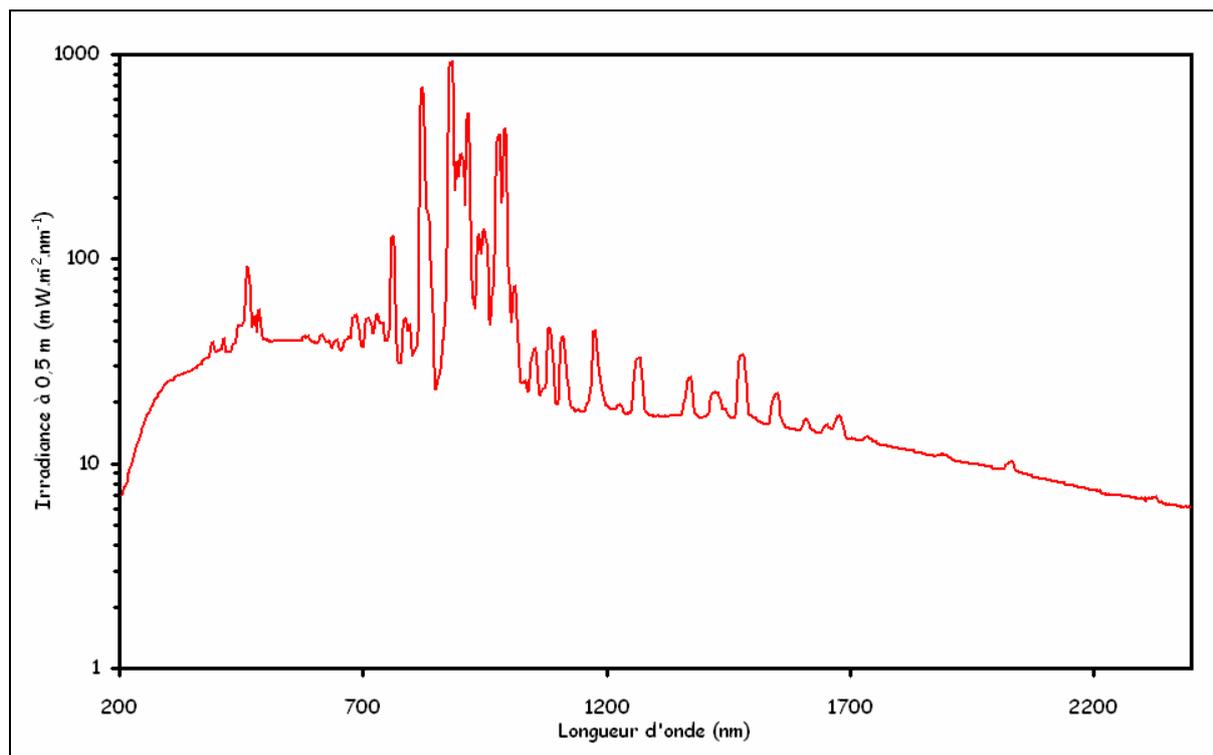


Figure 5 : Spectre d'irradiance exprimée en $mW/m^2/nm$, en fonction de la longueur d'onde (exprimée en nm) de la source d'irradiation utilisée dans la chambre MOMIE. Source : données constructeurs LOT-ORIEL.

Compte tenu que ce premier spectre est coupé à partir des longueurs d'ondes inférieures à 200 nm, d'autres mesures du spectre ultraviolet de la source d'irradiation ont été réalisées afin de le compléter. Pour cela monochromateur Jobin Yvon opérant dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 190 et 400 nm, a été employé (Shindo, 2002). Cet instrument ne fournit qu'un spectre d'irradiance relatif et permet de comparer l'émission énergétique de chaque longueur d'onde, les unes par rapport aux autres. Pour obtenir un spectre d'irradiance absolu dans la gamme de longueurs d'ondes ultraviolettes comprises entre 190 et 400 nm, les données des deux spectres dans la gamme de longueurs d'ondes communes (comprise entre 200 et 400 nm) doivent être couplées et les deux spectres d'irradiance doivent être superposés dans cette gamme. Le spectre d'irradiance absolu de la source d'irradiation est donc déterminé dans le domaine ultraviolet d'intérêt martien, entre 190 et 400 nm (Figure 6).

Lors de la mesure du second spectre d'irradiance relatif, les mêmes conditions opératoires ont été, dans un premier temps, reproduites, c'est-à-dire celles lors de la mesure du spectre d'irradiance absolu : la mesure a été effectuée sous un balayage d'air ambiant, la source d'irradiation était à une distance de 50 cm du monochromateur en tenant compte de la transmittance de la lentille. Puis dans un second temps, cette mesure a été répétée en tenant compte également de la

réflectance du second miroir à 45°, de la transmittance de la fenêtre qui scelle le réacteur, et de la distance entre les échantillons et la source d'irradiation dans la chambre MOMIE (30 cm). Le spectre d'irradiance de la source d'irradiation est obtenu au fond du réacteur et, le flux et le spectre du rayonnement électromagnétique qui va directement interagir avec les composés organiques cibles sont déterminés avec précision. Les spectres d'irradiance relatifs sont comparés puis la variation en énergie est déterminée. A partir de tous ces spectres, le spectre d'irradiance absolu de la source d'irradiation est obtenu, notamment dans le domaine ultraviolet d'intérêt martien (Figure 6).

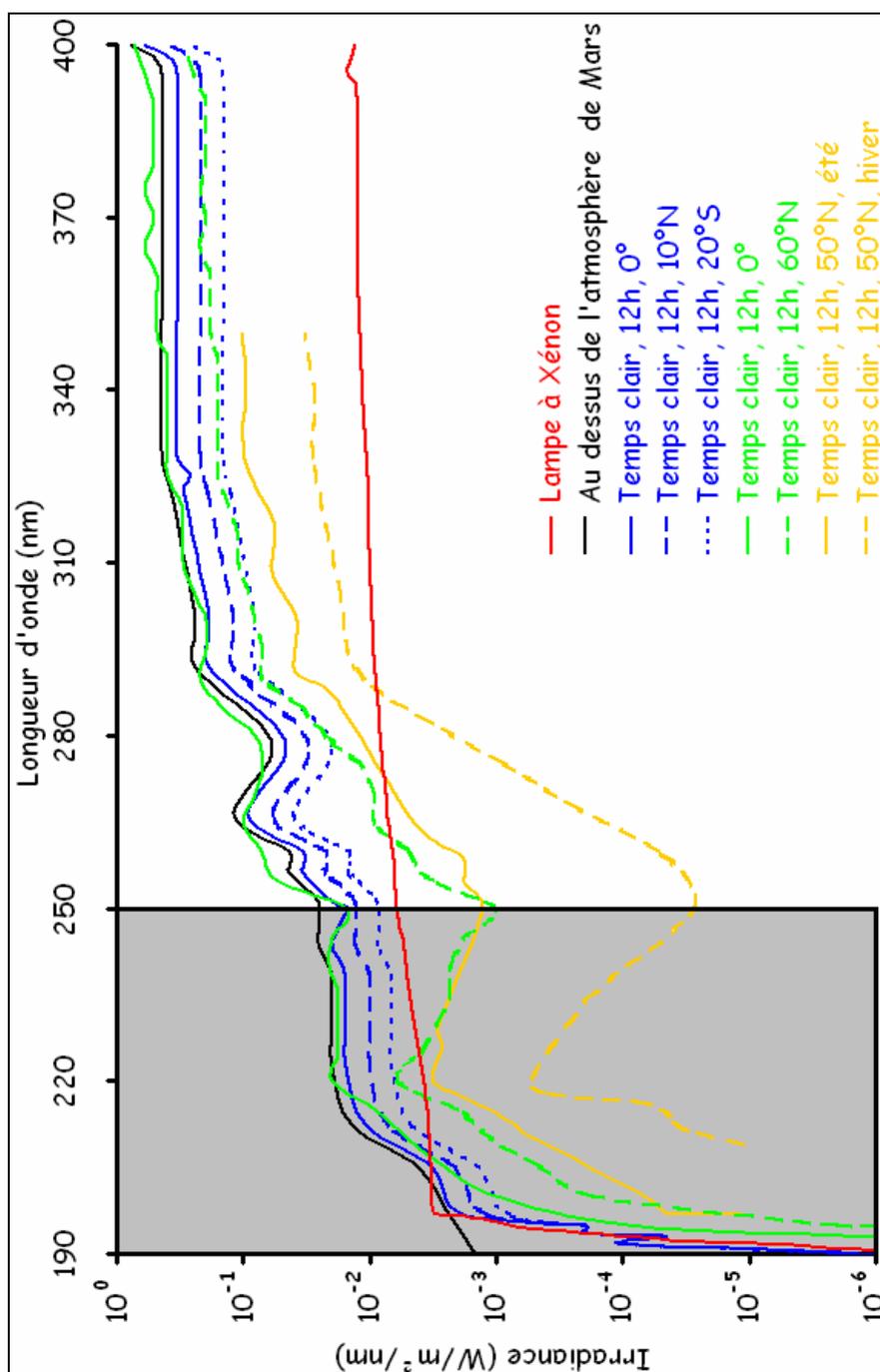


Figure 6 : Spectre d'irradiance (en $W/m^2/nm$) de la source d'irradiation à xénon au fond du réacteur de la chambre MOMIE (courbe rouge) en fonction de la longueur d'onde (en nm). Par comparaison avec les différents spectres solaires incidents à la surface de Mars, prédits par les modèles, il apparaît que le spectre d'irradiance de la lampe à xénon est comparable au spectre solaire incident moyen à la surface de Mars dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 190 et 250 nm (zone grise). Le spectre en noir correspond au spectre solaire en haut de l'atmosphère de Mars (Patel et al., 2002). Les autres spectres correspondent aux spectres solaires incidents à la surface de Mars par temps clair et lorsque le soleil est au zénith, à l'équateur (courbes pleines vertes et bleues), à 10° Nord (courbe bleue en pointillée), à 20° Sud (points bleus), à 50° Nord pendant l'été (courbe pleine orange), à 50° Nord pendant l'hiver (courbe en pointillée orange) et à 60° Nord (courbe en pointillée verte). Sources : (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002)

Le spectre d'irradiance de la lampe a ensuite été comparé avec les spectres solaires incidents simulés à la surface de Mars (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002). Le spectre d'irradiance de la lampe à xénon est comparable aux spectres fournis par les données bibliographiques dans une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 190 et 250 nm. Sur la Figure 6, les spectres solaires incidents rapportés sont simulés à la surface de Mars, par temps clair, lorsque le soleil est au zénith, pour des latitudes de 0° (équateur), 10° Nord, 20° Sud, 50° Nord en été et en hiver, et 60° Nord. Dans l'intervalle compris entre 190 et 250 nm, le spectre d'irradiance de la lampe à xénon correspondrait au spectre solaire incident à la surface de Mars pour les latitudes comprises entre 20° et 60°, lorsque le soleil est au zénith, par temps clair. Cependant, tous les spectres simulés correspondent, à leur latitude respective, à la limite supérieure la plus énergétique car ils sont simulés :

- lorsque le soleil est au zénith. Dans ce cas, le trajet optique entre le soleil et la surface de Mars est le plus court
- par temps clair. En effet lors d'épisodes de poussières, l'énergie incidente à la surface de Mars est plus faible car elle est en partie absorbée ou diffusée

Le flux ultraviolet, pour cette gamme de longueurs d'ondes, est de $0,23 \pm 0,03 \text{ W/m}^2$ pour la source d'irradiation et est, au maximum, de $0,09 \text{ W/m}^2$ pour Kuhn et Atreya (1979), de $0,66 \text{ W/m}^2$ pour Patel et al. (2002) et de $0,70 \text{ W/m}^2$ pour Cockell et al. (2000), soit une différence respective d'un facteur 0,4, 2,9 et 3,0. **Le spectre d'irradiance de la source d'irradiation est donc représentatif de l'environnement ultraviolet moyen qui règne à la surface de Mars dans le domaine de longueur d'onde compris entre 190 et 250 nm.** Par conséquent une heure d'irradiation par cette source dans cette gamme correspondrait environ à une heure d'exposition au spectre solaire incident à la surface de Mars dans le domaine ultraviolet.

Pour des longueurs d'ondes supérieures à 250 nm, le flux ultraviolet de la source d'irradiation est plus faible que le flux modélisé à la surface de Mars. Pour une gamme de longueurs d'ondes comprises entre 250 et 325 nm, le flux de la source est de $0,68 \pm 0,10 \text{ W/m}^2$ tandis qu'il est au maximum de $2,08 \text{ W/m}^2$ pour Kuhn et Atreya (1979) de $10,73 \text{ W/m}^2$ pour Patel et al. (2002) et de $13,06 \text{ W/m}^2$ pour Cockell et al. (2000), soit une différence respective d'un facteur 3,0, 15,7 et 19,2. Toutefois en se basant sur les données bibliographiques (Oro and Holzer, 1979; Gontareva, 2005), cette gamme de longueurs d'ondes est beaucoup moins

pertinente dans le cadre de l'étude de la photostabilité et l'évolution de la matière organique soumise à l'environnement ultraviolet qui règnerait à la surface de Mars.

Pour finir la source d'irradiation est située dans une enceinte hermétique (boite à gants) afin de l'isoler de l'atmosphère ambiante. Cette enceinte est purgée et remplie et maintenue en surpression avec du diazote (diazote de pureté : 99,995 %). Le volume de la boite à gants est d'environ 0,75 m³ et le volume de diazote injecté avant chaque irradiation est d'environ 2,5 m³, soit un facteur 3, ce qui est suffisant pour évacuer la quasi-totalité de l'atmosphère ambiante (la part de l'atmosphère ambiante résiduelle est inférieure à 1 % (Coll, 1997)).

L'étape de purge est très importante car la lampe à Xénon produit du rayonnement ultraviolet. Ce rayonnement interagit avec les molécules de l'atmosphère ambiante, notamment avec l'oxygène qui va former de l'ozone, un puissant oxydant qui va poser de nombreux problèmes notamment techniques :

- l'ozone a la propriété d'absorber le rayonnement ultraviolet. Par conséquent le spectre lumineux de la lampe à Xénon incident au fond du réacteur risque d'être en partie filtré, notamment dans la gamme de longueur d'onde pertinente pour cette étude
- les différents composants de l'expérience MOMIE (surtout les parties plastiques) peuvent subir des dégradations dues à l'oxydation par l'ozone
- l'ozone peut être responsable de troubles respiratoires.

2.2. Le réacteur

Le cœur de la chambre MOMIE se compose d'un réacteur en pyrex (Figure 7) spécialement conçu pour cette expérience. Ce réacteur est constitué de deux circuits et d'une entrée pour l'introduction des échantillons. Le premier circuit (circuit n°1) est connecté à un système de pompage qui permet de mettre l'intérieur du réacteur, et donc les échantillons, sous vide. Ce circuit est également utilisé pour permettre un retour à la pression atmosphérique au moyen d'une vanne lors de la récupération des échantillons. Le second circuit (circuit n°2), à la base du réacteur, est connecté à un système de refroidissement/chauffage qui permet de refroidir des échantillons par contact. Il est isolé du reste du réacteur.

Enfin le réacteur possède une ouverture sur le haut afin d'introduire des échantillons. Lors de la mise sous vide, le réacteur est fermé au moyen d'une fenêtre optique et d'un joint pneurop (LFK Vacuum) qui assure l'étanchéité.

Les échantillons sont disposés dans le creuset central d'un porte-échantillon, lui-même en pyrex. Ce creuset a un diamètre de 1 cm et les échantillons sont disposés en fine couche (épaisseur ≤ 1 mm).

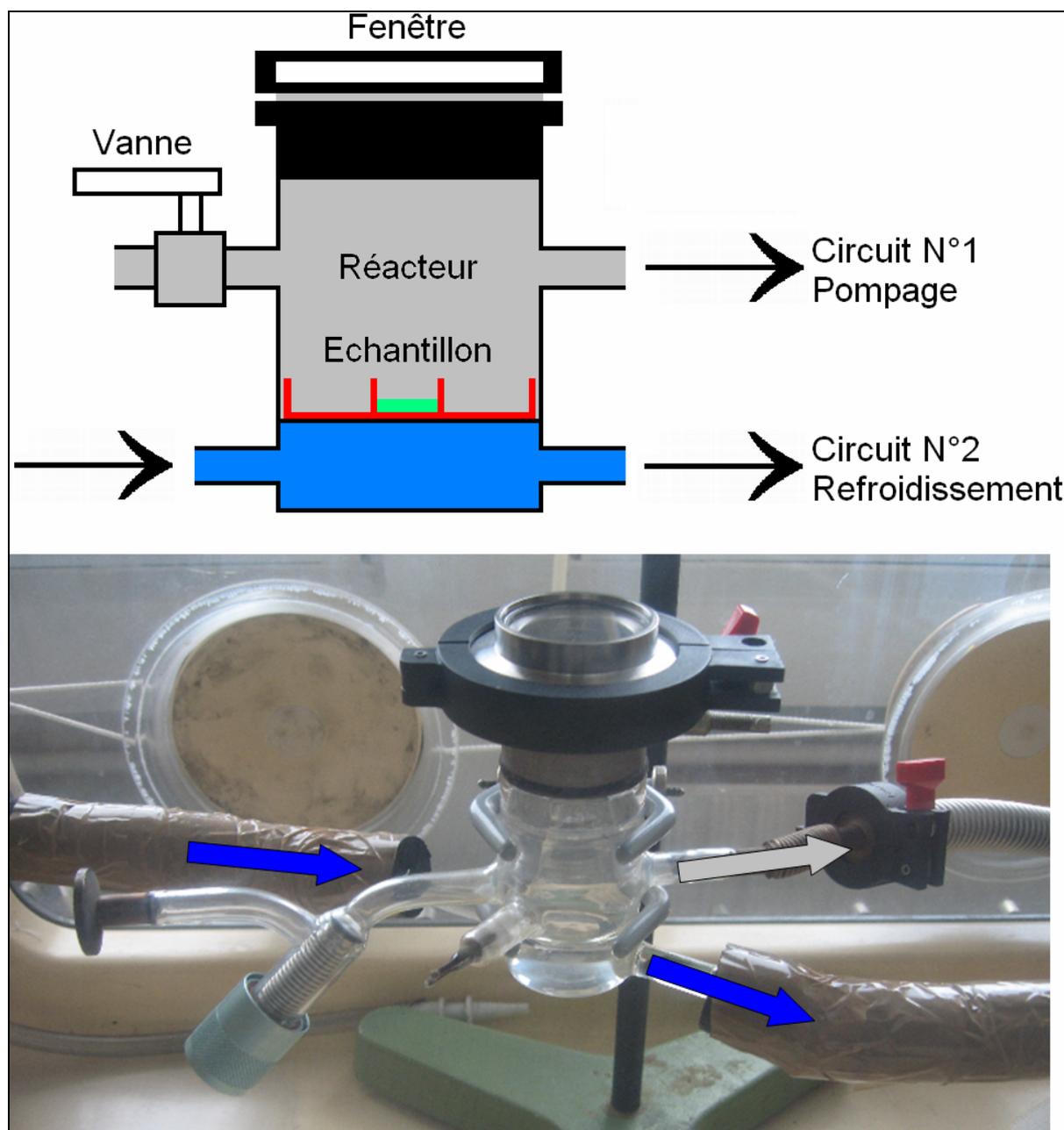


Figure 7 : En haut, schéma du réacteur de la chambre MOMIE. Il est constitué de deux circuits isolés l'un de l'autre. Le circuit n°1 (en gris) est relié à un groupe de pompage pour la mise sous vide du réacteur. Ce circuit est fermé par une fenêtre et une vanne qui permet un retour à la pression atmosphérique lors de la récupération des échantillons. Le circuit n°2 (en bleu) est connecté à un système de refroidissement. Les échantillons (en vert) sont déposés dans le creuset central d'un porte-échantillon (en rouge) en fine couche (≤ 1 mm). En bas, photo du réacteur, la flèche grise correspond au circuit n°1 et les flèches bleues correspondent au circuit n°2.

La fenêtre optique qui scelle le réacteur a été spécialement sélectionnée pour sa transparence au rayonnement ultraviolet (hublot DN50KF, Caburn Vacuum). Cette fenêtre est constituée de silice fondue (SiO_2). La silice fondue est un matériau polycristallin et isotrope sans aucune orientation cristalline. Ces propriétés optiques sont homogènes sur toute la surface de la fenêtre. La silice fondue est certifiée pour transmettre le rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 185 et 2000 nm à plus de 80 % (Figure 8). Pour des longueurs d'ondes inférieures à 185 nm, la transmission énergétique chute brutalement jusqu'à 0 %. Les autres avantages de la silice fondue sont une grande résistance à l'abrasion, idéale lors du nettoyage de la fenêtre, un faible coefficient d'expansion thermique et une grande résistance aux forces de compression.

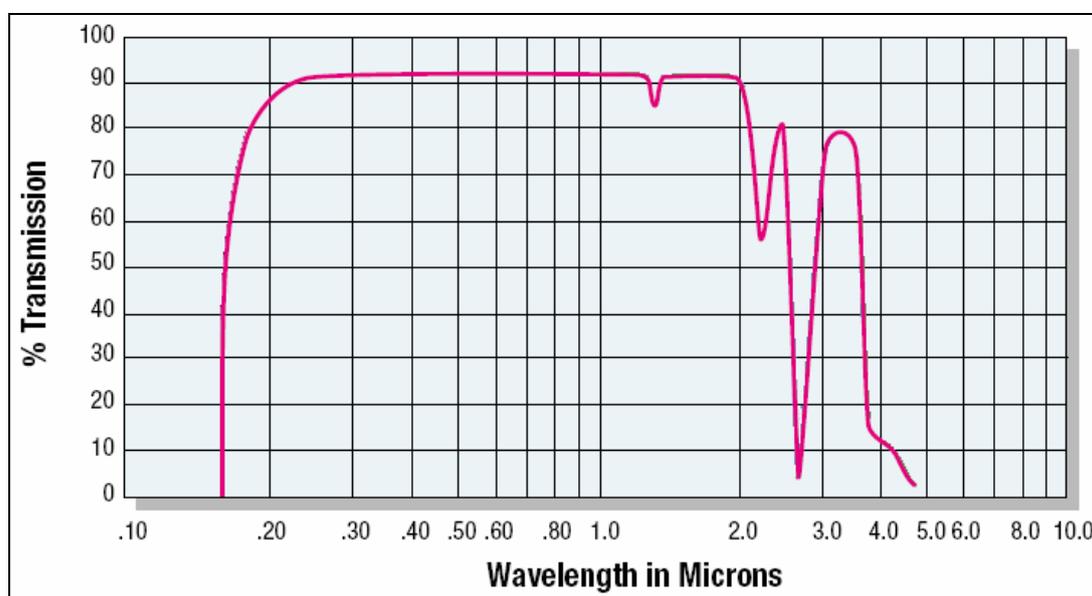


Figure 8 : Spectre de transmission du rayonnement électromagnétique de la fenêtre en silice fondue. La transmission énergétique est supérieure à 80 % dans la gamme de longueur d'ondes comprise entre 185 et 2000 nm. Dans le domaine ultraviolet, la transmission chute jusqu'à 0 % pour des longueurs d'ondes inférieures à 185 nm. Source : données constructeurs, Caburn Vacuum.

2.3. Le système de pompage

Les expériences d'irradiation ont été effectuées sous un vide primaire pour la raison principale que la présence d'une atmosphère analogue à l'atmosphère martienne (essentiellement composée de CO₂ et sans espèce oxydante) n'a aucune influence sur la cinétique de dégradation des composés organiques sous irradiation ultraviolette, d'après les études antérieures menées sur le sujet (Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2006). Il a également été postulé que la vapeur d'eau pourrait interagir avec le rayonnement ultraviolet pour former des radicaux OH. Ces radicaux pourraient influencer la photochimie du sol et de la dégradation de la matière organique, notamment sur Mars (Hunten, 1979). Toutefois dans l'expérience MOMIE, la présence éventuelle de vapeur d'eau dans le réacteur (malgré le pompage) et son influence sur la dégradation de la matière organique sont négligeables. En effet, les travaux de Ten Kate et al. 2006 indiquent que la présence d'une atmosphère de 10 mbars composée à 50 % de vapeur d'eau et à 50 % de CO₂, lors d'irradiations de composés organiques, n'a aucune influence sur leur dégradation. De plus la photodestruction de vapeur d'eau en radicaux OH existe pour un rayonnement de longueurs d'onde inférieures à 190 nm (Okabe, 1978).

Le circuit n°1 du réacteur est donc utilisé pour faire le vide à l'intérieur du réacteur avant les expériences d'irradiation des échantillons, et il permet également d'évacuer les gaz éventuellement produits lors des irradiations. Il est connecté à un système de pompage constitué d'une pompe primaire, d'un capteur de pression et d'une vanne. Le capteur de pression (HPS Division) possède une gamme de mesure comprise entre 10⁻³ et 100 mbars. Le capteur de pression est connecté en sortie du réacteur. Le groupe de pompage est une pompe primaire (TRIVAL E2) qui permet de maintenir une pression d'environ 10⁻² mbar en mode dynamique. La pompe est équipée d'un filtre à huile de pompe (Pfeiffer Vacuum D-35614) afin d'éviter la contamination des échantillons par l'huile de pompe. Entre la pompe et le réacteur, une seconde vanne permet d'isoler en mode statique l'ensemble constitué par le réacteur et le capteur de pression de la pompe primaire.

2.4. Le circuit de refroidissement

La température moyenne de la surface de Mars a également été reproduite car, en se basant sur les données bibliographiques, ce paramètre influence la cinétique de photodestruction de la matière organique (Oro and Holzer, 1979; Ten Kate et al., 2006). Par exemple, le temps de demi-vie de la glycine augmente d'un facteur 7 entre une irradiation à température ambiante et une irradiation à - 63 °C (Ten Kate et al., 2006). De plus, l'étude de l'évolution de la matière organique à la surface de Mars ne peut s'effectuer de manière adéquate sans un contrôle de la température : ce circuit de refroidissement permet de s'affranchir d'éventuels phénomènes de thermodésorption ou de thermodécomposition, qui peuvent entraîner des biais importants s'ils ne sont pas pris en compte.

Le circuit n°2 du réacteur correspond au circuit de refroidissement des échantillons. Ce circuit fermé est isolé de l'atmosphère ambiante. Il permet la circulation d'un fluide cryogénique par des tubes adaptés aux très basses températures, et qui limitent les échanges thermiques avec le milieu environnant. La circulation de ce fluide permet de réguler la température des échantillons. La température moyenne à la surface de Mars est de - 55 °C. Pour atteindre cette température, le fluide utilisé est de l'huile siliconée (polydimethylsiloxane) qui est adaptée pour descendre à cette température. L'huile est refroidie au moyen d'un cryothermostat (Kryomat LAUDA RUL 80) qui fonctionne sur la gamme de températures comprises entre - 80 °C et 100 °C. Le refroidissement de l'appareil s'effectue par une ventilation à air et un afficheur indique la température de l'huile siliconée. La température de l'air qui sert au refroidissement du cryothermostat est elle aussi contrôlée (environ 20 °C).

Les échantillons introduits dans le porte-échantillon sont donc refroidis par contact avec le fond du réacteur (Figure 7). Toutefois, plusieurs phénomènes thermiques peuvent perturber l'efficacité du refroidissement et la température des échantillons :

- des phénomènes d'échanges thermiques avec l'atmosphère ambiante et les tubes ont lieu lors du trajet du fluide cryogénique entre le cryothermostat et le réacteur
- lors d'une irradiation, la source d'irradiation génère également de la chaleur à l'intérieur de la chambre MOMIE qui pourrait chauffer le réacteur. Cette chaleur est toutefois absorbée par les parties froides du réacteur et l'air ambiant climatisé

- les composés organiques pourraient absorber le rayonnement électromagnétique généré par la source d'irradiation. Cette absorption d'énergie peut générer une augmentation de la température des échantillons

La température affichée sur le cryothermostat et la température des échantillons au fond du creuset central du porte-échantillon, ont été comparées lors d'une irradiation (Figure 9). La mesure de cette température a été effectuée à l'aide d'une sonde thermique. Les échantillons atteignent la température de -55 °C pour une température affichée de -75 °C .

Toutefois, la stabilisation de cette température sur des échelles de temps de plusieurs jours est complexe à mettre en oeuvre. En effet, le système cryogénique n'est pas parfaitement isolé de l'air ambiant. La vapeur d'eau de l'air qui pénètre dans le cryothermostat condense et obstrue progressivement l'entrée des tubes de refroidissement. Au fur et à mesure que les tubes se bouchent, le diamètre disponible pour la circulation de l'huile diminue, le débit diminue et donc l'efficacité du refroidissement diminue également. En règle générale, la circulation est bloquée au bout d'une semaine de refroidissement, ce qui fixe la durée maximale d'irradiation. Par conséquent, lors d'une irradiation d'une semaine complète, la température varie entre -72 et -75 °C , c'est-à-dire **un maintien des échantillons à une température de $-54 \pm 1\text{ °C}$, compatible avec la température moyenne à la surface de Mars.**

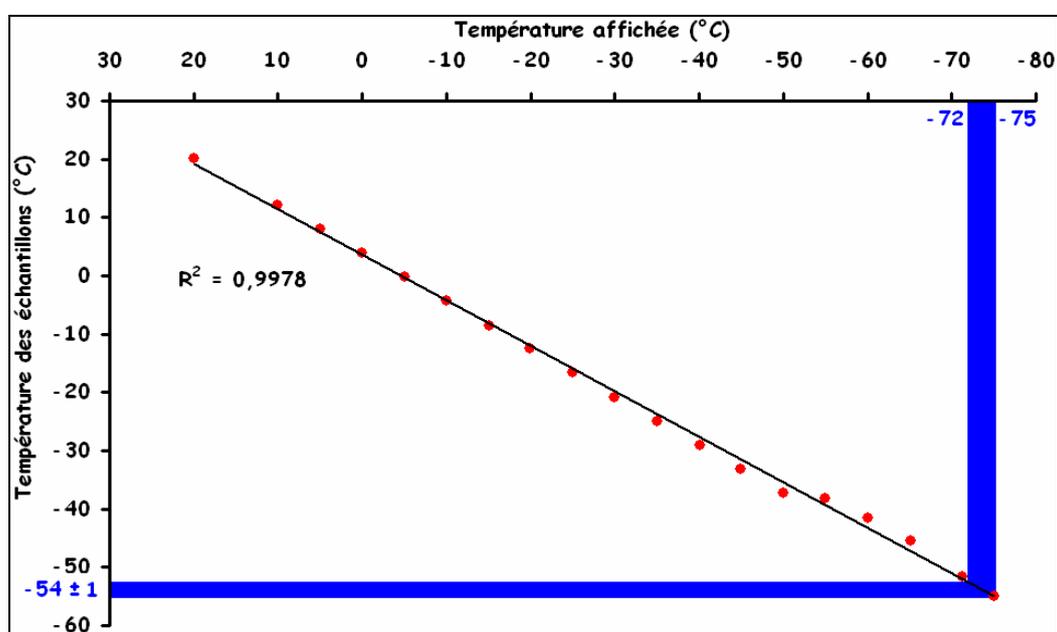


Figure 9 : Comparaison de la température affichée par le cryothermostat et la température des échantillons sous irradiation (en °C). Pour que la température des échantillons soit de -55 °C , la température affichée doit être de -75 °C . La température affichée du cryothermostat durant une irradiation varie entre -75 et -72 °C ce qui signifie que la température des échantillons est de $-54 \pm 1\text{ °C}$ (zone bleue). L'écart de températures est d'environ 20 °C .

3. Impact de l'irradiation UV sur la photostabilité de la matière organique

3.1. Protocole analytique

Le principal objectif était d'observer si les composés organiques d'intérêt exobiologique résistent ou ne résistent pas à l'environnement ultraviolet qui règne à la surface de Mars, lorsqu'ils y sont directement exposés. La première étape a été de se procurer les différentes molécules organiques ciblées (Tableau 2). Dans le cas du diploptène, des difficultés ont été rencontrées pour obtenir ce composé (ces composés sont proposés par très peu de fournisseurs et sont extrêmement onéreux). Ce composé a donc été synthétisé au laboratoire de pharmacochimie moléculaire et systèmes membranaires de l'université Paris 7 suite à une collaboration.

| Nom | Fournisseur | Pureté (%) |
|--------------------|--|------------|
| Glycine | Aldrich | 98 |
| Acide benzoïque | Fluka Chemika | ≥ 99,5 |
| Acide oxalique | Aldrich | 99 |
| Acétate d'ammonium | Aldrich | ≥ 99 |
| Acide phtalique | Aldrich | 99,5 |
| Acide mélitique | Aldrich | 99 |
| Diploptène | Laboratoire de pharmacochimie moléculaire et systèmes membranaires (Paris 7) | 95 |

Tableau 2 : Caractéristiques des composés organiques d'intérêt exobiologique

Afin de suivre l'évolution et la photostabilité des composés organiques, le choix a été fait de suivre la perte de masse de chacun des composés en comparant leurs masses déterminées avant et après une irradiation. Ici le protocole expérimental mis en place sera décrit pour déterminer cette résistance.

Pour chaque échantillon, trois étapes sont réalisées afin de suivre leur perte de masse. L'étape 1 consiste essentiellement à préparer un échantillon de molécule organique, et à relever sa masse initiale avant une irradiation. L'étape 2 vise à vérifier si la sublimation des composés organiques dans les conditions de l'expérience peut induire une perte de masse significative des échantillons. En effet, à la pression de l'expérience de 10^{-2} mbar, certains composés subliment de manière efficace. Par conséquent, la perte de masse engendrée par la sublimation peut induire un biais important dans la détermination de la perte de masse des échantillons qui pourrait être attribuable à la photodégradation. Après avoir estimé l'influence de la sublimation sur la perte de masse, une seconde série d'expériences est effectuée (Etape 3) qui vise à déterminer l'éventuelle perte de masse qui peut être attribuable à l'effet de l'irradiation sur le composé étudié. Voici le détail des ces 3 étapes :

Etape 1 :

- les composés organiques sont réduits en poudre dans un mortier en céramique préalablement nettoyé à l'acétone et à l'eau distillée
- le porte-échantillon, lui aussi nettoyé à l'acétone et à l'eau distillée, est pesé avec une microbalance (Mettler AE103) dont la précision est de $\pm 0,1$ mg
- chaque échantillon est introduit dans le creuset central du porte-échantillon. L'épaisseur de la couche est environ de 1 mm d'épaisseur.
- l'échantillon est à son tour pesé. La masse de l'échantillon est ainsi obtenue
- l'échantillon est introduit dans le réacteur de la chambre MOMIE qui a été préalablement refroidi à une température d'environ -54 °C
- le réacteur est scellé par la fenêtre et mis sous vide à une pression d'environ 10^{-2} mbar en mode dynamique

Etape 2 :

- lorsque le réacteur est mis sous vide, le suivi de la sublimation commence au temps $t = 0$ sec
- au bout d'un temps t , L'échantillon est sorti et pesé. La perte de masse par sublimation est alors déterminée par comparaison entre sa masse initiale (à $t=0$ sec) et sa masse finale (au temps t)

Etape 3 :

- la boîte à gants est purgée de l'atmosphère ambiante par injection d'un volume d'environ $2,5$ m³ de diazote. La purge dure environ 30 minutes
- une fois la purge terminée, la source d'irradiation est mise sous tension. La lampe s'allume et l'irradiation des échantillons démarre au temps $t = 0$ sec

- à un temps t , l'irradiation est stoppée. L'échantillon est sorti et pesé. Sa perte de masse est alors déterminée par comparaison entre sa masse initiale (à $t = 0$ sec) et sa masse finale (au temps t)
- la fraction solide restante est conservée pour des analyses ultérieures (voir p. 330)

Pour chaque test de sublimation et d'irradiation de chaque composé, la même masse d'échantillon est utilisée, correspondant à une fine couche d'environ 1 mm d'épaisseur.

3.2. Photostabilité de la glycine

Précédemment il a été énoncé que la première molécule sélectionnée serait la glycine. Cet acide aminé ayant été étudié à plusieurs reprises, il servira de matériau de référence afin d'évaluer les résultats de cette étude dans le cadre des données bibliographiques disponibles. Dans le but de comparer aisément les résultats qui seront obtenus au cours de ces travaux, la perte de masse de chaque échantillon sera présentée en fonction du temps d'irradiation et leur temps de demi-vie en sera déduit. La masse initiale de glycine est de $28,5 \pm 2,0$ mg.

La perte de masse d'un échantillon lors d'une irradiation à un temps t est donc fonction de deux facteurs : la perte de masse liée aux éventuels phénomènes de sublimation, et la perte de masse liée à la photodestruction. Cette dernière est la seule donnée qui sera exploitée dans le cadre de la photostabilité de la matière organique. Ces phénomènes se traduisent par l'équation (1) :

$$R_t = R_{s_t} + R_{i_t} \quad (1)$$

Avec R , la perte de masse totale d'un échantillon lors d'une irradiation, R_s , la perte de masse liée aux phénomènes de sublimation et R_i , la perte de masse liée à la photodestruction, en fonction du temps t . La valeur de R_i , la seule pertinente, est obtenue selon l'équation (2) :

$$R_{i_t} = R_t - R_{s_t} \quad (2)$$

Chaque perte de masse R , correspond au rapport de la différence entre la masse d'un échantillon au bout d'un temps t (M_t) et de sa masse initiale (M_0), normalisée à sa masse initiale. Ces rapports sont exprimés en pourcentage. Les

rapports R expriment une perte de masse et seront notés négativement par convention. Ces rapports R sont déduits de l'équation (3) :

$$R_t = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} \quad (3)$$

Dans le cas de la perte de masse par sublimation cette, équation prend la forme de :

$$Rs_t = \frac{(Ms_t - M_0)}{M_0} \quad (4)$$

avec Ms_t , la masse de l'échantillon restant après d'éventuels phénomènes de sublimation au bout d'un temps t. Lors d'une irradiation, le temps t correspond au temps d'irradiation.

Pour la glycine, douze irradiations ont été réalisées. Les pertes de masse de la glycine sont présentées dans le Tableau 3.

| Temps (heures) | R (%) | Rs (%) | Ri (%) | ± (%) |
|----------------|--------|--------|--------|-------|
| 6,13 | -0,72 | 0,00 | -0,72 | 1,45 |
| 19,53 | -2,47 | 0,00 | -2,47 | 1,41 |
| 22,70 | -2,58 | 0,00 | -2,58 | 1,47 |
| 24,00 | -2,99 | 0,00 | -2,99 | 1,32 |
| 47,13 | -8,50 | 0,00 | -8,50 | 1,26 |
| 48,00 | -8,25 | 0,00 | -8,25 | 1,27 |
| 64,00 | -8,84 | 0,00 | -8,84 | 1,31 |
| 66,62 | -9,93 | 0,00 | -9,93 | 1,41 |
| 71,37 | -8,63 | 0,00 | -8,63 | 1,39 |
| 70,13 | -10,10 | 0,00 | -10,10 | 1,29 |
| 95,72 | -14,95 | 0,00 | -14,95 | 1,24 |
| 118,50 | -16,61 | 0,00 | -16,61 | 1,31 |

Tableau 3 : Pertes de masse de la glycine R (en %), liées aux phénomènes de sublimation (Rs) et liées à la photodestruction (Ri, en rouge) en fonction du temps (en heures). Lors des irradiations, le temps correspond au temps d'irradiation. La masse initiale pour chaque test est de $28,5 \pm 2,0$ mg.

Pour déterminer la perte de masse de l'échantillon liée à sa photodestruction (Ri) à chaque temps t à partir de l'équation (2), les données de la perte de masse par sublimation (Rs) sont exploitées en premier. Expérimentalement, cette perte de masse est linéaire. Par conséquent son équation peut être déduite. A partir de cette équation, la perte de masse théorique par sublimation pour chaque temps t d'irradiation est calculée. La perte de masse par photodestruction est déduite (Ri) après avoir été corrigée à chaque temps t de la perte de masse par sublimation (Rs).

La glycine ne sublime pas sous une pression de 10^{-2} mbar, dans la gamme de temps que dure les tests. Par conséquent les pertes de masse lors des irradiations sont dues uniquement à la photodestruction de la glycine. A partir de l'évolution de R_i en fonction du temps d'irradiation, le temps de demi-vie de la glycine, dans un environnement reproduisant le spectre solaire incident ultraviolet et la température moyenne à la surface de Mars est extrait (Figure 10).

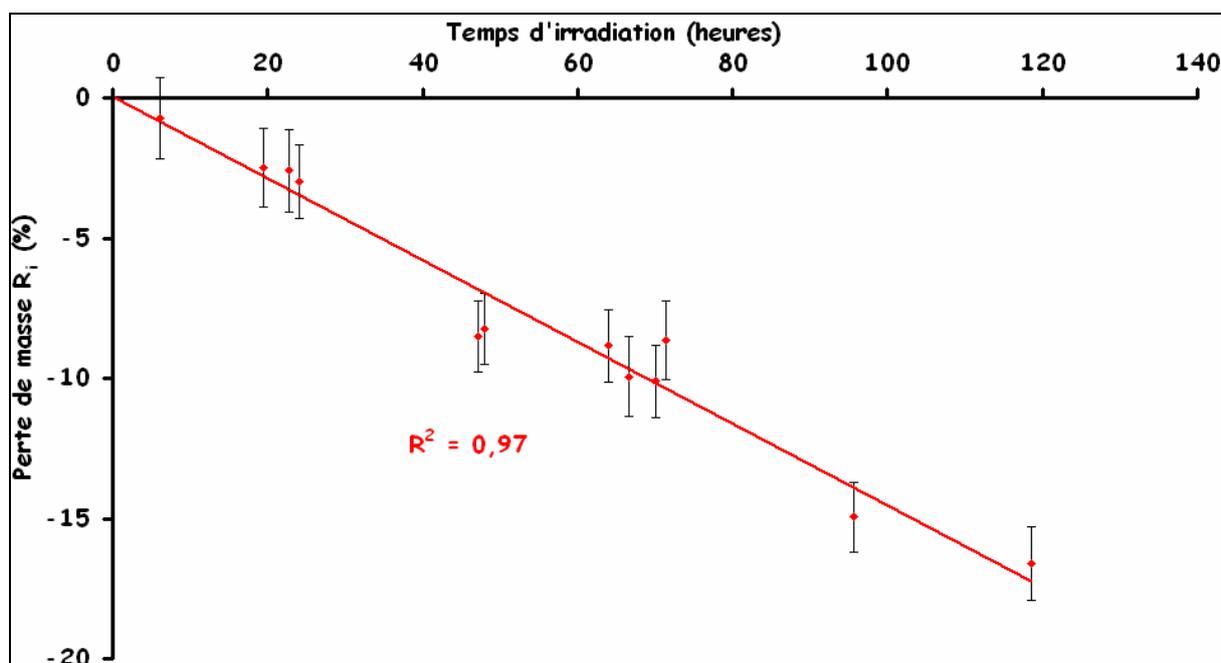


Figure 10 : Perte de masse de la glycine (en %) en fonction du temps (en heures). La courbe rouge représente la perte de masse R_i de la glycine liée à sa photodestruction. Le temps de demi-vie de la glycine dans un environnement reproduisant le spectre solaire incident ultraviolet moyen à la surface de Mars et la température moyenne, est de 343 ± 150 heures

Le temps de demi-vie de la glycine est donc déduit à partir de la droite représentant l'évolution de sa perte de masse en fonction du temps d'irradiation. Ce temps de demi-vie correspond à la perte de la moitié de la masse de l'échantillon par photodestruction lors d'une irradiation, et sa valeur calculée est de 343 ± 150 heures. L'incertitude pour chaque point expérimental a pour origine principale l'erreur faite sur la mesure de la masse de l'échantillon au moyen de la microbalance, avant et après une irradiation. Au premier abord, la glycine ne résiste pas si elle est directement exposée à un rayonnement ultraviolet comparable à celui de la surface de Mars. Ce résultat est en accord avec les données bibliographiques (Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2005; Ten Kate et al., 2006). Toutefois à la vue de ce résultat, deux problèmes se posent :

- le temps de demi-vie de la glycine a été déduit à partir de la droite de corrélation linéaire de sa perte de masse, alors que la perte maximale de la glycine ne dépasse pas 17 % pour un temps d'irradiation d'environ 120 heures
- la photodestruction d'un composé organique s'exprime généralement sous la forme d'une décroissance exponentielle tandis que la droite de corrélation linéaire obtenue, indique une photodestruction linéaire d'ordre 0 ce qui pourrait indiquer une erreur dans les mesures

En effet, lorsque des molécules A interagissent en même temps avec un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$, selon l'équation (5) :



avec h la constante de Planck et ν la fréquence d'un photon. La photolyse de N molécules A s'exprime alors selon l'équation (6) :

$$\frac{dN}{dt} = -J \cdot N \quad (6)$$

avec J la constante de photolyse et t le temps que dure l'interaction des N molécules A avec le rayonnement électromagnétique. Cette équation exprime la variation de la quantité d'une molécule soumise à un phénomène de photolyse destructeur en fonction du temps, c'est-à-dire le taux de photodestruction des molécules A. J s'exprime selon l'équation (7) sous forme d'intégrale :

$$J = \int_{\lambda} \sigma_{\lambda} \cdot I_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (7)$$

avec σ_{λ} la section efficace d'absorption de la molécule pour un photon de longueur d'onde λ , I_{λ} le flux de photons de longueur d'onde λ (ici le flux ultraviolet) et Φ_{λ} le rendement quantique de la molécule en fonction de la longueur d'onde λ , c'est-à-dire le rapport entre le nombre de molécules A dissociées par interaction avec un photon de longueur d'onde λ et le nombre de molécules A qui ont absorbé un photon de longueur d'onde λ . La section efficace traduit la propriété d'une molécule à absorber ou non du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ et est également dépendante de la température car elle change la structure vibrationnelle de la molécule. Dans le cas de la glycine, la section efficace d'absorption dans le domaine ultraviolet est maximale pour une gamme de longueur d'onde comprise

entre 200 et 240 nm alors qu'elle diminue pour des longueurs d'onde supérieures à 240 nm (Figure 11).

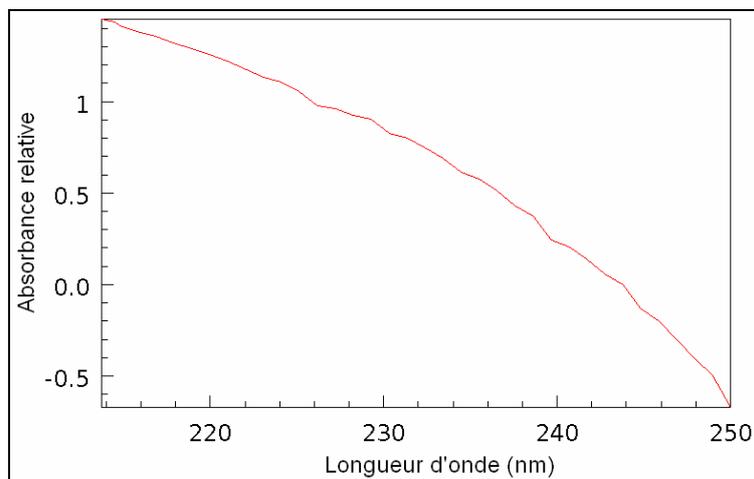


Figure 11 : Spectre d'absorption ultraviolet relatif de la glycine en fonction de la longueur d'onde (en nm). La glycine absorbe le rayonnement électromagnétique ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à 250 nm. Source : NIST Chemistry WebBook

La forme intégrée de l'équation (6) donne l'équation (8) :

$$N_t = N_0 \cdot e^{-J \cdot t} \quad (8)$$

avec N_0 le nombre de molécules A au temps $t = 0$ sec, N_t le nombre de molécules A au temps t , et t le temps que dure l'interaction des molécules A avec le rayonnement électromagnétique. L'équation obtenue est sous la forme d'une décroissance exponentielle, exprimant une photodestruction exponentielle d'une molécule A en fonction du temps de photolyse.

A partir de la corrélation linéaire obtenue (Figure 10), il apparaît évident que toutes les molécules de glycine de l'échantillon n'interagissent pas en même temps avec le rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation. En effet, l'épaisseur de la couche n'est pas favorable à une irradiation homogène de toutes les molécules de glycine. Seule la surface doit interagir avec le rayonnement ultraviolet. Le cas de figure suivant est donc celui d'une molécule A en large excès. L'équation (6) prend alors une nouvelle forme et s'exprime selon l'équation (9) :

$$\frac{dN}{dt} = C \quad (9)$$

avec C une constante. Par conséquent la forme intégrée de cette équation donne une corrélation linéaire dans laquelle le nombre N de molécules A qui sont détruites par photolyse est une fonction linéaire du temps d'irradiation et s'exprime selon l'équation (10) :

$$N_t = C.t + K \quad (10)$$

avec K une constante d'intégration. L'équation (10) est donc de la forme $y = a \cdot x + b$, ce qui correspond au résultat obtenu lors des différents tests d'irradiation de la glycine (Figure 10).

Compte tenu que le dépôt correspond à un excès de glycine et que par conséquent toutes les molécules de glycine présentes dans l'échantillon n'interagissent pas en même temps avec le rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation, le temps de demi-vie de la glycine a été préférentiellement exprimé selon un intervalle comprenant les valeurs de photodestruction supérieures et inférieures. Le temps de demi-vie de la glycine a donc été calculé pour chaque test d'irradiation et **le temps de demi-vie est compris entre 241 et 493 heures** (Figure 12).

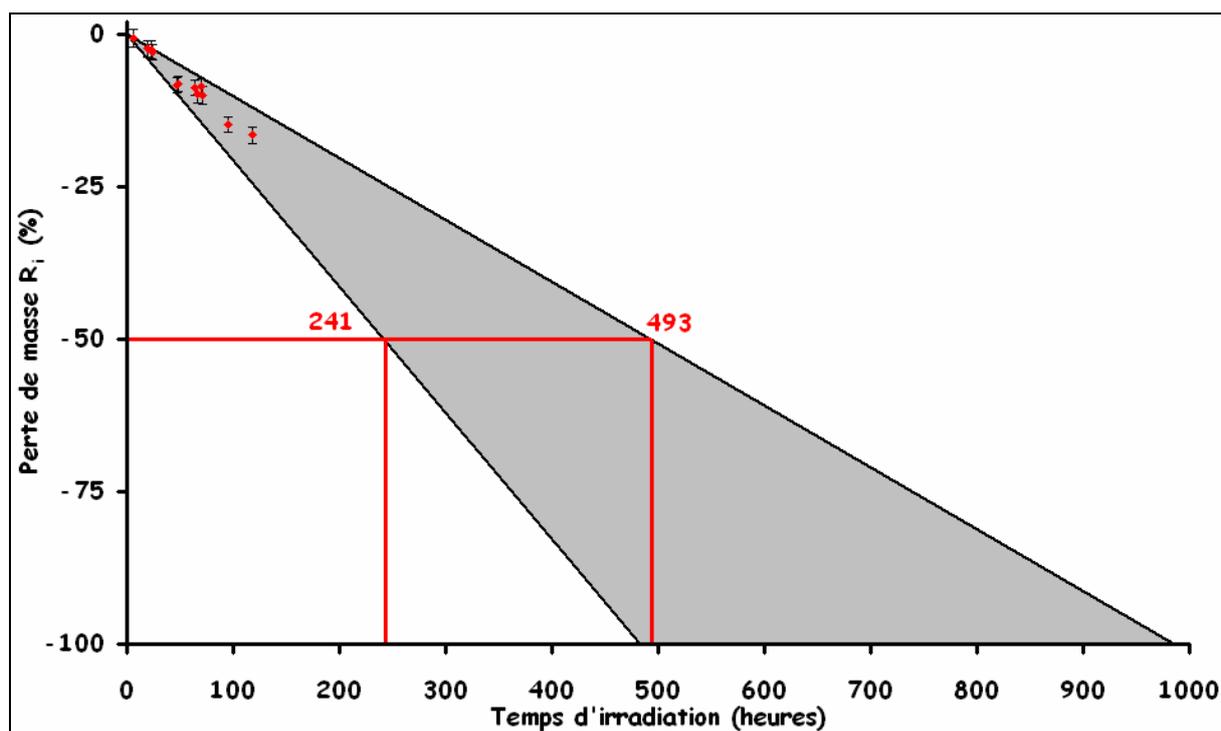


Figure 12 : Détermination du temps de demi-vie de la glycine, compris entre 241 et 493 heures

La finalité de cette étude est donc la comparaison de ce résultat avec les données de la bibliographie. Différentes études équivalentes furent menées (Oro and Holzer, 1979; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2005; Ten Kate et al., 2006). Ces données ont donc été regroupées dans le Tableau 4 et exploitées afin de valider cette étude.

| | Demi-vie (heures) | Température (°C) | UV (190-250) (W/m ² /nm) | UV (250-325) (W/m ² /nm) | Pression (mbar) |
|--------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Oro et Holzer, 1979 | ∞ | 25 | 0 | 2,08 | 1,3 x 10 ⁻³ |
| Stocker et Bullock, 1997 | 33 ± 25 * | Ambiant | 3,12 ± 2,38 | 20,25 | 100 |
| ten Kate et al, 2005 | 22 ± 5 ** | Ambiant | 0,30 ± 0,04 | 0,10 ± 0,01 | 4 x 10 ⁻⁶ |
| ten Kate et al, 2006 | 36 ± 22 ** | 21 | 0,75 ± 0,09 | 0,25 ± 0,03 | 1 x 10 ⁻⁷ |
| ten Kate et al, 2006 | 36 ± 17 ** | 21 | 0,75 ± 0,09 | 0,25 ± 0,03 | 7 |
| ten Kate et al, 2006 | 250 ± 2083 ** | - 63 | 0,75 ± 0,09 | 0,25 ± 0,03 | 1 x 10 ⁻⁷ |
| Cette étude | 241 - 493 | - 54 ± 1 | 0,23 ± 0,03 | 0,68 ± 0,10 | 1 x 10⁻² |
| Surface de Mars | - | - 55 | 0,09 - 0,70 | 2,08 - 13,06 | 6 - 7 |

* présence d'un analogue de sol martien (Palagonite, Mauna Kea, Hawaï)
 ** calculé à partir des données expérimentales et du flux ultraviolet à la surface de Mars (Patel et al., 2002)

Tableau 4 : Temps de demi-vies expérimentaux de la glycine selon la température, le flux ultraviolet et la pression. La dernière ligne (en rouge) correspond aux conditions environnementales estimées de la surface de Mars. Les données en rouge correspondent aux valeurs de la surface de Mars. Sources : (Oro and Holzer, 1979; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2005; Ten Kate et al., 2006)

A la vue de ces résultats, l'expérience MOMIE est la seule à reproduire deux paramètres importants de la surface de Mars : le flux ultraviolet moyen dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 190 et 250 nm et la température moyenne. En comparant les conditions expérimentales reproduites dans le cadre de

ces travaux avec celles de la bibliographie, une seule expérience s'est approchée, de façon comparable à l'expérience MOMIE, des conditions environnementales actuelles de la surface de Mars. Il s'agit de l'expérience menée par Ten Kate et al. (2006), dans laquelle la température moyenne est fixée à - 63 °C. Cependant les auteurs de cette étude considèrent le flux ultraviolet de leur source à irradiation (lampe à deutérium) inadapté dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 190 et 325 nm, et en déduisent que le temps de demi-vie de la glycine, qui correspondrait à la cinétique de photodestruction la plus rapide, serait de 250 ± 2083 heures. Toutefois la barre d'erreur de ce résultat est largement supérieure au résultat lui-même, ce qui pose le problème de la confiance qui peut être accordée à cette valeur.

Stocker et Bullock (1997) ont déterminé un temps de demi-vie de la glycine, sans aucun contrôle de température, de 33 ± 25 heures. De plus le flux de leur source d'irradiation, dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 190 et 250 nm, est supérieur d'un facteur 13,6 par rapport au flux de la source d'irradiation dans la même gamme de longueurs d'ondes. Par conséquent les molécules de glycine reçoivent 13,6 fois plus d'énergie à chaque instant t pour chaque longueur d'onde. A partir de ces données une valeur du temps de demi-vie de la glycine est estimée à 447 ± 346 heures.

Le temps de demi-vie obtenu dans le cadre de cette étude, est compris entre 241 et 493 heures. Cette valeur du temps de demi-vie, qui correspond à la cinétique de photodestruction la plus rapide, est équivalente à la valeur déterminée par Ten Kate et al. (2006) (250 et 241 heures). Cette valeur est d'autant plus intéressante qu'elle est obtenue directement à partir des données expérimentales de cette étude. De plus, en se basant sur les données de Stocker et Bullock, (1997), le temps de demi-vie estimé de cette même molécule est de 447 ± 346 heures. Cette valeur est incluse dans l'intervalle de temps de demi-vie de cette étude. Par conséquent la comparaison de ces différentes valeurs permet d'avoir une confiance satisfaisante dans les résultats qui seront obtenus par la suite avec les composés organiques d'intérêt exobiologique sélectionnés. En se basant sur les données bibliographiques, **l'expérience MOMIE est donc adaptée pour l'étude de la photostabilité des composés organiques soumis à l'environnement ultraviolet moyen régnant à la surface de Mars.**

3.3. Photostabilité des acides carboxyliques

Après la validation de l'expérience MOMIE par rapport aux données bibliographiques, la seconde étape de l'étude de la photostabilité de la matière organique s'est donc focalisée sur des composés organiques résistants aux phénomènes d'oxydation tels que les acides carboxyliques et les hopanoïdes.

3.3.1. L'acide benzoïque

La première molécule organique d'intérêt exobiologique étudiée, a été l'acide benzoïque. Les données bibliographiques de son spectre d'absorption (Figure 13) dans le domaine ultraviolet fournissent une première indication sur les possibilités d'interaction entre cette molécule et le rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation. L'acide benzoïque est une molécule qui absorbe le rayonnement électromagnétique ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à 290 nm, avec un pic maximal d'absorption autour de 220 nm.

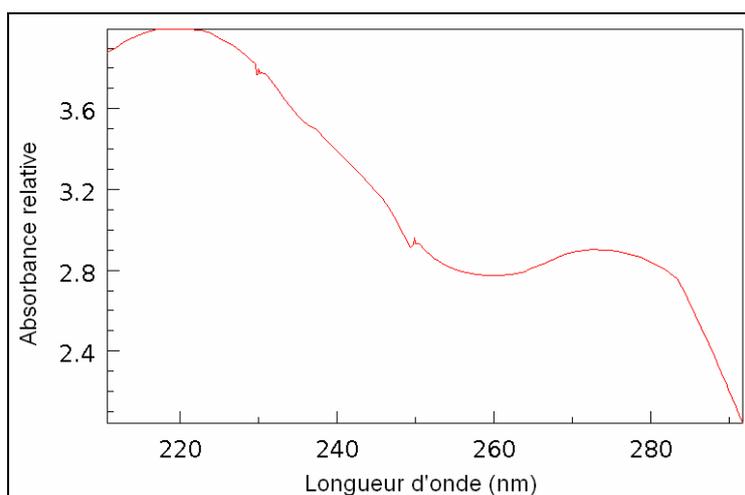


Figure 13 : Spectre d'absorption ultraviolet relatif de l'acide benzoïque en fonction de la longueur d'onde (en nm). L'acide benzoïque absorbe le rayonnement électromagnétique ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à 290 nm avec une absorption maximale autour de 220 nm. Source : NIST Chemistry WebBook

Le protocole expérimental suivi a été identique à celui appliqué à la glycine. La masse initiale d'acide benzoïque introduite dans le porte-échantillon est de $38,2 \pm 1,4$ mg. 15 tests d'irradiation ont été effectués. Les pertes de masse de l'acide benzoïque sont présentées dans le Tableau 5.

| Temps (heures) | R (%) | Rs (%) | Ri (%) | ± (%) |
|----------------|---------|--------|---------|-------|
| 0,50 | -37,08 | -1,76 | -35,32 | 0,86 |
| 0,58 | -36,29 | -1,79 | -34,50 | 0,88 |
| 0,58 | -43,04 | -1,79 | -41,25 | 0,83 |
| 0,66 | -43,67 | -1,83 | -41,84 | 0,66 |
| 0,75 | -53,21 | -1,87 | -51,34 | 0,76 |
| 0,83 | -60,07 | -1,91 | -58,16 | 0,61 |
| 0,92 | -55,26 | -1,95 | -53,31 | 0,82 |
| 0,92 | -57,64 | -1,95 | -55,69 | 0,77 |
| 0,92 | -56,62 | -1,95 | -54,67 | 0,75 |
| 1,00 | -75,31 | -1,98 | -73,33 | 0,58 |
| 1,00 | -75,84 | -1,98 | -73,86 | 0,59 |
| 1,25 | -78,54 | -2,10 | -76,44 | 0,62 |
| 2,50 | -100,00 | -2,67 | -100,00 | 0,00 |
| 3,00 | -100,00 | -2,90 | -100,00 | 0,00 |
| 16,00 | -100,00 | -8,82 | -100,00 | 0,00 |

Tableau 5 : Pertes de masse de l'acide benzoïque R (en %), liées aux phénomènes de sublimation Rs et liées à la photodestruction Ri (en rouge) en fonction du temps (en heures). Lors des irradiations, le temps correspond au temps d'irradiation. La masse initiale pour chaque test est de $38,2 \pm 1,4$ mg.

L'acide benzoïque, contrairement à la glycine, est une molécule qui sublime sous une pression de 10^{-2} mbar dans la gamme de temps de ces tests. Expérimentalement, la sublimation de l'acide benzoïque (et donc sa perte de masse) suit une corrélation linéaire en fonction du temps. Par conséquent cet effet doit être pris en compte et il doit être soustrait à chaque temps t lors d'une irradiation. Afin de déterminer l'influence du rayonnement ultraviolet sur l'acide benzoïque, sa perte de masse a également été représentée en fonction du temps d'irradiation (Figure 14).

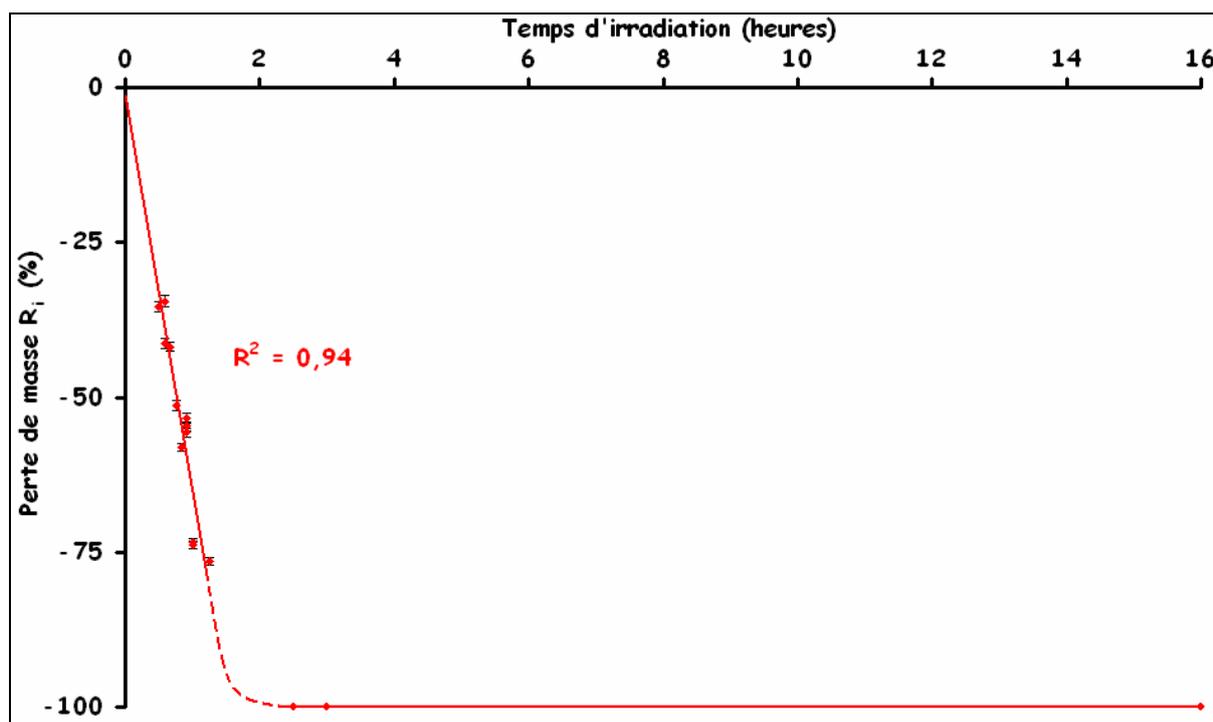


Figure 14 : Perte de masse de l'acide benzoïque (en %) en fonction du temps (en heures). La courbe rouge représente la perte de masse R_i de l'acide benzoïque liée à sa photodestruction. Le temps de demi-vie de l'acide benzoïque dans un environnement reproduisant le spectre solaire incident ultraviolet moyen à la surface de Mars et la température moyenne, est de $0,76 \pm 0,11$ heure

L'interaction de l'acide benzoïque avec le rayonnement ultraviolet entraîne sa photodestruction. A partir de la droite de la perte de masse de l'acide benzoïque en fonction du temps d'irradiation, le temps de demi-vie estimé est de $0,76 \pm 0,11$ heure. Afin de confirmer la valeur de ce temps de demi-vie, des irradiations sur des durées dépassant le temps de vie de l'acide benzoïque ont été effectuées (2,5 puis 3 et 16 heures). Ce temps de demi-vie est estimé à environ 1,5 heure. A chaque fois que la perte de masse est totale. Par conséquent l'acide benzoïque semble être très rapidement détruit lorsque cette molécule est directement exposée à l'environnement ultraviolet de la surface de Mars.

Compte tenu des conditions initiales « d'excès » du composé, une corrélation linéaire est obtenue tout comme la glycine. Par conséquent le temps de demi-vie de l'acide benzoïque a été exprimé selon un intervalle comprenant la cinétique de photodestruction la plus rapide et la cinétique de photodestruction la plus lente. **Le un temps de demi-vie** de l'acide benzoïque obtenu est compris **entre 0,67 et 0,88 heure**.

3.3.2. L'acide oxalique

Tout comme l'acide benzoïque, l'acide oxalique est une molécule qui absorbe le rayonnement électromagnétique ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à 290 nm avec un pic maximal d'absorption autour de 220 nm (Figure 15). Bien qu'il s'agisse de deux molécules différentes, il est tout à fait envisageable que l'interaction de l'acide oxalique avec le rayonnement ultraviolet soit similaire à celle de l'acide benzoïque.

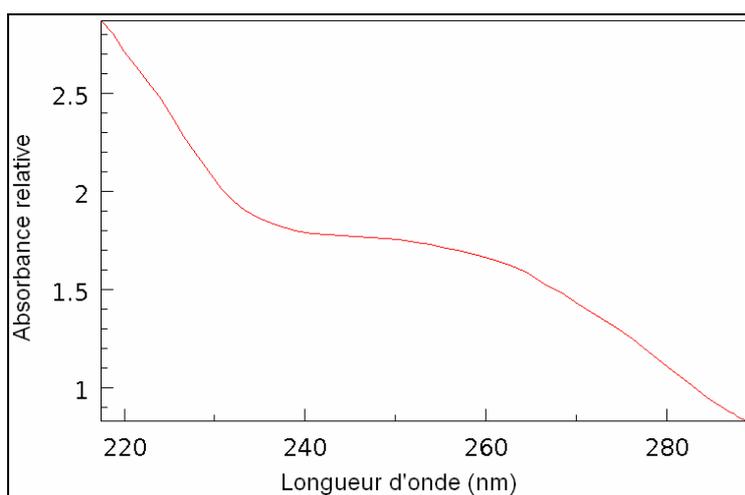


Figure 15 : Spectre d'absorption ultraviolet relatif de l'acide oxalique en fonction de la longueur d'onde (en nm). L'acide oxalique absorbe le rayonnement électromagnétique ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à 290 nm avec une absorption maximale autour de 220 nm. Source : NIST Chemistry WebBook

La masse initiale d'acide oxalique introduite dans le porte-échantillon est de $50,7 \pm 0,7$ mg. 8 tests d'irradiation ont été effectués. Les pertes de masse sont présentées dans le Tableau 6.

| Temps (heures) | R (%) | Rs (%) | Ri (%) | ± (%) |
|----------------|---------|--------|---------|-------|
| 1,00 | -33,40 | -2,80 | -30,60 | 0,66 |
| 1,00 | -41,40 | -2,80 | -38,60 | 0,64 |
| 2,00 | -49,61 | -3,50 | -46,11 | 0,59 |
| 3,00 | -90,57 | -4,21 | -86,36 | 0,43 |
| 5,00 | -100,00 | -5,62 | -100,00 | 0,00 |
| 7,00 | -100,00 | -7,04 | -100,00 | 0,00 |
| 24,00 | -100,00 | -19,06 | -100,00 | 0,00 |
| 46,00 | -100,00 | -34,62 | -100,00 | 0,00 |

Tableau 6 : Pertes de masse de l'acide oxalique R (en %), liées aux phénomènes de sublimation Rs et liées à la photodestruction Ri (en rouge) en fonction du temps (en heures). Lors des irradiations, le temps correspond au temps d'irradiation. La masse initiale pour chaque test est de $50,7 \pm 0,7$ mg.

L'acide oxalique est également une molécule qui sublime sous une pression de 10^{-2} mbar. Expérimentalement, la sublimation de l'acide oxalique (et donc sa perte de masse) suit une évolution linéaire en fonction du temps. Cet effet a donc été pris en compte et il a été soustrait à chaque temps t lors d'une irradiation. Afin de déterminer l'influence du rayonnement ultraviolet sur l'acide oxalique, sa perte de masse a été exprimé en fonction du temps d'irradiation (Figure 16).

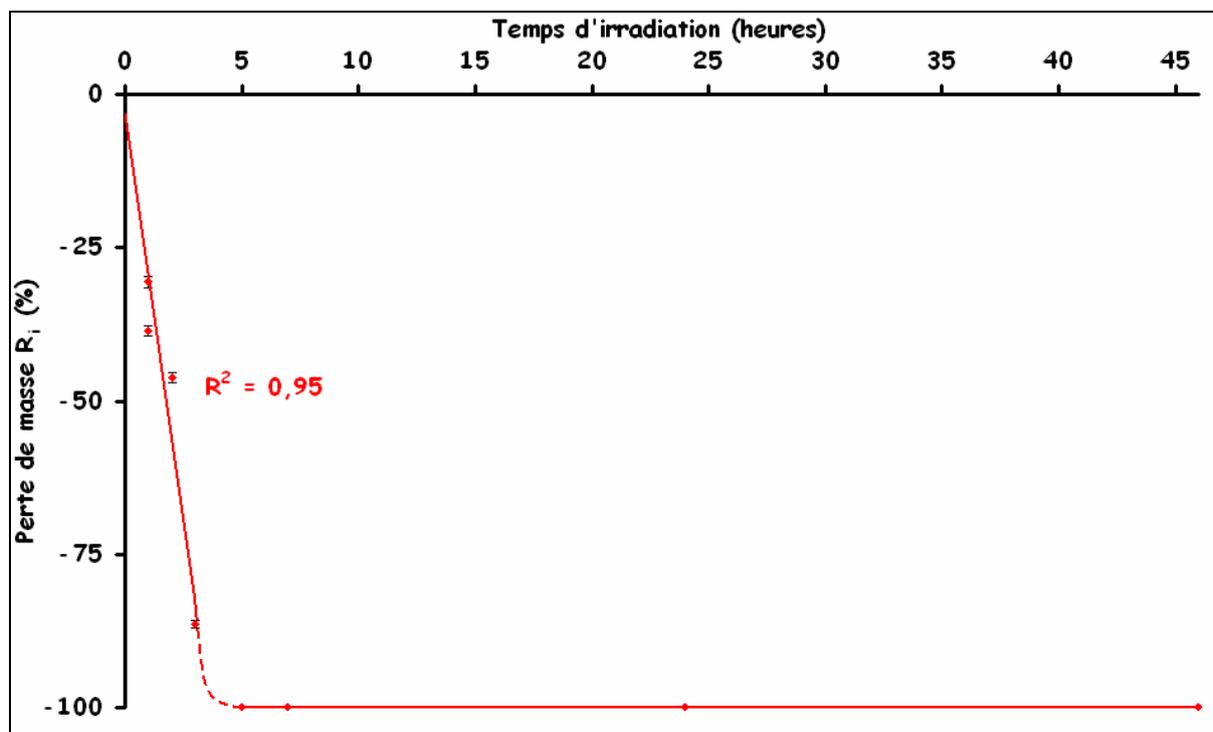


Figure 16 : Perte de masse de l'acide oxalique (en %) en fonction du temps (en heures). La courbe rouge représente la perte de masse R_i de l'acide oxalique liée à sa photodestruction. Le temps de demi-vie de l'acide oxalique dans un environnement reproduisant le spectre solaire incident ultraviolet moyen à la surface de Mars et la température moyenne, est de $1,76 \pm 0,43$ heure

L'interaction du rayonnement ultraviolet et de l'acide oxalique entraîne sa photodestruction tout comme l'acide benzoïque. Le temps de demi-vie de l'acide oxalique est de $1,76 \pm 0,43$ heure. Afin de confirmer le temps de demi-vie de l'acide oxalique, des irradiations sur des durées dépassant le temps de vie de l'acide oxalique (5 ; 7 ; 24 et 46 heures) ont été effectuées. Ce temps de demi-vie est estimé à moins de 4 heures. A chaque fois la perte de masse est totale. Par conséquent l'acide oxalique ne semble pas résister à l'environnement ultraviolet de la surface de Mars si cette molécule y est directement exposée.

Compte tenu des conditions initiales « d'excès » du composé, une corrélation linéaire est obtenue. Par conséquent le temps de demi-vie de l'acide oxalique est exprimé selon un intervalle comprenant la cinétique de photodestruction la plus

rapide et la cinétique de photodestruction la plus lente. **Le temps de demi-vie** de l'acide oxalique obtenu est compris **entre 1,27 et 2,20 heures**.

3.3.3. L'acide phtalique

L'acide phtalique est une molécule qui absorbe le rayonnement électromagnétique ultraviolet pour des longueurs d'ondes inférieures à 295 nm avec un pic maximal d'absorption autour de 220 nm (Figure 17). Cette courbe d'absorption reste très similaire à celles de l'acide benzoïque et de l'acide oxalique.

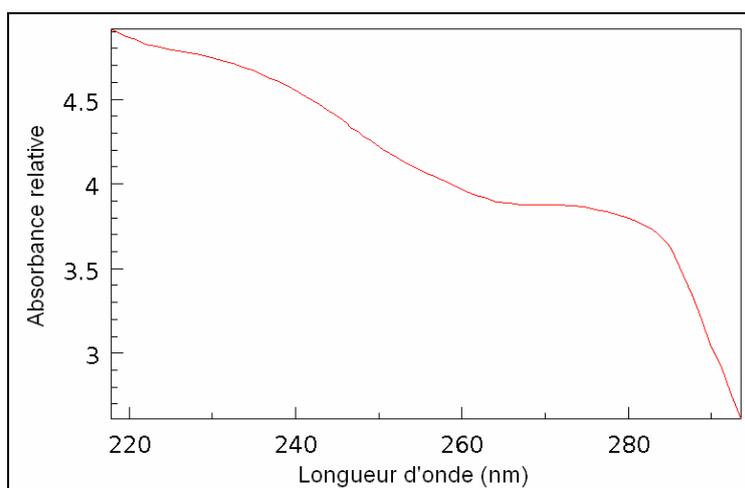


Figure 17 : Spectre d'absorption ultraviolet relatif de l'acide phtalique en fonction de la longueur d'onde (en nm). L'acide phtalique absorbe le rayonnement électromagnétique ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à 295 nm avec une absorption maximale autour de 220 nm. Source : NIST Chemistry WebBook

La masse initiale d'acide phtalique introduite dans le porte-échantillon est de $30,5 \pm 0,6$ mg. 2 tests d'irradiation ont été effectués. Les pertes de masse de l'acide phtalique sont présentées dans le Tableau 7.

| Temps (heures) | R (%) | Rs (%) | Ri (%) | ± (%) |
|----------------|-------|--------|--------|-------|
| 112 | -5,83 | 0 | -5,83 | 1,08 |
| 117,61 | -6,05 | 0 | -6,05 | 1,12 |

Tableau 7 : Pertes de masse de l'acide phtalique R (en %), liées aux phénomènes de sublimation Rs et liées à la photodestruction Ri (en rouge) en fonction du temps (en heures). Lors des irradiations, le temps correspond au temps d'irradiation. La masse initiale pour chaque test est de $30,5 \pm 0,6$ mg.

L'acide phtalique ne sublime pas sous une pression de 10^{-2} mbar dans la gamme de temps des tests. Par conséquent les pertes de masse de l'acide phtalique lors d'une irradiation sont uniquement liées à sa photodestruction. La perte de masse de l'acide phtalique est présentée en fonction du temps d'irradiation dans la Figure 18.

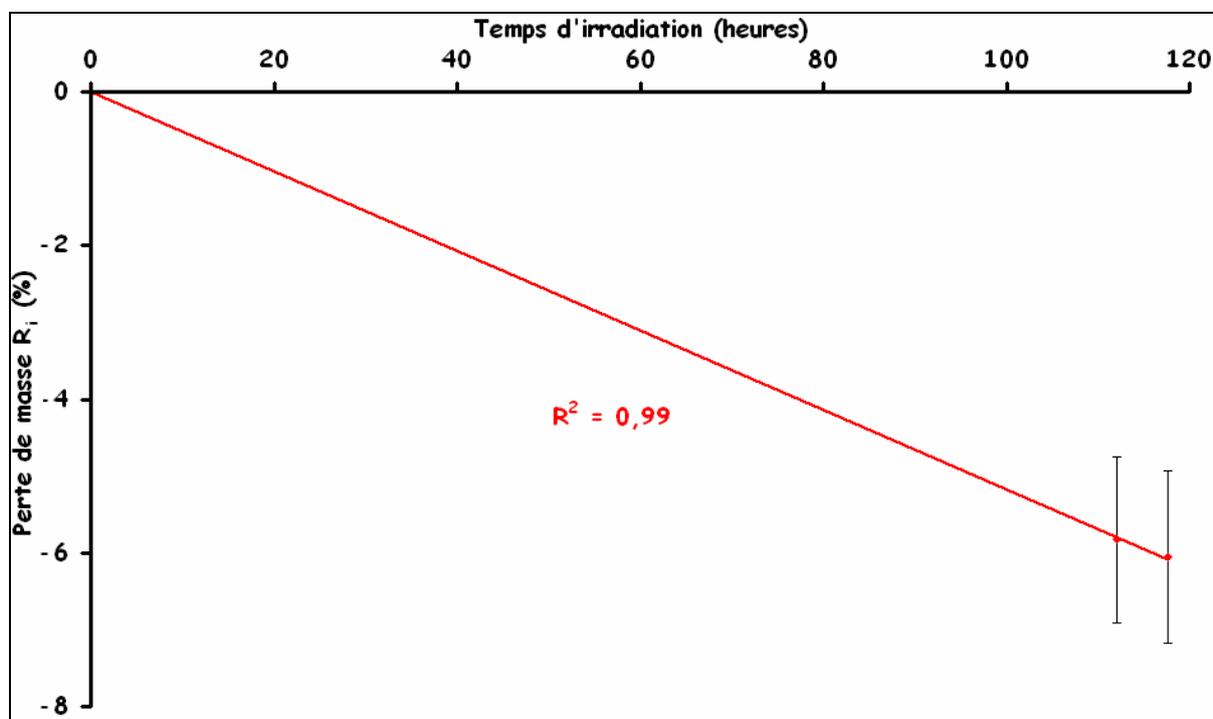


Figure 18 : Perte de masse de l'acide phtalique (en %) en fonction du temps (en heures). La courbe rouge représente la perte de masse R_i de l'acide phtalique liée à sa photodestruction. Le temps de demi-vie de l'acide phtalique dans un environnement reproduisant le spectre solaire incident ultraviolet moyen à la surface de Mars et la température moyenne, est de 967 ± 225 heures

A partir de la droite de la perte de masse de l'acide phtalique en fonction du temps d'irradiation, il apparaît que cette molécule est beaucoup plus résistante au rayonnement ultraviolet si elle y est directement exposée, par comparaison avec l'acide benzoïque et l'acide oxalique, bien que cette molécule absorbe le rayonnement ultraviolet dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 220 et 295 nm. Toutefois deux tests d'irradiation ont été réalisés, et des données supplémentaires seront donc nécessaires pour déterminer plus précisément l'évolution et la photostabilité de l'acide phtalique. **Son temps de demi-vie est estimé entre 810 et 1192 heures.**

3.3.4. L'acétate d'ammonium

L'acide acétique est l'une des molécules proposées par Benner et al. (2000) comme pouvant résister aux conditions de la surface de Mars. Toutefois ce composé existe sous forme liquide à pression et à température terrestres ambiantes. Bien que l'échantillon soit refroidi à une température d'environ - 54 °C au fond du réacteur de la chambre MOMIE, la très faible pression favorise la volatilisation rapide de l'acide acétique. Par conséquent il est impossible de suivre actuellement son évolution et sa photostabilité. Pour palier ce problème, l'acétate d'ammonium, un dérivé de l'acide acétique a été étudié. Ce composé se présente sous la forme de cristaux solides.

Aucun spectre d'absorption dans le domaine ultraviolet de l'acétate d'ammonium n'est disponible. Par contre le spectre d'absorption dans le domaine ultraviolet de l'acide acétique est accessible (Figure 19). Il est possible que la présence du groupe ammonium NH_4^+ puisse faire varier ce spectre, toutefois l'acétate d'ammonium et l'acide acétique sont des composés très proches. Par conséquent les spectres d'absorption dans le domaine ultraviolet de ces deux composés doivent être comparables.

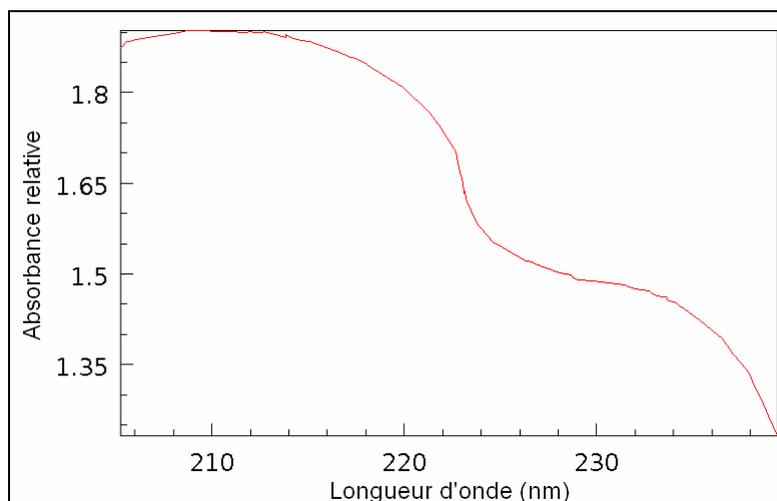


Figure 19 : Spectre d'absorption ultraviolet relatif de l'acide acétique en fonction de la longueur d'onde (en nm). L'acide acétique absorbe le rayonnement électromagnétique ultraviolet pour des longueurs d'ondes inférieures à 240 nm avec une absorption maximale autour de 210 nm. Source : NIST Chemistry WebBook

L'acide acétique absorbe le rayonnement ultraviolet pour des longueurs d'ondes inférieures à 240 nm avec une absorption maximale autour de 210 nm. Par conséquent il est probable que l'interaction de ce rayonnement avec l'acétate d'ammonium pourrait être à l'origine de sa photodestruction.

La masse initiale d'acétate d'ammonium introduite dans le porte-échantillon est de $39,6 \pm 0,2$ mg. 2 tests d'irradiation ont été effectués. Les pertes de masse de l'acétate d'ammonium sont présentées dans le Tableau 8.

| Temps (heures) | R (%) | Rs (%) | Ri (%) | ± (%) |
|----------------|--------|--------|--------|-------|
| 35 | -8,73 | -2,94 | -5,79 | 1,08 |
| 51,68 | -13,57 | -4,37 | -9,20 | 0,94 |

Tableau 8 : Pertes de masse de l'acétate d'ammonium R (en %), liées aux phénomènes de sublimation Rs et liées à la photodestruction Ri (en rouge) en fonction du temps (en heures). Lors des irradiations, le temps correspond au temps d'irradiation. La masse initiale pour chaque test est de $39,6 \pm 0,2$ mg

L'acétate d'ammonium est une molécule qui sublime sous une pression de 10^{-2} mbar. Expérimentalement, la sublimation de l'acétate d'ammonium (et donc sa perte de masse) suit une corrélation linéaire en fonction du temps. Cet effet est pris en compte et il est soustrait à chaque temps t lors d'une irradiation. Afin de déterminer l'influence du rayonnement ultraviolet sur l'acétate d'ammonium, sa perte de masse a été représentée en fonction du temps d'irradiation (Figure 20).

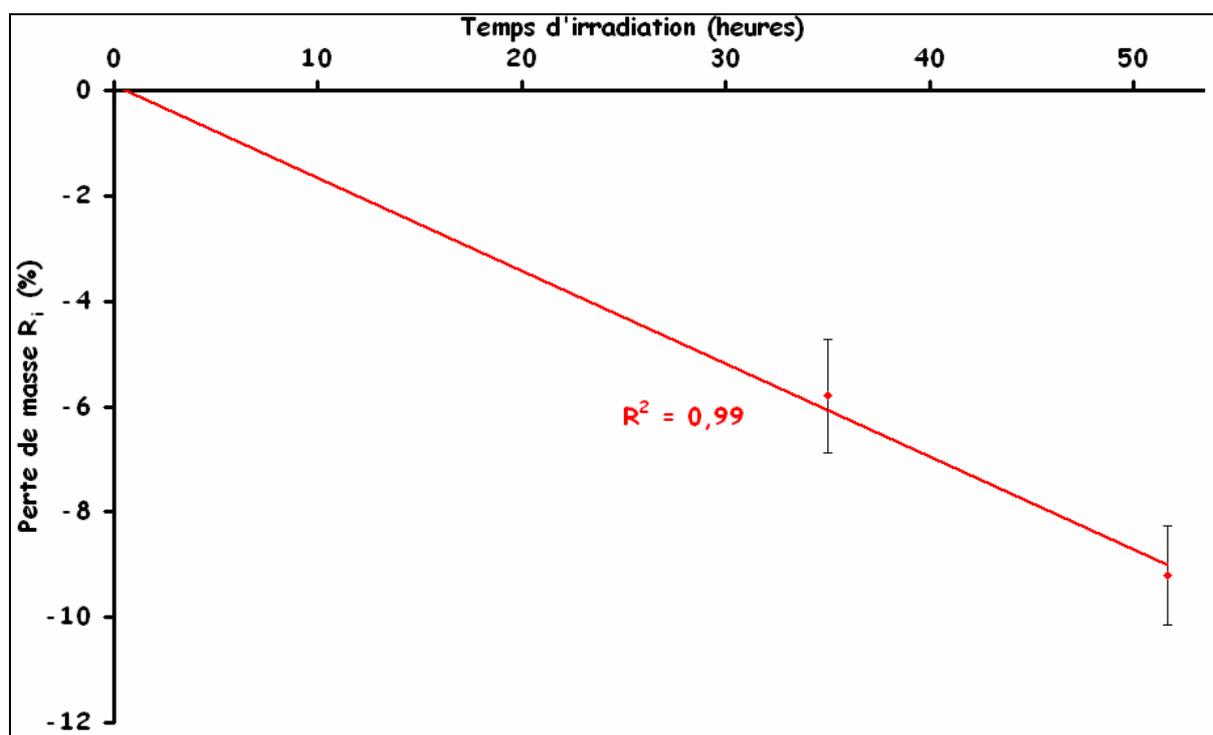


Figure 20 : Perte de masse de l'acétate d'ammonium (en %) en fonction du temps (en heures). La courbe rouge représente la perte de masse Ri de l'acétate d'ammonium liée à sa photodestruction. Le temps de demi-vie de l'acétate d'ammonium dans un environnement reproduisant le spectre solaire incident ultraviolet moyen à la surface de Mars et la température moyenne, est de 284 ± 87 heures

L'acétate d'ammonium est une molécule qui ne résiste pas au rayonnement ultraviolet si elle y est directement exposée. Toutefois par comparaison avec l'acide benzoïque et l'acide oxalique, son temps de demi-vie est beaucoup plus important. Il est possible que le groupe ammonium joue un rôle non négligeable dans la photostabilité de l'acétate d'ammonium. Toutefois seulement deux tests d'irradiation ont été réalisés et des données supplémentaires seront nécessaires pour déterminer plus précisément l'évolution et la photostabilité de ce composé. Compte tenu que les molécules d'acétate d'ammonium sont en large excès, **son temps de demi-vie estimé est compris entre 255 et 371 heures.**

Lors des tests d'irradiation seul de l'acétate d'ammonium de formule chimique $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ était à disposition. L'utilisation de ce sel n'est certainement pas la plus pertinente dans le cadre de l'étude de l'évolution de la matière organique à la surface de Mars. En effet, si la présence d'acétate est prédite, il ne doit pas s'agir d'acétate d'ammonium compte tenu qu'aucune molécule d'ammoniac NH_3 n'a été, à ce jour, détectée dans l'atmosphère de Mars et que la présence d'eau liquide (absente aujourd'hui à la surface de Mars) est nécessaire pour former l'ion NH_4^+ . Toutefois les résultats obtenus avec ce composé fourniront des renseignements importants sur la résistance au rayonnement ultraviolet de l'acide acétique. La prochaine étape sera donc l'étude d'un acétate qui pourrait être présent sur Mars tel l'acétate de sodium.

3.3.5. L'acide mélitique

Le dernier acide carboxylique étudié est l'acide mélitique. Aucun spectre d'absorption dans le domaine ultraviolet n'est disponible pour cette molécule. Toutefois en se basant sur les spectres d'absorption des autres acides carboxyliques, et compte tenu que l'acide mélitique possède des fonctions carboxyles et un noyau aromatique comme l'acide benzoïque et l'acide phtalique, la supposition sera alors faite que le spectre d'absorption dans le domaine ultraviolet de l'acide mélitique est similaire à ceux des autres molécules.

La masse initiale d'acide mélitique introduite dans le porte-échantillon est de $36,4 \pm 0,5$ mg. 8 tests d'irradiation ont été effectués. Les pertes de masse de l'acide mélitique sont présentées dans le Tableau 9.

| Temps (heures) | R (%) | Rs (%) | Ri (%) | ± (%) |
|----------------|--------|--------|--------|-------|
| 24,40 | -47,40 | -0,40 | -47,00 | 0,84 |
| 47,30 | -57,81 | -0,91 | -56,90 | 0,78 |
| 48,00 | -57,97 | -0,92 | -57,05 | 0,78 |
| 94,45 | -57,10 | -1,94 | -55,16 | 0,80 |
| 100,00 | -64,38 | -2,07 | -62,31 | 0,75 |
| 110,00 | -64,55 | -2,29 | -62,26 | 0,72 |
| 120,00 | -65,98 | -2,51 | -63,47 | 0,71 |
| 140,00 | -66,10 | -2,95 | -63,15 | 0,71 |

Tableau 9 : Pertes de masse de l'acide mélitique R (en %), liées aux phénomènes de sublimation Rs et liées à la photodestruction Ri (en rouge) en fonction du temps (en heures). Lors des irradiations, le temps correspond au temps d'irradiation. La masse initiale pour chaque test est de $36,4 \pm 0,5$ mg

L'acide mélitique est une molécule qui sublime sous une pression de 10^{-2} mbar. Expérimentalement, la sublimation de l'acide mélitique (et donc sa perte de masse) suit une évolution linéaire en fonction du temps. Ce effet est de nouveau pris en compte et il est soustrait à chaque temps t lors d'une irradiation. **La perte de masse de l'acide mélitique se stabilise au-delà d'une centaine d'heure d'irradiation.** Pour suivre l'évolution de l'acide mélitique, sa perte de masse a été exprimée en fonction du temps d'irradiation (Figure 21).

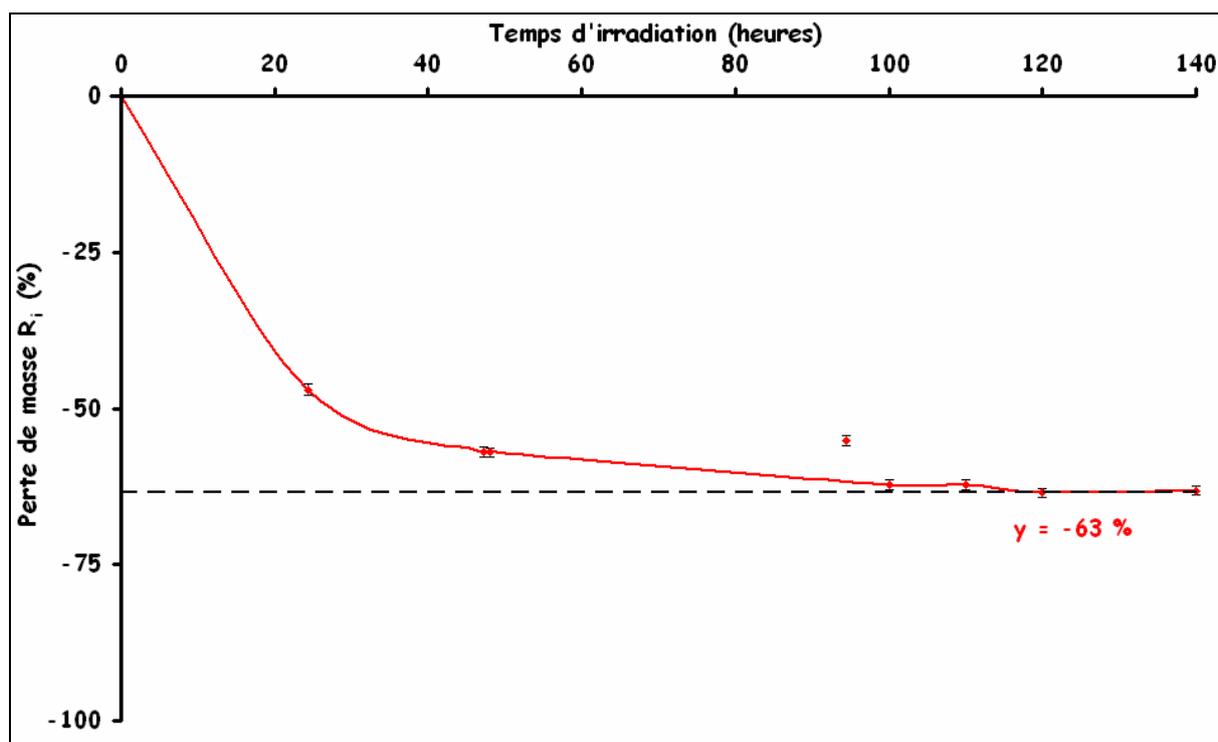


Figure 21 : Perte de masse de l'acide méltique (en %) en fonction du temps (en heures). La courbe rouge représente la perte de masse R_i de l'acide méltique liée à sa photodestruction. La perte de masse de l'acide méltique atteint un minimum autour de - 63 %.

Contrairement à tous les autres composés organiques étudiés, la perte de masse de l'acide méltique atteint un minimum autour de - 63 %. La courbe de la perte de masse de l'acide méltique en fonction du temps d'irradiation met clairement en évidence sa photodestruction dans les premières heures d'irradiation. Toutefois cette perte de masse atteint une asymptote horizontale qui **pourrait indiquer la production d'un ou plusieurs nouveaux composés résistants au rayonnement ultraviolet ou bien qui ne l'absorbent pas**. Il est donc possible que ce ou ces composés agissent comme un écran protecteur pour les molécules d'acide méltique qui se trouvent en dessous, ce qui limite la perte de masse de l'échantillon (Figure 22).

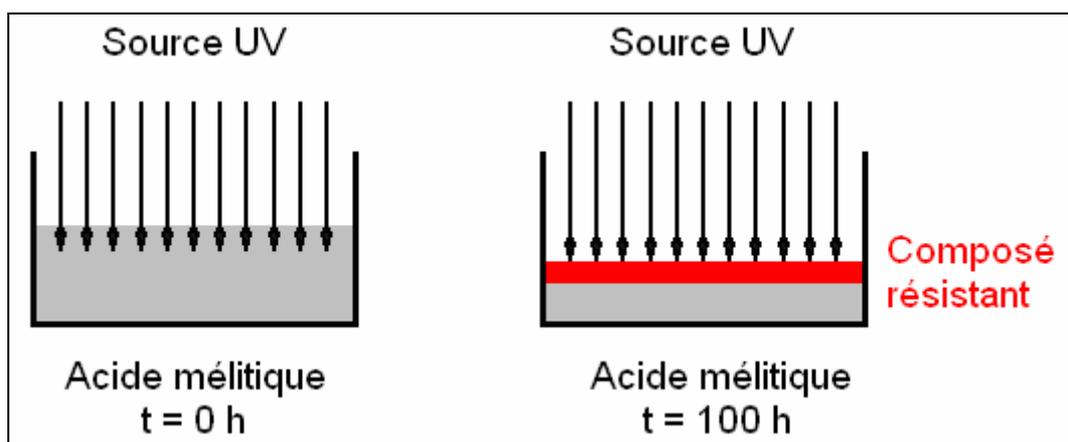


Figure 22 : L'arrêt de la perte de masse de l'acide mélitique (en gris) au-delà de 100 heures d'irradiation semble indiquer la formation d'un ou de plusieurs composés résistants au rayonnement ultraviolet (en rouge) qui joueraient le rôle d'écran au rayonnement ultraviolet et protégeraient les molécules d'acide mélitique restantes.

Lors d'une irradiation durant une certaine d'heures, un changement de couleur du composé est observable. La poudre initialement blanche, devient en surface brun-noir ce qui indique la présence d'un ou de plusieurs produits issus de la photochimie, et qui ont une nature chimique différente de celle de l'acide mélitique. D'autres analyses seront nécessaires pour le ou les mettre en évidence.

Compte tenu de la courbe de perte de masse de l'acide mélitique, un temps de demi-vie ne peut être déterminé dans cette gamme d'irradiation puisqu'il semblerait que les produits de photodestruction de l'acide mélitique résistent au rayonnement ultraviolet. Toutefois des irradiations plus longues apporteront des réponses sur l'existence d'un éventuel état stationnaire.

3.4. Photostabilité du diploptène

Aucun spectre d'absorption dans le domaine ultraviolet n'est disponible pour cette molécule. Aucun renseignement n'est disponible sur l'interaction entre le diploptène et le rayonnement ultraviolet. La masse initiale de diploptène introduite dans le porte-échantillon est de $23,9 \pm 1,9$ mg. 2 tests d'irradiation ont été effectués. Les pertes de masse du diploptène sont présentées dans le Tableau 10.

| Temps (heures) | R (%) | Rs (%) | Ri (%) | ± (%) |
|----------------|--------|--------|--------|-------|
| 16 | -11,31 | -3,85 | -7,46 | 1,72 |
| 20,03 | -13,6 | -4,75 | -8,85 | 1,65 |

Tableau 10 : Pertes de masse du diploptène R (en %), liées aux phénomènes de sublimation Rs et liées à la photodestruction Ri (en rouge) en fonction du temps (en heures). Lors des irradiations, le temps correspond au temps d'irradiation. La masse initiale pour chaque test est de $23,9 \pm 1,9$ mg

Le diploptène est une molécule qui sublime sous une pression de 10^{-2} mbar. Expérimentalement, la sublimation du diploptène (et donc sa perte de masse) suit une corrélation linéaire en fonction du temps. Cet effet est pris en compte dans le bilan de la perte de masse totale de ces échantillons afin de visualiser la perte de masse du diploptène liée à sa photodestruction. Cette perte de masse est alors exprimée en fonction du temps d'irradiation (Figure 23).

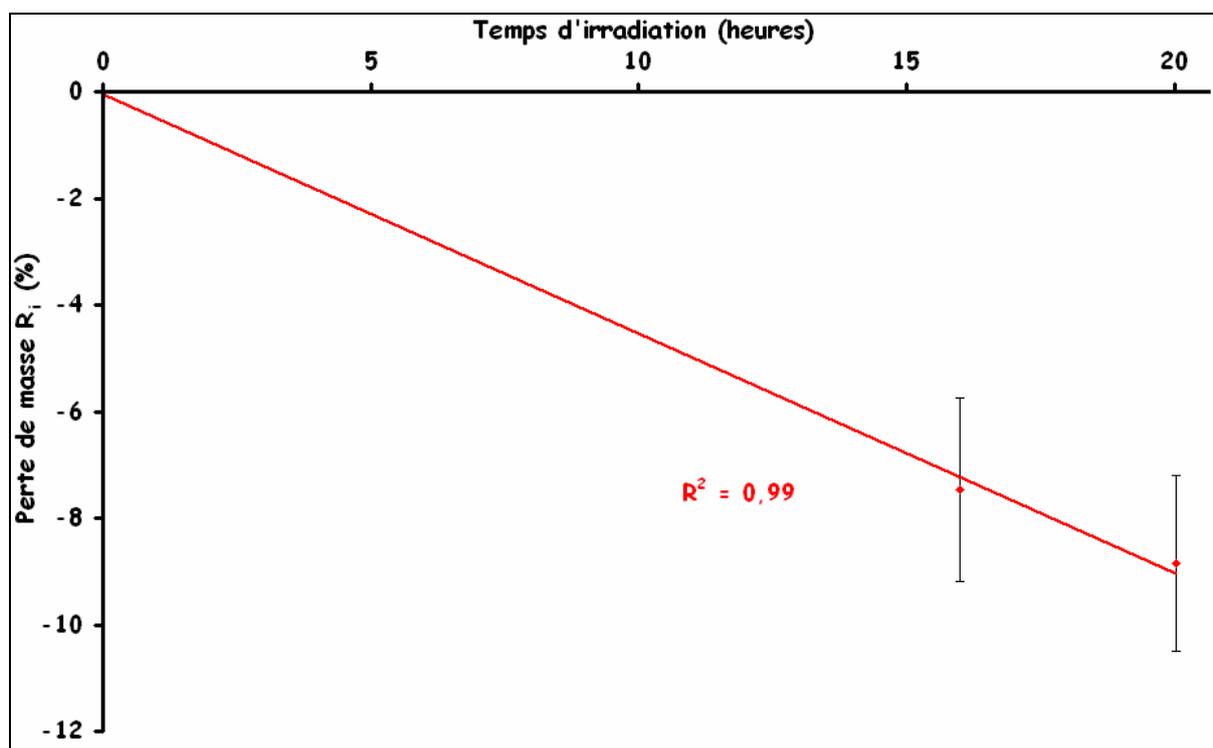


Figure 23 : Perte de masse du diploptène (en %) en fonction du temps (en heures). La courbe rouge représente la perte de masse R_i du diploptène liée à sa photodestruction. Le temps de demi-vie du diploptène dans un environnement reproduisant le spectre solaire incident ultraviolet moyen à la surface de Mars et la température moyenne, est de 111 ± 28 heures

Le diploptène ne résiste pas au rayonnement ultraviolet si cette molécule y est directement exposée. Toutefois seulement deux tests d'irradiation ont été effectués ce qui est pour l'instant insuffisant pour déterminer avec précision l'évolution du diploptène. Bien qu'il semble évident que le rayonnement ultraviolet interagit avec le diploptène et entraîne sa photodestruction, il sera nécessaire d'effectuer de nouveaux tests d'irradiations, notamment pour des durées plus longues. Toutefois, en première approche, **le temps de demi-vie** estimé du diploptène est compris **entre 87 et 139 heures**.

4. Etude de l'évolution de la phase solide après une irradiation

Suite aux résultats obtenus lors des tests d'irradiation des composés organiques d'intérêt exobiologique, sélectionnés pour cette étude, il apparaît :

- des molécules organiques qui ont complètement été détruites par interaction avec le rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation durant le temps maximal que peut durer une irradiation (environ 1 semaine). Il s'agit de l'acide benzoïque et de l'acide oxalique. Pour ces molécules, aucun composé résistant au rayonnement ultraviolet n'est formé.
- des molécules organiques qui sont en partie détruites par photodestruction mais dont il reste une fraction solide au bout du temps maximal que peut durer une irradiation. Il s'agit de l'acide phtalique, de l'acétate d'ammonium et du diploptène.
- une molécule organique qui est en partie détruite par photodestruction mais qui semble former un ou des composés solides résistants au rayonnement ultraviolet durant le temps maximal que peut durer une irradiation. Il s'agit de l'acide mélitique.

Dans le cas des composés organiques des deux derniers groupes, il reste une fraction solide après chaque irradiation. L'hypothèse a été faite que l'interaction du rayonnement ultraviolet avec ces composés pourrait être à l'origine de la formation de produits organiques résistants au rayonnement ultraviolet. Dès lors l'étape suivante sera de mettre en évidence ces éventuels produits de photolyse. Cette recherche sera tout particulièrement intéressante dans le cas de l'acide mélitique. Pour étudier la phase solide restante, différentes analyses ont été effectuées :

- analyse du dépôt solide irradié par analyse élémentaire
- analyse du dépôt solide irradié par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM)
- analyse d'un dépôt solide très fin irradié également, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

4.1. Analyse élémentaire

Des analyses de la composition élémentaire de trois échantillons d'acide mélitique ont été effectuées : un premier échantillon non irradié (le témoin) et deux autres échantillons obtenus après une irradiation.

Ces analyses ont été menées au service de microanalyse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (Gif sur Yvette). Ce service dispose de l'équipement nécessaire pour doser les éléments suivants : C, H, N, O et S. Le témoin est composé à 99 % d'acide mélitique c'est-à-dire une composition élémentaire en C, H et O (Tableau 1). Les échantillons irradiés étaient placés en système fermé lors de leurs irradiations, par conséquent les seuls éléments chimiques présents devraient être aussi C, H et O. Les résultats de la composition élémentaire de ces échantillons sont présentés dans le Tableau 11.

| | Théorique (% massique) | Témoin (% massique) | Echantillon 1 (% massique) | Echantillon 2 (% massique) |
|---|---------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| C | 42,12 | 41,94 ± 0,40 | 49,67 ± 0,40 | 51,64 ± 0,40 |
| H | 1,77 | 1,84 ± 0,40 | 3,19 ± 0,40 | 2,92 ± 0,40 |
| O | 56,11 | 56,22 ± 0,40 | 47,14 ± 0,40 | 45,44 ± 0,40 |

Tableau 11 : Compositions élémentaires massiques théoriques de l'acide mélitique, d'un témoin composé à 99 % d'acide mélitique et de deux échantillons d'acide mélitique irradiés.

Tout d'abord la composition massique élémentaire du témoin est similaire à la composition massique théorique de l'acide mélitique. Par contre **un enrichissement en carbone et en hydrogène** est observable pour les échantillons irradiés. L'enrichissement en carbone semble d'ailleurs **fonction du temps d'irradiation** (Tableau 11) puisque l'échantillon n°1 correspond à un temps d'irradiation de 100 heures tandis que l'échantillon n°2 correspond à un temps d'irradiation de 120 heures.

Par conséquent, l'interaction du rayonnement ultraviolet avec l'acide mélitique entraîne bien **l'évolution de sa composition élémentaire** et donc très certainement son **évolution chimique**, ce qui pourrait confirmer la formation d'un ou de plusieurs composés résistants au rayonnement ultraviolet. La composition élémentaire des échantillons est d'ailleurs fonction du temps d'irradiation : plus ce temps d'irradiation est long, plus la composition massique élémentaire de l'échantillon irradié s'écarte de la composition massique élémentaire initiale.

4.2. Analyses par CPG/SM

Le LISA est spécialisé depuis plusieurs années dans l'analyse chimique par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CPG/SM). En particulier, le LISA a contribué au développement de l'expérience CPG/SM de la mission Cassini-Huygens, de l'expérience COSAC de la mission Rosetta, et il développe actuellement des chromatographes en phase gazeuse pour les missions MSL, Phobos Grunt et Exomars, en collaboration avec le Service d'Aéronomie. Les compétences et les équipements disponibles pour tenter d'analyser les produits formés par réaction d'irradiation ont donc été utilisés. Pour cela, après chaque irradiation d'un composé organique, la fraction solide restante a été récupérée et elle a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

4.2.1. Préparation des échantillons

La chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse permet d'analyser uniquement des échantillons sous forme gazeuse. Les échantillons irradiés étant sous forme solide, il était nécessaire de leur appliquer une préparation particulière afin de les rendre volatiles. Pour cela, la pyrolyse des composés a été employée, c'est-à-dire qu'ils ont été chauffés à haute température pour les vaporiser. Cependant, cette technique peut aboutir à la fragmentation des produits solides en produits gazeux. Dans ce cas, il est difficile de remonter à la molécule « solide » d'origine. De plus, même si les produits de la réaction d'irradiation sont vaporisables sans destruction, il apparaît que les fonctionnalités chimiques que peuvent porter ces composés (comme les fonctions carboxyles ou amines) les rendent difficilement analysables par chromatographie en phase gazeuse (ces fonctions polaires créent des interactions trop fortes avec la phase stationnaire, ce qui tend à les piéger dans le chromatographe). Par conséquent, Le choix a été fait de ne pas utiliser la pyrolyse, mais plutôt d'utiliser la méthode de dérivatisation chimique qui permet de transformer les fonctionnalités polaires en fonctionnalités moins polaires, analysables par chromatographie en phase gazeuse. Il existe plusieurs méthodes de dérivatisation (Rodier et al., 2001; Rodier et al., 2005), mais celle employée est une méthode dite, de « silylation » qui permet de transformer toutes les fonctions polaires (réaction totale) et qui produit des réponses quantitatives parmi les plus élevées des méthodes de dérivatisation (Rodier et al., 2001). L'agent de dérivatisation utilisé est le N-méthyl-N-(*tert*-butyldimethylsilyl)-trifluoroacétamide (MTBSTFA) qui est l'agent utilisé dans l'expérience SAM de la

mission MSL 2009, au développement de laquelle participe le LISA. La réaction pour un acide aminé donnée dans la Figure 24.

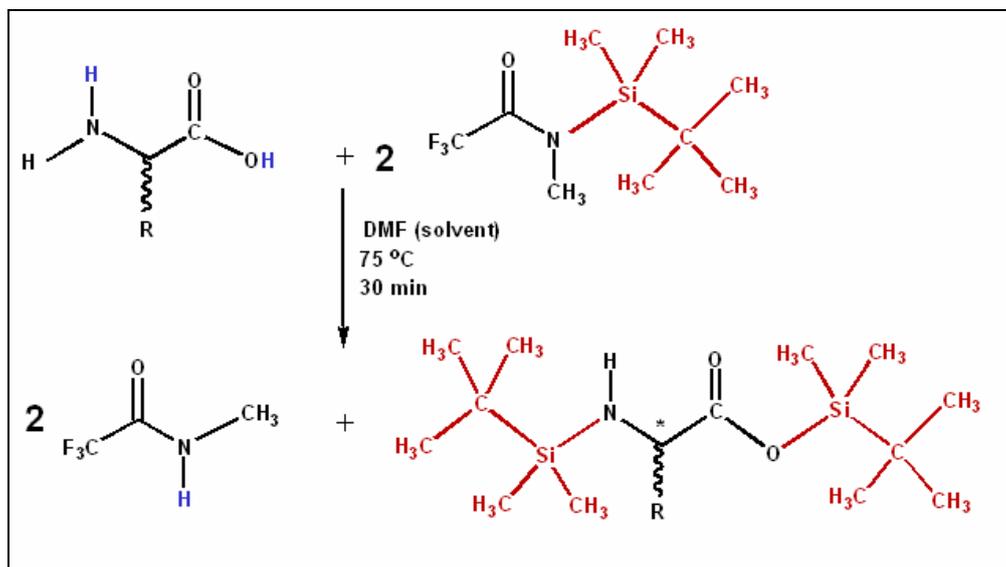


Figure 24 : schéma de la réaction de dérivatisation d'un acide aminé par le MTBSTFA

Le protocole retenu pour la préparation de l'échantillon est celui optimisé au LISA pour l'analyse des acides aminés et des acides carboxyliques (Rodier et al., 2001) :

- quelques microgrammes d'échantillon ont été prélevés et dissous dans 10 μ L de diméthylformamide (DMF) et 30 μ L de MTBFSA
- la solution est ensuite chauffée au bain marie pendant 30 minutes à 70 °C
- la solution résultante peut alors être directement injectée dans le chromatographe.

Pour chaque échantillon, ce protocole a été appliqué 3 fois : une première fois sans aucun échantillon pour estimer les possibles sources de contamination liées aux réactifs (DMF et MTBSTFA) ; une seconde fois sur une partie de l'échantillon prélevé avant irradiation pour voir la contribution du composé original au signal et faire un chromatogramme de référence ; une troisième fois à l'échantillon après irradiation pour évaluer les possibles composés produits par irradiation.

4.2.2. Protocole d'analyse CPG/SM

Chaque échantillon (incluant les blancs) est ensuite analysé par CPG/SM. Pour cela, un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse de type quadruple (Instrument Shimadzu QP5050) a été utilisé. La gamme de masses analysées par le spectromètre est comprise entre 10 et 750 uma. En particulier, la gamme à la masse maximum analysable par le spectromètre a été augmentée car les produits de dérivatisation créent des molécules de poids moléculaires élevés. La colonne chromatographique (lieu de la séparation) est une colonne MXT5 (Restek) généralement utilisée pour ces analyses. L'injection de la solution a été faite avec une microseringue à liquide de 2 μL de volume, et environ 0,5 μL de solution pour chaque analyse a été injecté. Cette injection s'est faite dans l'injecteur seringue du chromatographe dont la température était portée à 250°C. Une fois vaporisés dans l'injecteur, les produits étaient entraînés au travers de la colonne par de l'hélium (pureté de 99,999%) dont la pression au niveau de l'injecteur était de 20 psi (pression en aval ~ 0 psi). Pour faire sortir les composés au plus vite, la température de la colonne a été portée de 50°C (au début de l'analyse) à 250°C (à la fin de l'analyse) à une vitesse de 5°C/min.

4.2.3. Résultats des analyses

Les analyses CPG/SM ont été effectuées pour toutes les molécules testées. La Figure 25 montre les chromatogrammes typiques obtenus pour l'acide phtalique avant et après irradiation.

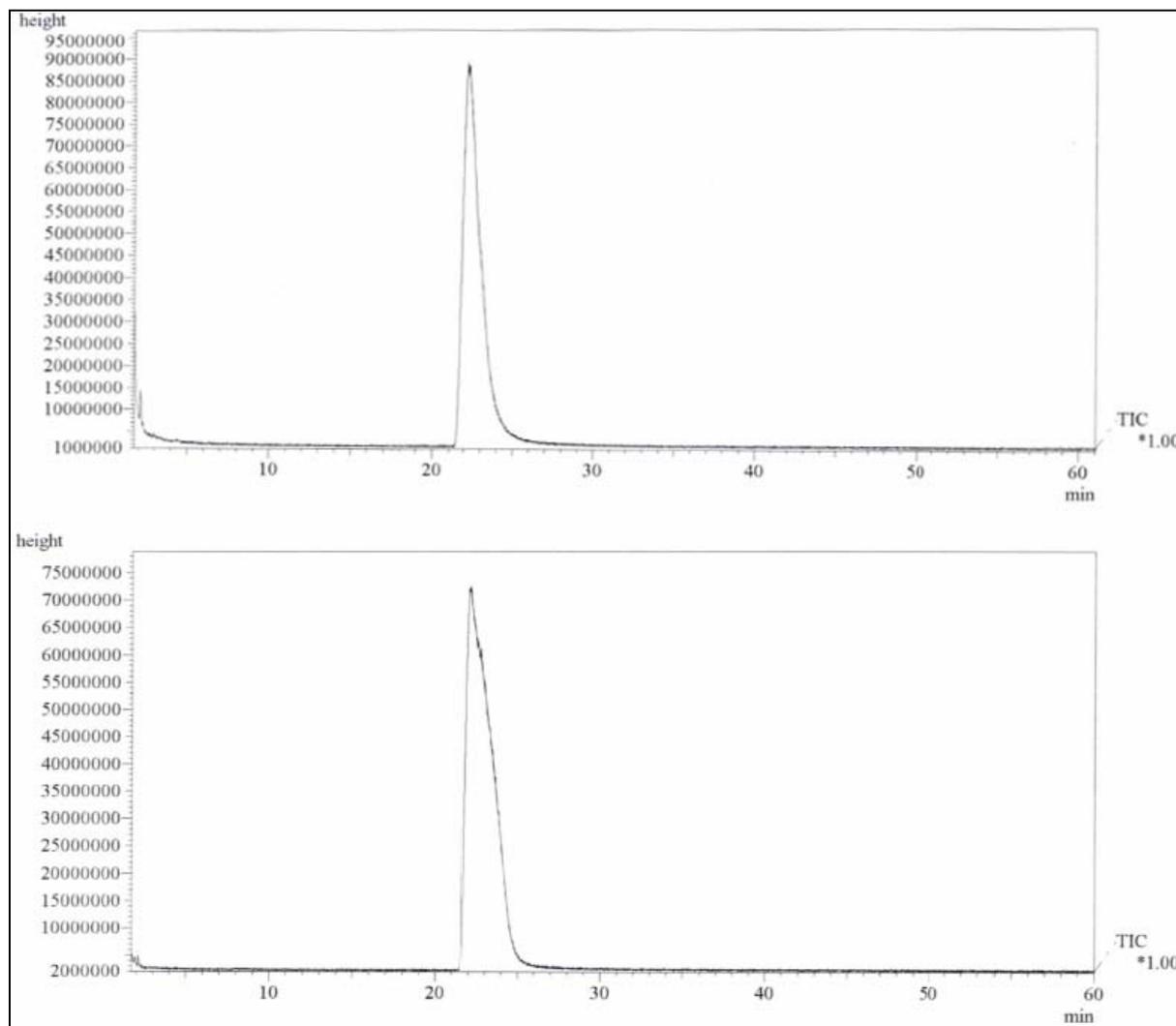


Figure 25 : En haut, chromatogramme d'un étalon d'acide phtalique. Le pic correspond à la détection de la molécule. En bas, chromatogramme d'un échantillon d'acide phtalique après irradiation. Aucun nouveau pic n'apparaît.

En comparant ces chromatogrammes, seuls des pics correspondants à des contaminants présents dans les réactifs de départ ainsi qu'à la molécule étudiée sont identifiables sur le chromatogramme. La sensibilité de la détection a alors été augmentée en faisant des recherches sur le chromatogramme en mode Single Ion Monitoring du SM, en prenant comme ion de référence l'ion de poids 75 uma qui est représentatif des composés silylés. Malheureusement, aucun produit d'irradiation n'a pu être mis en évidence. Ces résultats peuvent s'expliquer par les raisons suivantes :

- les produits de l'irradiation des molécules testées ne sont que des produits gazeux issus de la décomposition de la molécule « solide ». Ceci est possible, et probable pour la glycine qui est une petite molécule, mais dans le cas de l'acide mélitique, ce n'est pas possible compte tenu de l'observation de l'apparition d'un produit solide sombre (voir plus haut)
- les produits formés sont trop réfractaires pour être analysés par chromatographie en phase gazeuse. Auquel cas, il est possible qu'ils ne se vaporisent pas dans l'injecteur, ou qu'ils restent piégés dans la colonne chromatographique
- la dérivation produit des composés trop lourds qui sont difficilement analysables dans les conditions utilisées dans le protocole analytique choisi.

Il apparaît donc, suite à cette première série d'analyses, qu'il est nécessaire de rechercher une méthode chromatographique plus adaptée, mais également de rechercher une autre méthode d'analyse moléculaire plus adaptée aux produits formés, la chromatographie en phase gazeuse pouvant être trop limitée pour analyser et caractériser ces composés. Dans cette démarche, l'utilisation de méthodes analytiques complémentaires et moins performantes, en terme de caractérisation moléculaire, mais plus simples est plus adaptées aux échantillons analysés est importante. C'est pourquoi des analyses par spectroscopie IR ont été menées.

4.3. Analyses par IRTF

4.3.1. Elaboration d'un dépôt fin

Depuis décembre 2006, le LISA est doté d'un réacteur de sublimation (Figure 27). Grâce à ce réacteur des dépôts de molécules organiques extrêmement fins peuvent être réalisés sur des supports en SiO_2 ou en MgF_2 d'un diamètre de 1 cm et de 1 mm d'épaisseur (Figure 26). L'épaisseur moyenne du dépôt organique est de 300 ± 60 nm (Guan, 2006).

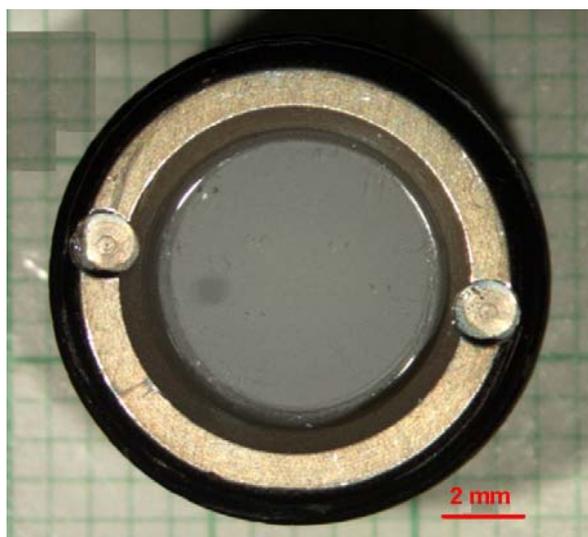


Figure 26 : Photo d'un support en SiO_2 sur lequel est déposé un fin dépôt de glycine

Le principe du réacteur de sublimation est le suivant : un composé organique est introduit dans un creuset à l'intérieur d'un réacteur qui est ensuite fermé hermétiquement. Le réacteur est alors mis sous vide à une pression d'environ 10^{-3} mbar en mode dynamique. Le creuset est ensuite chauffé à une température comprise entre 150 et 250 °C, selon la nature du composé organique à déposer. Compte tenu du vide à l'intérieur du réacteur et de l'augmentation de température, les composés organiques à l'intérieur du creuset subliment. Il existe donc un fort gradient de température entre le creuset et l'intérieur du réacteur, y compris les supports et les parois du réacteur. Les gaz ainsi formés vont alors se condenser sur l'ensemble des composants plus froids à l'intérieur du réacteur et notamment sur les supports en SiO_2 ou en MgF_2 . Par conséquent, un dépôt de composé organique se forme à la surface des supports (Figure 27).

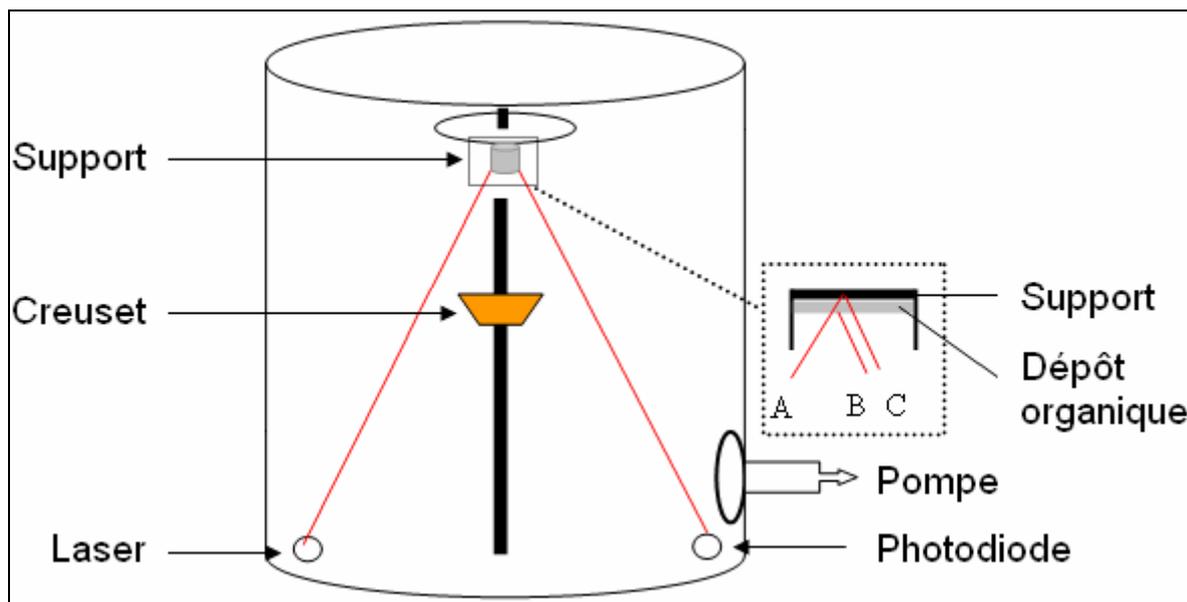


Figure 27 : Schéma du réacteur de sublimation. Le composé organique est introduit dans le creuset. Lorsque le réacteur est mis sous un vide d'environ 10^{-3} mbar, le creuset est chauffé à une température comprise entre 150 et 250 °C. Le composé organique sublime et se dépose sur le support. L'épaisseur du dépôt peut être estimée par interférence des deux différents faisceaux de réflexion AB et AC. Source : (Guan, 2006)

L'épaisseur des dépôts est contrôlée par une technique d'interférométrie. Cette technique utilise l'interaction d'un laser, de longueur d'onde (500 nm) et d'intensité connues, avec le composé organique qui se dépose au fur et à mesure sur les supports. Cette interaction entraîne des variations de l'intensité du laser et à partir de ces variations, l'épaisseur du dépôt est déduite.

L'utilisation d'un dépôt très fin, dont l'épaisseur est contrôlée, présente de nombreux avantages pour suivre l'évolution de la matière organique soumise à l'environnement ultraviolet moyen de la surface de Mars : Ten Kate et al. (2005, 2006) ont montré qu'il est possible de suivre l'évolution de dépôts d'acides aminés tels que la glycine et la D-alanine, en fonction du temps d'irradiation. Pour mettre en évidence l'interaction du rayonnement ultraviolet avec le dépôt, ils ont utilisé une technique expérimentale de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Ils obtiennent alors deux informations :

- une première information qualitative sur la nature chimique du composé organique déposé ou formé suite à une irradiation
- une seconde information quantitative sur la quantité de matière qui disparaît en fonction du temps d'irradiation c'est-à-dire la cinétique de photodestruction du composé organique.

Par conséquent l'un des nombreux points sur lesquels des efforts seront portés, sera l'étude de l'évolution de dépôts fins solides de composés organiques cibles sous irradiation afin de déterminer précisément leur cinétique de photodestruction. Compte tenu de la très faible épaisseur du dépôt, l'évolution de la photostabilité des composés organiques cibles devrait suivre une décroissance exponentielle prédite par les équations de photodestruction d'un composé organique par un rayonnement de longueur d'onde λ (Equations 6 et 8).

Toutefois l'information qualitative que peut apporter la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été exploitée durant ces travaux. L'intérêt principal étant de déterminer si l'interaction des molécules organiques cibles avec le rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation, produit des composés solides résistants à ce même rayonnement.

4.3.2. Protocole d'irradiation d'un dépôt fin

Les molécules retenues, dans un premier temps, ont été la glycine et l'acide mélitique :

- la glycine a été choisie pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment : cette molécule sert de référence bibliographique. L'interaction de la glycine avec le rayonnement ultraviolet ne produit aucun composé solide résistant à ce même rayonnement (Ten Kate et al., 2005; Ten Kate et al., 2006). Cela pourra être vérifié.
- l'acide mélitique est la seule molécule organique cible qui semble produire par interaction avec le rayonnement ultraviolet un ou des composés solides résistants à ce même rayonnement.

Le protocole expérimental d'irradiation de dépôt fin ne varie pas énormément de celui qui a été précédemment énoncé, à la différence qu'aucune mesure de la perte de masse n'est effectuée. Le suivi de l'évolution des dépôts de molécules organiques est réalisé d'un spectromètre infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) (BXII de la société Perkin Elmer). La gamme d'acquisition de ce spectromètre infrarouge est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres infrarouge ont été acquis dans les conditions suivantes : résolution : 4 cm^{-1} , nombre de scans : 4. Le protocole analytique se décrit de cette manière :

- tout d'abord le spectre d'absorption infrarouge du support, qui est en MgF_2 , est déterminé (blanc). Ce matériau car il est en partie transparent dans la gamme d'acquisition du spectromètre ($1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- lorsque le dépôt de molécule organique a été effectué, son spectre infrarouge est à son tour déterminé
- l'échantillon est introduit dans le réacteur de la chambre MOMIE qui a été préalablement refroidi à une température d'environ $-54 \text{ }^\circ\text{C}$
- le réacteur est scellé par la fenêtre et mis à une pression d'environ 10^{-2} mbar en mode dynamique
- la boîte à gants est purgée de l'atmosphère ambiante par injection d'un volume d'environ $2,5 \text{ m}^3$ de diazote. La purge dure environ 30 minutes
- une fois la purge terminée, la source d'irradiation est mise sous tension. La lampe s'allume et l'irradiation des échantillons démarre au temps $t = 0 \text{ sec}$
- à un temps t , l'irradiation est stoppé. L'échantillon est sorti et le spectre du dépôt irradié est déterminé

4.3.3. Spectre infrarouge d'un dépôt fin de glycine irradié

Le premier spectre obtenu est celui d'un dépôt de glycine avant irradiation en prenant en compte le spectre d'absorption du support en SiO₂ (Figure 28). Ce spectre d'absorption représente la transmittance du rayonnement infrarouge en fonction du nombre d'onde. Plus la transmittance est faible, plus le dépôt est épais et donc plus il y a de molécules de glycine.

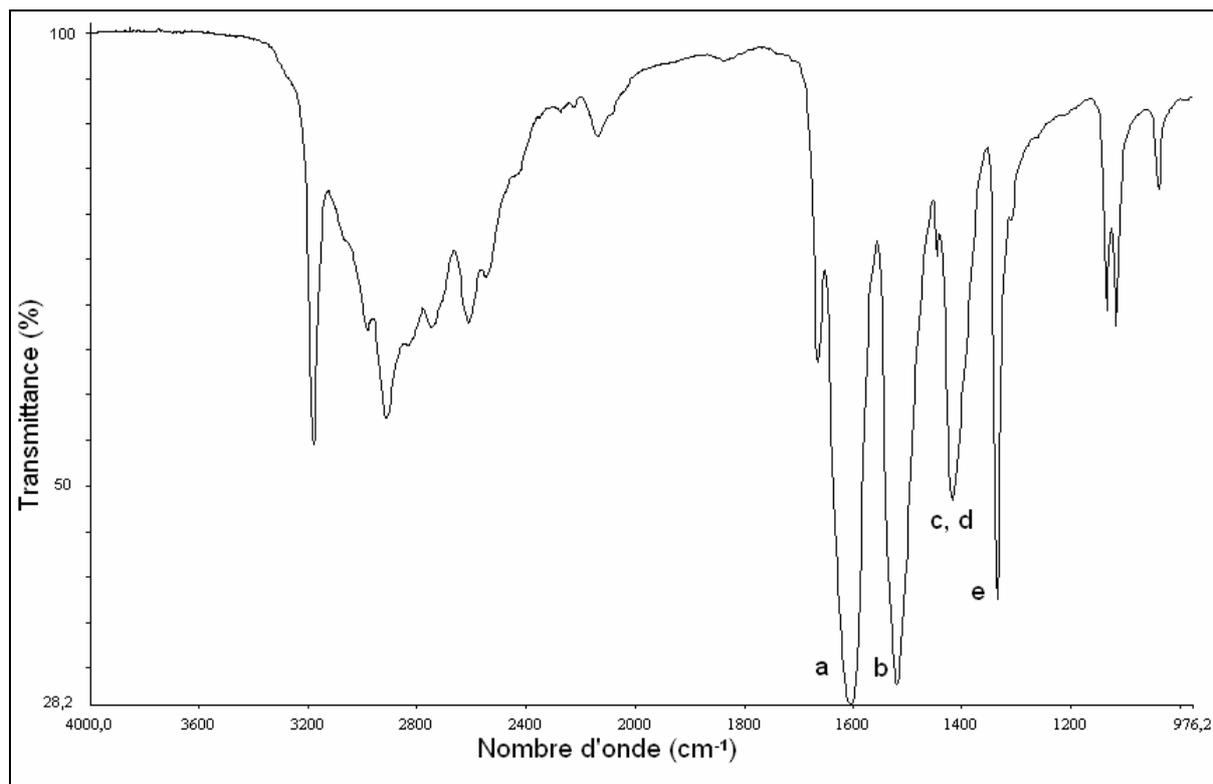


Figure 28 : Spectre de transmittance d'un dépôt de glycine avant une irradiation représenté en transmittance (en %) en fonction du nombre d'onde (en cm⁻¹).

Ce spectre a été comparé avec les données bibliographiques et NIST Chemistry Webbook. 5 des principales bandes présentes dans les références des spectres de glycine apparaissent. Les nombres d'ondes de ces 5 bandes sont présentés dans le Tableau 12.

| Label | Glycine | |
|-------|-------------|----------------------------------|
| | Wave number | Band assignment |
| a | 1599 | ν_{as} (COO) |
| b | 1519 | δ_s (NH ₃) |
| c | 1446 | δ_{sc} (CH ₂) |
| d | 1414 | ν_s (COO) |
| e | 1336 | ρ_w (CH ₂) |

Tableau 12 : Présentation des cinq principales bandes de la glycine en fonction de leur nombre d'onde. Source : (Ten Kate et al., 2005)

Après avoir calibré le spectromètre infrarouge en comparant le spectre d'absorption du dépôt de glycine avec les données bibliographiques, ce dépôt a été irradié durant 5 minutes. Les deux spectres ont ensuite été comparés (Figure 29). La transmittance du spectre du dépôt irradié augmente par rapport au spectre initial, ce qui signifie que l'épaisseur du dépôt diminue. Par conséquent la comparaison des deux spectres avant et après irradiation confirme la photodestruction de la glycine. Toutefois, en observant plus en détail le spectre du dépôt irradié, aucune nouvelle bande spectrale n'est apparue ce qui signifie que la photolyse de la glycine ne produit pas de nouveau composé solide résistant au rayonnement ultraviolet, ce qui est en accord avec les données bibliographiques (Ten Kate et al., 2005; Ten Kate et al., 2006).

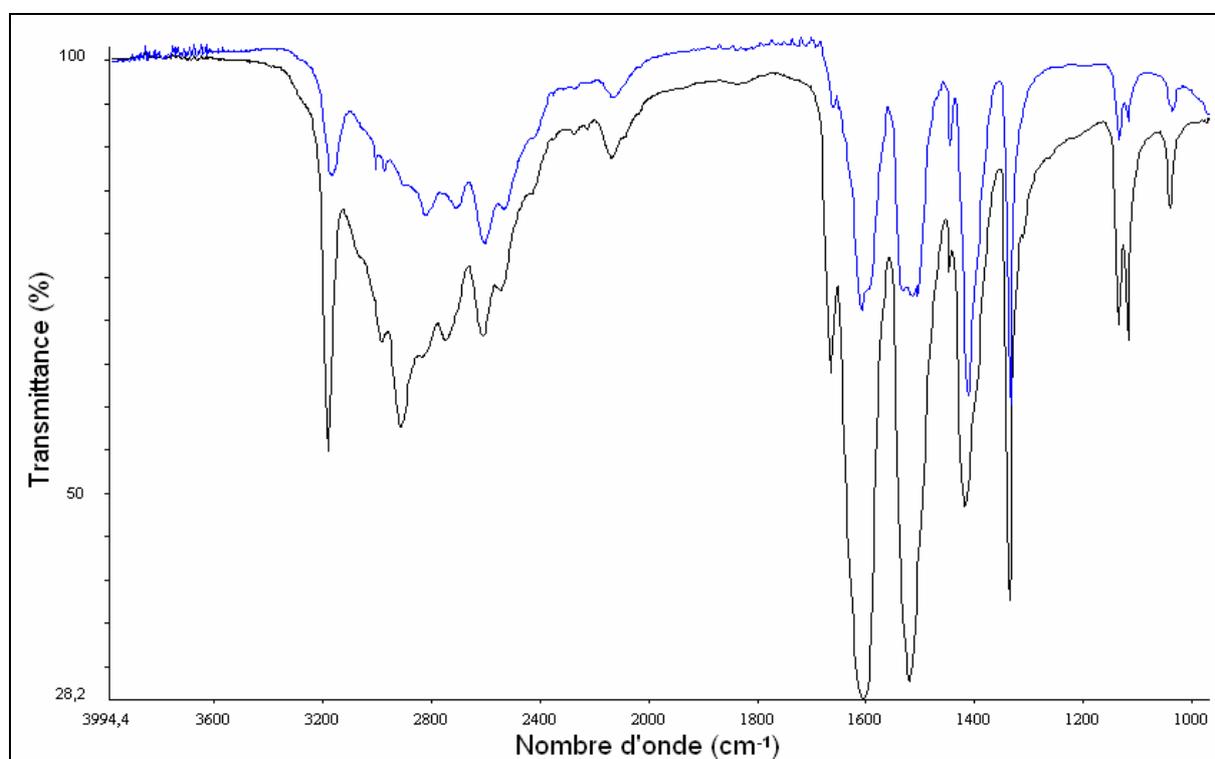


Figure 29 : Comparaison des spectres de transmittance de la glycine avant (en noir) et après une irradiation de 5 minutes (en bleu).

4.3.4. Spectre infrarouge d'un dépôt fin d'acide mélitique irradié

Le même travail a été effectué avec l'acide mélitique. Le spectre de cette molécule avant irradiation a tout d'abord été obtenu (Figure 30). Ce spectre a été comparé aux références bibliographiques (National Institute of Advanced Industrial Science and Technologie (AIST), Japan) et correspond à celui de l'acide mélitique.

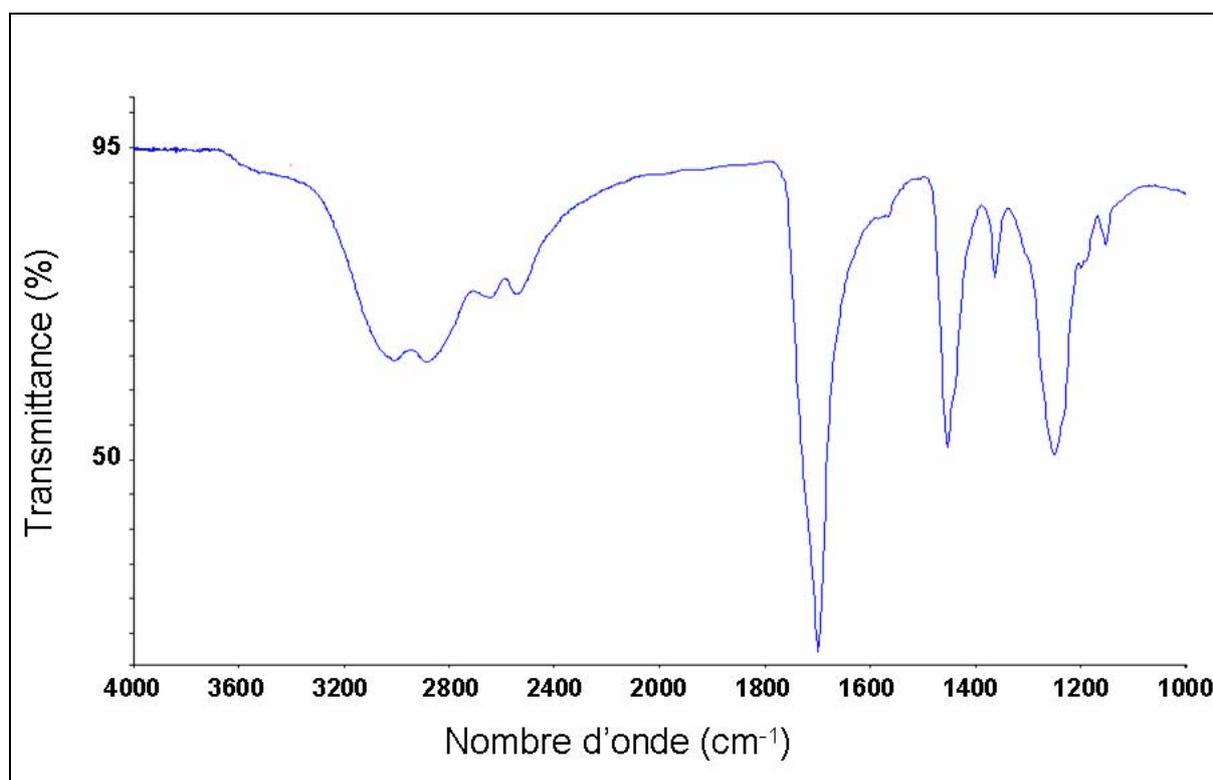


Figure 30 : Spectre de transmittance d'un dépôt d'acide mélitique avant une irradiation représenté en transmittance (en %) en fonction du nombre d'onde (en cm⁻¹).

Dans un premier temps les différentes bandes de ce spectre infrarouge ont été identifiées : chaque bande correspond à une liaison chimique dans la molécule (Figure 31).

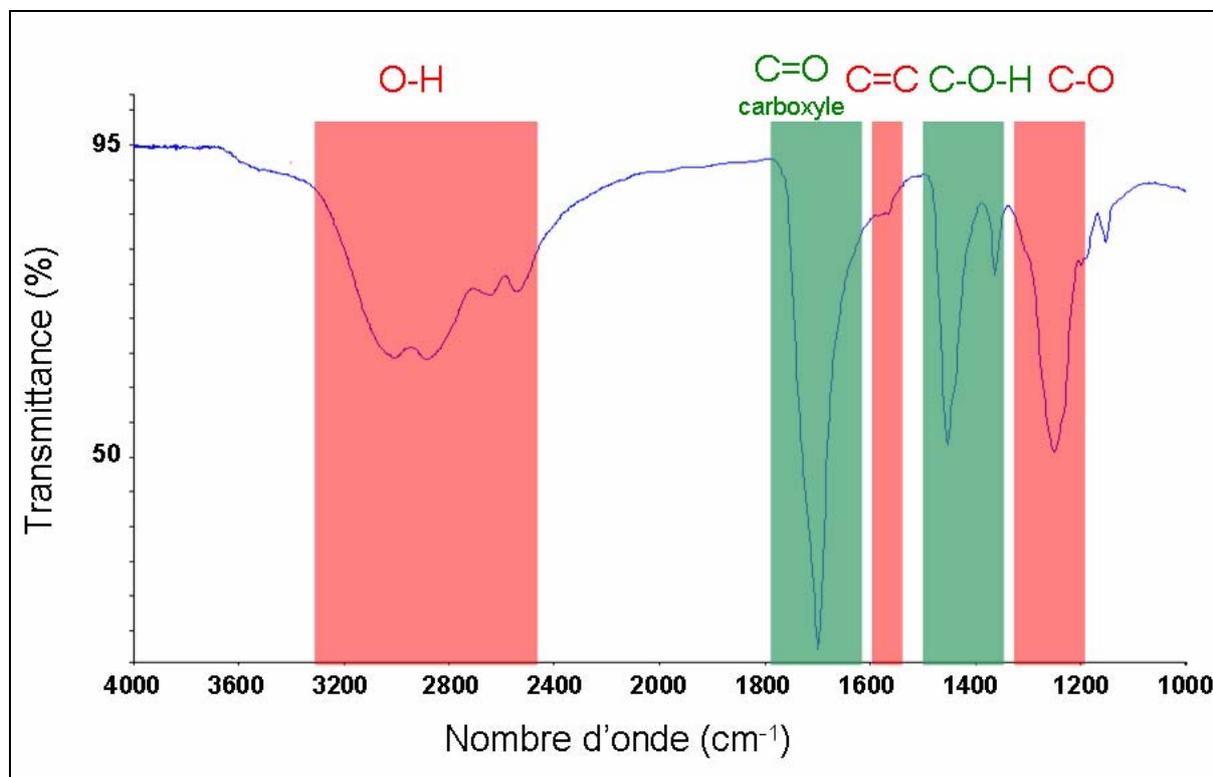


Figure 31 : Identification des bandes d'absorption infrarouge de l'acide mélitique

Plusieurs irradiations d'un même dépôt d'acide mélitique ont été par la suite effectuées mais pour des temps d'irradiation différents : 1, 20 et 33 heures. La première observation qualitative est le changement de couleur du dépôt. Initialement blanc, celui-ci devient jaune ce qui est en accord avec les données précédentes (voir p. 326). Les trois spectres obtenus ont été comparés pour chaque temps d'irradiation, au spectre initial avant irradiation. Deux processus ont été mis en évidence :

- un premier processus de photodestruction de l'acide mélitique mis en évidence par l'augmentation de la transmittance (Figure 32) de la quasi-totalité des bandes d'absorption de l'acide mélitique précédemment identifiées (Figure 30)

- un second processus de production d'un premier composé qui apparaît au bout d'une heure d'irradiation mais qui disparaît au bout de 20 heures d'irradiation (à 3600 cm^{-1}), et d'un second **composé qui semble être résistant au rayonnement ultraviolet**. Deux nouvelles bandes autour de 1780 et de 1855 cm^{-1} apparaissent et perdurent même au bout de 33 heures d'irradiation (Figure 32)

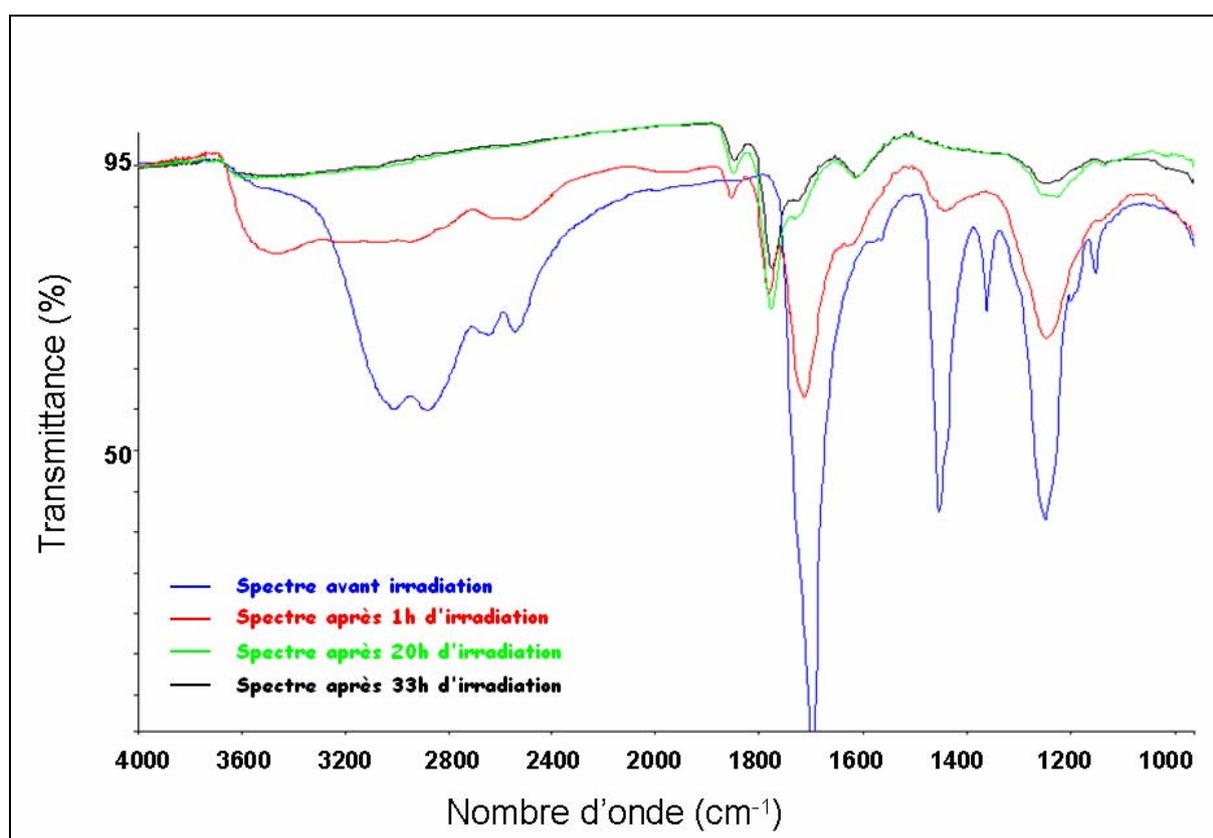


Figure 32 : Comparaison des spectres de transmittance de l'acide mélitique avant (en bleu) et après une irradiation de 1 heure (en rouge), de 20 heures (en vert) et de 33 heures (en noir). Deux nouvelles bandes apparaissent autour de 1780 et 1855 cm^{-1} après une irradiation, ce qui indiquerait la production d'un nouveau composé.

La comparaison des spectres du dépôt avant et après irradiation a donc permis de mettre en évidence un composé résistant au rayonnement ultraviolet dont la présence était suspectée lors des différents tests d'irradiation (Figure 21). L'hypothèse a été faite que ce composé était à l'origine de l'arrêt de la perte de masse des échantillons d'acide mélitique par effet d'écran au rayonnement ultraviolet. A partir de la formule chimique de l'acide mélitique, de la conformation stable de la molécule d'acide mélitique (Tableau 1), différentes hypothèses ont été émises sur la nature chimique de ce nouveau composé. Tout d'abord les bandes d'absorption, correspondant aux liaisons O-H, C=O et C-O-H des fonctions

carboxyliques, ont disparu. Ensuite les deux nouvelles bandes d'absorption (1780 et 1855 cm^{-1}) correspondraient à la formation de liaison C=O anhydre (Figure 33).

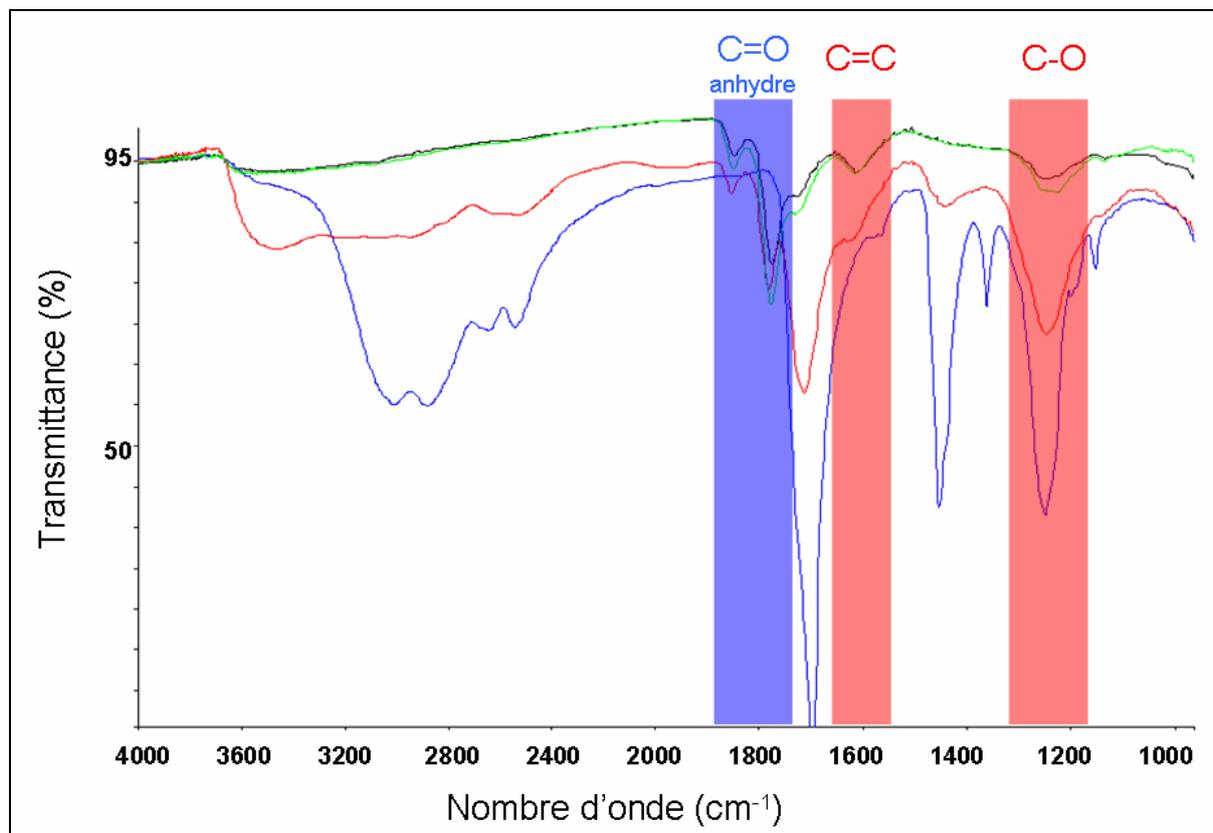


Figure 33 : Identification des bandes d'absorption infrarouge du dérivé de l'acide méltique après irradiation

La première hypothèse privilégie des réactions chimiques intramoléculaires (Figure 34) : sous l'effet de l'apport d'énergie du rayonnement ultraviolet, les fonctions carboxyliques COOH effectueraient des rotations. Des liaisons chimiques O-H voisines produiraient alors des fonctions anhydres : l'un des doublets d'électrons non-liants d'un atome d'oxygène d'une première liaison O-H forme une liaison avec le proton d'une seconde liaison O-H voisine. Cela a pour conséquence de former trois doublets d'électrons non liants sur l'atome d'oxygène qui a perdu son proton. L'un des ces doublets va former une liaison avec un atome de carbone qui a un déficit d'électron. Cette réaction intramoléculaire va alors former un pont oxygène entre deux atomes de carbone et une molécule d'eau libre. Compte tenu que toutes les fonctions carboxyles COOH devraient être concernées par l'apport d'énergie du rayonnement ultraviolet et donc par des rotations, à terme, la molécule formée pourrait être un anhydre méltique (un oxyde de carbone) de formule chimique C_{12}O_9 .

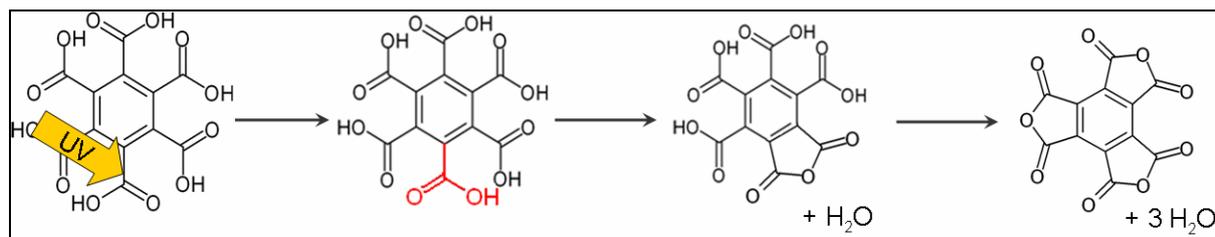


Figure 34 : Schéma réactionnel intramolécule de la formation d'anhydride mélitique

La seconde hypothèse privilégie des réactions chimiques intermoléculaires (Figure 35) : sous l'effet de l'apport d'énergie du rayonnement ultraviolet, les fonctions OH voisines de deux molécules d'acide mélitique forment un pont oxygène entre les deux molécules. A terme, les molécules d'acide mélitique pourraient former un polymère d'anhydride mélitique. La formation de ce polymère pourrait être à l'origine de sa résistance au rayonnement ultraviolet. Il est probable que le produit formé soit intermédiaire entre produits de réactions intra et intermoléculaires.

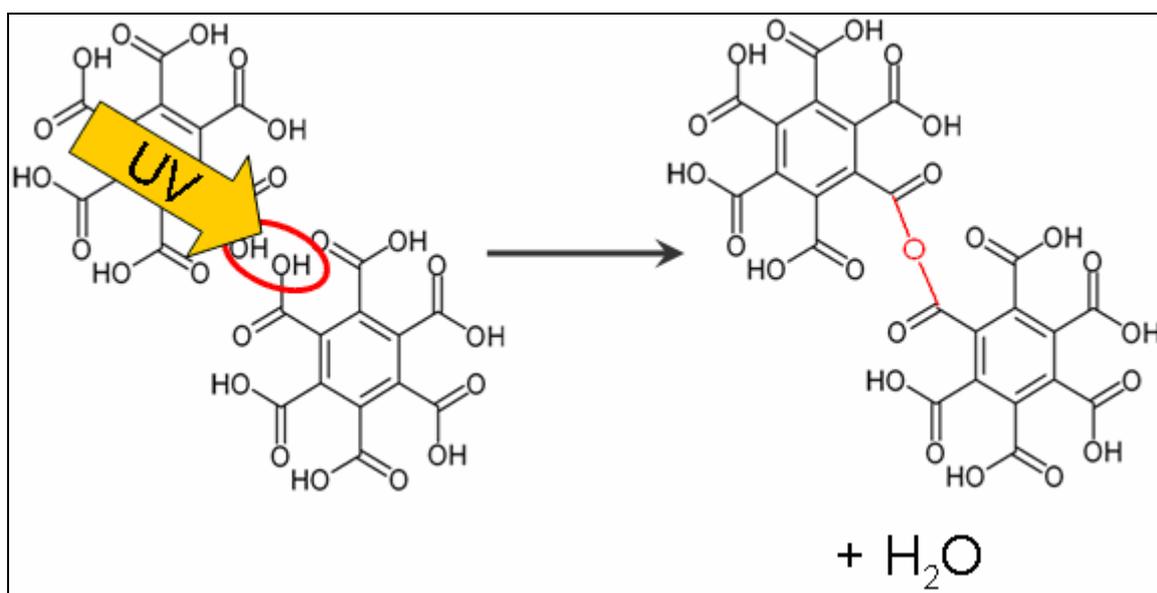


Figure 35 : Schéma réactionnel intermolécule de la formation d'un polymère d'anhydride mélitique.

5. Photostabilité et bilan de masse de la matière organique sur Mars

Dans le chapitre 4, les principaux paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la matière organique et qui pourraient être à l'origine de son absence ont été évoquées : les phénomènes d'oxydation et l'interaction avec les rayonnements particulaire et électromagnétique, notamment ultraviolet. Le choix a été fait d'étudier, dans un premier temps, la photostabilité de composés organiques d'intérêt exobiologiques, produits par oxydation et/ou résistants à cette même oxydation. Suite aux nombreux tests d'irradiation effectués sur les molécules organiques cibles, tous ces échantillons interagissent avec le rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation, entraînant leur perte de masse, totale ou partielle. Compte tenu du fait que le flux ultraviolet de la source d'irradiation est comparable, dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 190 et 250 nm, au flux moyen ultraviolet à la surface de Mars, des indications importantes sur l'évolution et la stabilité de la matière organique sur Mars sont accessibles : la plupart des molécules organiques sélectionnées ne résistent pas au rayonnement ultraviolet moyen présent à la surface de Mars si elles y sont directement exposées, à une exception près, l'acide mélitique. Il semblerait que cette molécule forme par photolyse un composé résistant (anhydride mélitique et/ou polymère d'anhydride mélitique) à ce même rayonnement ce qui stoppe sa perte de masse. Par conséquent la plupart de ces résultats vont dans le sens des conclusions tirées des résultats des mesures des sondes Viking, c'est-à-dire l'absence de composés organiques à la surface de Mars.

Toutefois le temps de vie d'un composé organique à la surface de Mars dans le cadre de ces travaux, tels que les acides carboxyliques, correspond à un équilibre entre l'apport du milieu interplanétaire essentiellement, et sa photodestruction. Les micrométéorites seraient la principale source de carbone organique à la surface de Mars, en supposant qu'aucune vie martienne n'est présente actuellement. Le flux de carbone apporté par les micrométéorites à la surface de Mars a été estimé à $2,4 \times 10^8$ g/an (Flynn, 1996). Stocker et Bullock (1997) ont estimé le taux de photodestruction de carbone organique à la surface de Mars, à partir de leurs travaux d'irradiation de la glycine, dont la valeur serait de $3,21 \pm 1,72 \times 10^{10}$ g/an. Ils en ont donc conclu que le bilan de carbone entre l'apport du milieu interplanétaire et la photodestruction de la matière organique est nettement défavorable, ce qui pourrait expliquer l'absence de composé organique à la surface de Mars.

Le taux de photodestruction des composés organiques d'intérêt exobiologique a donc été estimé et a été comparé au flux de carbone organique en provenance du milieu interplanétaire. Le but étant de déterminer si le bilan de masse des composés organiques sélectionnés favorise une accumulation de matière organique à la

surface de Mars, ou au contraire, indiquerait qu'aucune matière organique ne serait présente si elle est directement exposée au rayonnement ultraviolet moyen martien.

Pour cela chaque composé, tour à tour, représente, sur une année, l'intégralité de la masse de carbone apportée par le milieu interplanétaire, c'est-à-dire $2,4 \times 10^8$ g de carbone organique. Cette estimation fournira la valeur maximale que pourrait atteindre le taux de photodestruction pour chaque composé. Dans le cas des acides carboxyliques, l'hypothèse sera faite que l'intégralité de cette masse forme un type d'acide carboxylique, parmi les acides carboxyliques sélectionnés, par des phénomènes d'oxydation. En se basant sur le temps de demi-vie obtenus expérimentalement pour chaque molécule organique, leur taux de photodestruction est estimé (Tableau 13). Cette estimation ne concerne pas le diploptène puisque ce biomarqueur n'a pas pour source le milieu interplanétaire.

| Molécule | Demi-vie (heures) | | Taux de photodestruction (g/an) | | Bilan de masse (g/an) | |
|--------------------|-------------------|------|---------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | | | | |
| Acide benzoïque | 0,67 | 0,88 | $1,6 \times 10^{12}$ | $1,2 \times 10^{12}$ | $-1,6 \times 10^{12}$ | $-1,2 \times 10^{12}$ |
| Acide oxalique | 1,27 | 2,20 | $8,3 \times 10^{11}$ | $4,8 \times 10^{11}$ | $-8,3 \times 10^{11}$ | $-4,8 \times 10^{11}$ |
| Acide phtalique | 810 | 1193 | $1,30 \times 10^9$ | $8,8 \times 10^8$ | $-1,1 \times 10^9$ | $-6,4 \times 10^8$ |
| Acétate d'ammonium | 255 | 371 | $4,1 \times 10^9$ | $2,8 \times 10^9$ | $-3,9 \times 10^9$ | $-2,6 \times 10^9$ |
| Acide mélitique | ∞ | | - | - | $8,8 \times 10^7$ * | |

Tableau 13 : Temps de demi-vies des composés organiques sélectionnés obtenus expérimentalement, de leur taux de photodestruction estimé et de leur bilan de masse, traduisant la différence entre l'apport du milieu interplanétaire ($2,4 \times 10^8$ g/an) et le taux de photodestruction.

A la vue des taux de photodestruction estimés et des bilans de masse calculés à partir de la différence entre l'apport du milieu planétaire et le taux de photodestruction de chaque molécule, il apparaît que la quasi-totalité des bilans sont nettement négatifs ce qui signifie qu'aucun phénomène d'accumulation ne semble s'opérer à la surface de Mars pour l'acide benzoïque, l'acide oxalique, l'acide phtalique et l'acétate d'ammonium. Inversement, compte tenu des résultats de perte de masse de l'acide mélitique qui semble atteindre un état stationnaire, il est possible que le composé produit (anhydride mélitique et/ou polymère d'anhydride mélitique) par photolyse peut s'accumuler dans le regolith martien.

A partir du taux d'accumulation du composé produit par photolyse de l'acide mélitique, la masse maximale de matière organique qui aurait pu s'accumuler depuis environ 3 milliards d'années peut être estimée. Cette période a été choisie car elle correspondrait à la fois :

- à un flux de matière carbonée à la surface de Mars considéré comme constant et égal au flux actuel (Flynn, 1996)
- à un climat froid et aride à la surface de Mars (Bibring et al., 2006).

Par conséquent, environ 1,8 kg de matière organique par m² aurait pu s'accumuler depuis 3 milliards d'années à la surface de Mars. Il est probable que cette masse de matière organique ait pu être mélangée par le vent ou bien par des impacts dans le regolith martien. Mélangé au premier mètre de la surface de Mars, la concentration en masse de cette matière organique aurait une valeur de 450 ppm (masse volumique moyenne de Mars : 4 g/cm³), et mélangée au premier kilomètre, cette concentration serait de 450 ppb. Par conséquent cette concentration pourrait être suffisamment importante pour être détectée par des instruments analytiques actuels exploitables dans le cadre d'une mission spatiale in situ à la surface de Mars (Benner et al., 2000). Il est donc envisageable que de la matière organique puisse être présente à la surface de Mars et surtout puisse être détectée.

6. Bibliographie

- Benner, S. A., Devine, K. G., Matveeva, L. N. and Powell, D. H. (2000) The missing organic molecules on Mars. *PNAS*, 97, 2425-2430.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F. A. ç. A. o., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P. and Forget, F. (2006) Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, 312, 400-404.
- Cockell, C. S., Catling, D. C., Davis, W. L., Snook, K., Kepner, R. L., Lee, P. and McKay, C. P. (2000) The Ultraviolet Environment of Mars: Biological Implications Past, Present, and Future. *Icarus*, 146, 343-359.
- Coll, P. (1997) Modélisation expérimentale de l'atmosphère de Titan : Production et caractérisations physico-chimiques d'analogues des aérosols et de la phase gazeuse. *Journal*.
- Flynn, G. J. (1996) The Delivery of Organic Matter from Asteroids and Comets to the Early Surface of Mars. *Earth Moon and Planets*, 72, 469-474.
- Gontareva, N. B. (2005) Photochemical stability of biomolecules in the experiments modelling Martian surface conditions. *International Journal of Astrobiology*, 4, 93-96.
- Guan, Y. Y. (2006) Photochimie expérimentale en orbite terrestre : élaboration d'un protocole de dépôt de films de molécules organiques. *Rapport de deuxième année de Master*, 39.
- Hunten, D. M. (1979) Possible Oxidant Sources in the Atmosphere and Surface of Mars. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 71-78.
- Kuhn, W. R. and Atreya, S. K. (1979) Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 57-64.
- Okabe, H. (1978) *Photochemistry of small molecules*, A Wiley-Interscience Publication, New York: Wiley, 1978.
- Oro, J. and Holzer, G. (1979) The Photolytic Degradation and Oxidation of Organic Compounds Under Simulated Martian Conditions. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 153-160.
- Patel, M. R., Zarnecki, J. C. and Catling, D. C. (2002) Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science*, 50, 915-927.
- Rodier, C., Sternberg, R., Szopa, C., Buch, A., Cabane, M. and Raulin, F. (2005) Search for organics in extraterrestrial environments by in situ gas chromatography analysis. *Advances in Space Research*
- Space Life Sciences: Astrobiology: Steps toward Origin of Life and Titan before Cassini*, 36, 195-200.
- Rodier, C., Vandenabeele-Trambouze, O., Sternberg, R., Coscia, D., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., Vidal-Madjar, C., Cabane, M., Israel, G., et al. (2001) Detection of martian amino acids by chemical derivatization coupled to gas chromatography: In situ and laboratory analysis. *Advances in Space Research*, 27, 195-199.
- Shindo, M. (2002) Spectroscopie UV et IR des polynes applications aux atmosphères planétaires et au milieu interstellaire. *PhD thesis Université Paris VII*.
- Simoneit, B. R. T. (2004) Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research*, 33, 1255-1261.
- Simoneit, B. R. T., Summons, R. E. and Jahnke, L. L. (1998) Biomarkers as Tracers for Life on Early Earth and Mars. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 475-483.
- Stoker, C. R. and Bullock, M. A. (1997) Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research*, 102, 10881-10888.
- Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Foing, B. and Ehrenfreund, P. (2006) The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planetary and Space Science*, 54, 296-302.
- Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B. and Ehrenfreund, P. (2005) Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics and Planetary Science*, 40, 1185.

Conclusions générales et perspectives

Dans le cadre de la recherche d'indices de vie sur Mars, les objectifs étaient :

- d'obtenir expérimentalement une signature spécifique des biominéraux de carbonates de calcium par une méthode analytique capable de discriminer les biominéraux carbonatés de leurs homologues de même composition chimique et minéralogique mais formés par des processus abiotiques
- d'étudier la photostabilité et l'évolution de composés organiques d'intérêt exobiologique afin de déterminer quelles sont les molécules résistantes à l'exposition au rayonnement ultraviolet et donc susceptibles d'être présentes sur Mars

Dans un premier temps, les résistances thermiques des biominéraux carbonatés et de leurs homologues abiotiques ont été comparées : les résistances thermiques de tous les échantillons biologiques sont systématiquement moindres que celle des échantillons abiotiques. Un écart de température de 15 °C sépare alors un domaine strictement biologique et un domaine strictement abiotique. Cet écart s'accroît et est de 19 °C entre ce domaine abiotique et les biominéraux carbonatés produits par minéralisation biologiquement induite, c'est-à-dire produits principalement par des organismes primitifs de type procaryotes. Ce résultat est d'autant plus intéressant du fait que si une forme de vie est apparue sur Mars, ce fut probablement une vie primitive. Par conséquent les analyses TG-ATD permettent de séparer le domaine biologique du domaine abiotique.

Les processus physico-chimiques à l'origine de cet écart de température a également été déterminés : les carbonates de calcium biogéniques contiennent plus de défauts cristallins par rapport aux cristaux de calcites abiotiques et leurs réseaux cristallins incorporent des éléments mineurs tels que le magnésium pour la calcite et le strontium pour l'aragonite. Cette incorporation est d'ailleurs une des caractéristiques des carbonates biogéniques. Par conséquent, ces impuretés déforment le réseau cristallin, diminuent la cristallinité des carbonates et rendent les réseaux cristallins thermodynamiquement moins stables. L'augmentation de température joue alors le rôle d'un agent stressant sur les réseaux cristallins et accentue les différences entre les carbonates biogéniques et abiotiques.

Dans un second temps, il apparaît expérimentalement que la majorité des composés organiques sélectionnés ne résistent pas à une exposition directe au

rayonnement ultraviolet de la source d'irradiation. Dans ce cadre, aucun phénomène d'accumulation n'aurait lieu sur Mars pour les composés organiques liés à l'apport du milieu interplanétaire (les acides benzoïques, oxaliques, phtaliques et l'acétate d'ammonium), en se basant sur leur taux de photodestruction en fonction du temps d'exposition au rayonnement ultraviolet ainsi que sur le flux de matière organique carbonée en provenance du milieu interplanétaire. Il est donc peu probable que de tels composés soient présents sur Mars, ce qui est en accord avec les données de la mission Viking.

Toutefois l'irradiation d'au moins un composé organique, l'acide mélitique, produit, par photolyse, un composé organique résistant au rayonnement ultraviolet. Ce produit pourrait être de l'anhydride mélitique et/ou un polymère d'anhydride mélitique. A partir de l'évolution de l'acide mélitique soumis au rayonnement ultraviolet, il est dès lors possible que le sol et/ou le sous-sol de Mars pourraient contenir de la matière organique.

Suite à ces travaux, de nombreux résultats ont donc été obtenus dans le cadre de la recherche d'indices d'une activité biologique sur Mars. D'une part, l'étude de certaines propriétés des biominéraux, telles que leur résistance thermique, par rapport à celle de leurs homologues abiotiques donnent accès à une signature biologique non ambiguë et représente donc une voie prometteuse de mise en évidence d'une forme de vie. D'autre part, la matière organique pourrait résister aux conditions environnementales actuelles de la surface de Mars et être présente. Des méthodes analytiques in situ dédiées à la recherche de ces composés résistants pourraient dès lors être employées afin de les détecter compte tenu du fait qu'ils pourraient également apporter de nombreux indices sur la présence d'une activité biologique voire d'une chimie prébiotique.

Ces travaux présentent de prometteuses perspectives : concernant l'étude des biominéraux, il a été évoqué que la principale contrainte imposée était d'obtenir expérimentalement une signature biologique des biominéraux par une méthode exploitable dans le cadre d'une mission d'exploration spatiale martienne in situ. Les analyses thermiques ATD pourraient dès lors être utilisables dans le cadre de la recherche d'indices de vie sur Mars (Boynton et al., 1998; Boynton et al., 1999; Boynton and Ming, 2006). Une autre stratégie expérimentale qui sera développée, sera l'utilisation d'une méthode Pyr/GC/MS. Son premier avantage réside dans le fait que son exploitation dans le cadre d'une mission d'exploration in situ martienne est possible (Biemann et al., 1976). Son second avantage concerne l'étape de pyrolyse des échantillons. Lorsque des carbonates de calcium sont chauffés, ceux-ci produisent du CO₂ sous forme gazeuse. La production de CO₂ pourrait alors être

détectée en continu directement par la partie MS de l'instrument, en fonction de la température de chauffage de l'échantillon. En effet la perte de masse (et donc la production de CO₂) d'un échantillon de carbonate s'effectue sur une gamme de température définie (Figure 1).

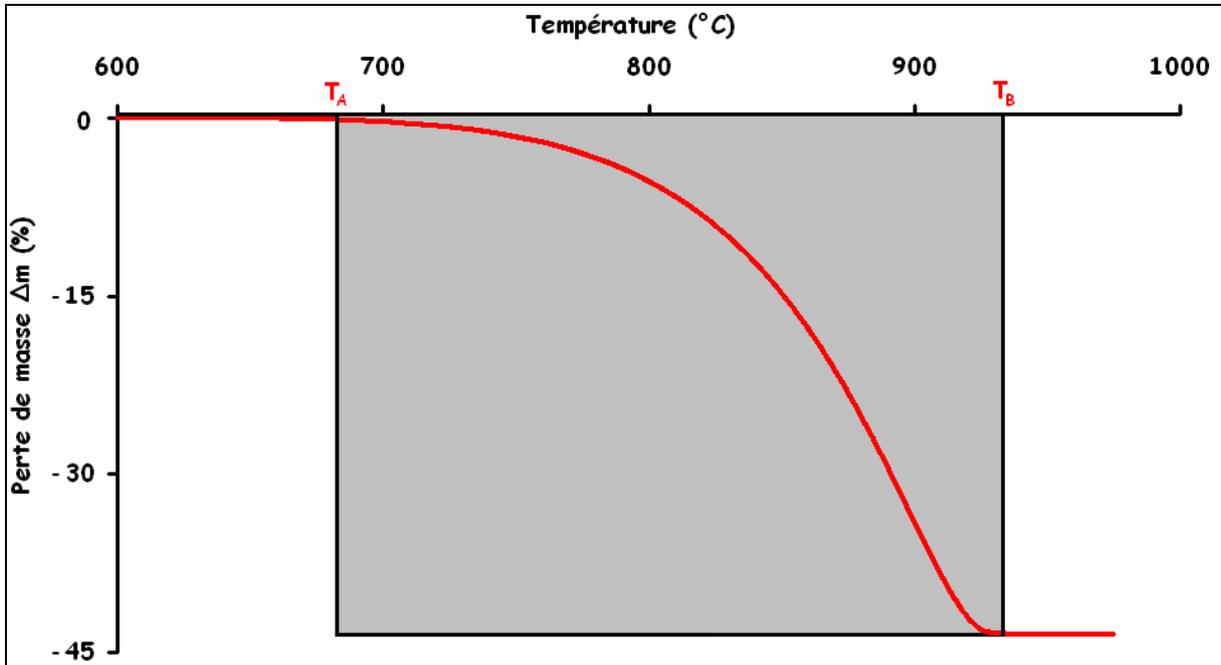


Figure 1 : Perte de masse d'un carbonate de calcium. Cette perte de masse s'effectue sur la gamme de température comprise entre T_A et T_B (zone grise).

Par conséquent les gammes de température des échantillons de carbonate biogéniques et abiotiques pourraient être comparées, ce qui pourrait donner accès à une signature biologique non ambiguë par une méthode Pyr/MS (Figure 2).

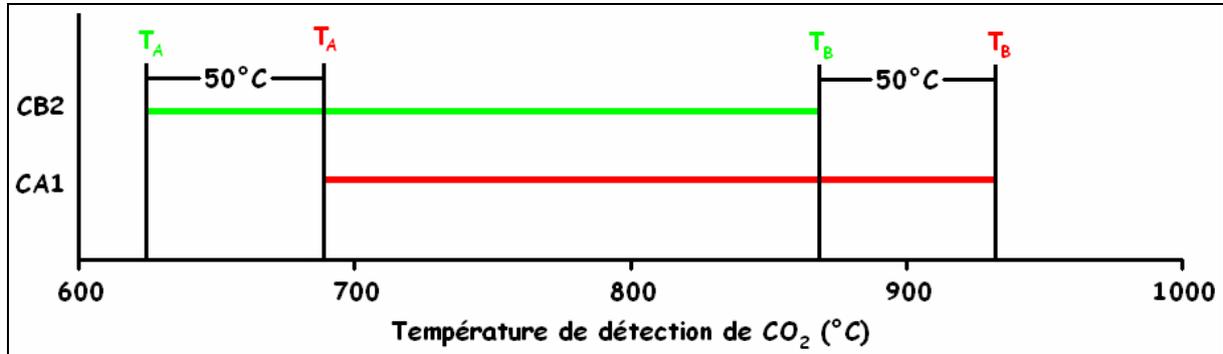


Figure 2 : Simulation des gammes de température de l'échantillon de calcite biogénique CB2 et l'échantillon de calcite CA1 lors de la production de CO₂ obtenues par la détection de CO₂ par une méthode d'analyse Pyr/MS en fonction de la température. Les écarts de température entre les deux gammes seraient de 50 °C

Les analyses par la méthode Pyr/GC/MS pourraient offrir deux autres informations cruciales pour déterminer la présence d'une activité biologique : la détection de matière organique et des analyses isotopiques :

- une autre particularité des biominéraux est que leur formation est souvent compatible avec la présence de matière organique. De manière qualitative, lors du broyage mécanique des échantillons de carbonate, il est plus facile de réduire en poudre les carbonates abiotiques par comparaison avec certains carbonates biogéniques. Par conséquent la résistance mécanique des échantillons biogéniques est plus grande que celle des échantillons abiotiques et la présence de matière organique en est directement à l'origine. Par conséquent lors de la pyrolyse d'un échantillon d'un carbonate biogénique, des composés organiques d'origine biologique peuvent être volatilisés et donc détectés. De plus cette matière organique pourrait être composée de biomarqueurs (hopanoïdes, stéroïdes...) dont l'origine est exclusivement biologique. Pour finir, si cette matière organique est incluse dans la matrice des biominéraux, alors il est possible qu'elle ait été préservée des conditions environnementales actuelles de la surface de Mars. Par ailleurs un programme d'analyses Pyr/MS des échantillons de carbonate biogéniques produits par minéralisation induite a été commencé à être mis en place en collaboration avec le laboratoire LQPEP (Laboratorio de Quimica de Plasmas y Estudios Planetarios, Mexico)

- lors de la décomposition totale d'un carbonate de calcium, l'intégralité du carbone contenu dans le carbonate passe sous forme de CO₂ produit par pyrolyse. Sur Terre, la géochimie isotopique du carbone indique que des processus de fractionnement isotopique sont à l'origine de l'enrichissement en ¹²C ou en ¹³C (les deux isotopes stables du carbone dans la nature) dans certains échantillons. Or l'un des processus admis à l'origine d'enrichissement en ¹²C ($\delta^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) concerne l'activité biologique terrestre. Pour exemple, certains carbonates sédimentaires sont enrichis en ¹²C, ce qui met en évidence leur signature biologique. Le fractionnement isotopique du carbone est donc largement utilisé comme traceur de l'activité biologique terrestre, notamment dans le cas de la recherche des plus anciennes signatures de la vie sur Terre. Par conséquent, les données liées aux enrichissements isotopiques en carbone du CO₂ qui serait dégazé lors de la pyrolyse d'un éventuel carbonate martien, couplées aux deux autres séries de données décrites précédemment, apporterait des arguments solides en faveur d'une activité biologique.

L'étude de la signature biologique de dépôts de carbonates produits par des organismes procaryotes et par minéralisation biologiquement induite, dans un environnement contrôlé qui peut notamment reproduire une atmosphère pure en CO₂ a également été amorcée. Ces dépôts sont synthétisés au laboratoire de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). La pression de CO₂ peut atteindre 2 bars, c'est-à-dire une pression qui pourrait être représentative de l'atmosphère passée martienne durant la période supposée favorable à l'apparition de la vie. L'intérêt principal de ces dépôts réside dans le fait de disposer d'éventuels analogues de dépôts carbonatés formés par une activité biologique primitive sur Mars. Déterminer la signature de tels échantillons est important car les carbonates biologiques terrestres étudiés sont formés sous une pression partielle de CO₂ faible (360 ppm). Cette pression partielle passée à la surface de Mars aurait été de plusieurs bars. Il est donc possible que la quantité plus importante de CO₂ ait une influence sur la signature biologique des dépôts bactériens. L'intérêt sera alors de quantifier expérimentalement si ce paramètre a une influence sur la résistance thermique de ces dépôts et donc la signature biologique de dépôts carbonatés biologiques martiens.

D'autres paramètres pourraient également avoir une influence sur la signature biologique de biominéraux en carbonates : en effet, quelques études indiquent que les carbonates seraient photodissociés dans un environnement ultraviolet comparable à celui qui règnerait à la surface de Mars. Puisque une chambre de simulation (expérience MOMIE) reproduisant le rayonnement ultraviolet à la surface

de Mars dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 190 et 250 nm est disponible, des irradiations de dépôts bactériens de carbonates seront effectuées. La résistance thermique des biominéraux irradiés sera alors analysée pour vérifier si le rayonnement ultraviolet est capable de modifier ou non leur signature biologique.

Pour finir, dans le chapitre 2, quatre autres familles de biominéraux d'intérêt martien ont été répertoriées : les sulfates (gypse, jarosite), les sulfures (greigite), les oxydes (magnétite) et les hydroxydes (ferrihydrite, goëthite). Pour exemple, les sulfates pourraient être des cibles intéressantes car :

- ils ont été détectés directement au sol par les instruments embarqués sur les rovers Spirit et Opportunity
- ils sont produits par des organismes primitifs (Jannasch and Mottl, 1985; Fernández-Remolar, 2006; Amils et al., 2007)

Il est fort probable que la formation de ces sulfates martiens traduise des phénomènes d'évaporation en l'absence d'activité biologique. Toutefois il est également envisageable qu'une partie soit directement imputable à une activité biologique. De plus la présence de ces sulfates apporte deux informations importantes :

- les conditions environnementales de la surface de Mars ont été favorables à la formation de sulfates et potentiellement à celle de sulfates biogéniques
- les dépôts de sulfates ont été préservés sur des périodes supérieures à 3 milliards d'années

Par conséquent les sulfates représentent des cibles d'intérêt exobiologique et dans cette optique, tout comme avec les carbonates, il sera intéressant de mettre en place un protocole expérimental capable de discriminer les biominéraux de sulfates et leurs homologues produits dans des conditions abiotiques et notamment évaporitiques. Les analyses en TG-ATD pourraient dès lors apporter de nombreuses informations sur les comportements de ces biominéraux en fonction de la température.

Concernant l'étude de la résistance de la matière organique, la technique de dépôt de matière organique par sublimation continuera à être exploitée, couplée aux analyses par spectroscopie infrarouge. L'irradiation de tels dépôts et les analyses IR permettront de continuer à mettre en évidence la formation de composés résistants

au rayonnement ultraviolet (e. g. l'acide mélitique) car certains composés organiques irradiés (acide phtalique, acétate d'ammonium et diploptène) n'ont pas été complètement détruits dans la gamme de temps d'irradiation maximale de l'expérience MOMIE. A l'image de l'acide mélitique, il est possible que des composés organiques résistants soient également produits. Leurs identifications prennent toute leur importance afin à la fois de :

- proposer quels sont les composés organiques à rechercher à la surface de Mars par les futures missions d'exploration martienne (expériences SAM sur MSL 2009 et MOMA sur Exomars 2013).
- avoir la capacité de déterminer l'origine des composés organiques résistants : milieu planétaire ou éventuelle vie martienne

Pour exemple, l'expérience SAM (Sample Analysis at Mars, le LISA est l'un des principaux fournisseurs des instruments scientifiques de cette expérience) se compose d'un instrument GC/QMS (Quadrupole Mass Spectrometer). Cet instrument est notamment dédié aux analyses d'échantillons de sol afin d'identifier les composés organiques (e. g. des biomarqueurs), leurs sources et leurs éventuels processus de transformations. En amont, grâce à l'expérience MOMIE, les molécules résistantes aux conditions environnementales de la surface de Mars et donc susceptibles d'être présentes pourront être déterminées ou bien les mécanismes de formation de composés organiques résistants (e. g. l'acide mélitique) et leur nature chimique. Dans le cas de la formation de composés organiques résistants il sera alors possible de lier leur présence sur Mars à la molécule mère et donc à son origine abiotique ou biologique. Par conséquent, à partir des données de laboratoire et les analyses in situ par l'expérience SAM, une origine biologique ou non pourra être attribuée aux éventuels composés organiques qui seront détectés.

Les biomarqueurs produits par des organismes procaryotes seront toujours des cibles prioritaires. En effet les hopanes font partie des molécules organiques terrestres les plus résistantes, capables d'être préservées sur des échelles de temps de plusieurs milliards d'années. Compte tenu que leur mise en évidence est la preuve univoque de la présence d'une activité biologique passée et/ou actuelle, comprendre l'évolution sous irradiation de tels composés devient un enjeu prioritaire dans le cadre de la recherche d'une activité biologique de type terrestre à la surface de Mars.

Pour finir, de nouveaux paramètres environnementaux de la surface de Mars seront rajoutés à l'expérience MOMIE :

- l'étude des conditions environnementales actuelles de la surface de Mars indique que d'autres processus pourraient être à l'origine de la préservation de la matière organique tels que l'effet d'écran, notamment au rayonnement ultraviolet, lié à la présence d'un sol minéral. Des irradiations des composés organiques sélectionnés seront donc effectuées, en présence d'un analogue de sol martien afin de mettre en évidence cet éventuel effet d'écran
- puis la résistance d'un nombre plus large de composés organiques susceptibles d'être présents sur Mars sera étudiée (HAP, acides aminés...) dans une seconde version de l'expérience MOMIE qui sera focalisée sur les phénomènes d'oxydation à l'origine de la destruction de la matière organique. Un protocole expérimental de suivie de l'évolution de la matière organique en présence d'espèces oxydantes telles que le peroxyde d'hydrogène sera mis en place. Le peroxyde d'hydrogène est à la fois présent dans l'atmosphère et, très probablement, dans le sol/sous-sol de Mars. De plus la profondeur de pénétration du rayonnement ultraviolet à la surface de Mars ne concernerait que les premiers millimètres du sol, alors que la diffusion du peroxyde d'hydrogène et les phénomènes d'oxydation affecteraient les premiers mètres du regolith martien.
- enfin l'étape ultime de l'expérience MOMIE sera à la fois de coupler les phénomènes d'oxydation et de photodestruction. Cette étape permettra de reproduire le plus fidèlement possible les conditions environnementales actuelles de la surface de Mars et ainsi comprendre de manière représentative l'évolution de la matière organique à la surface de Mars.

L'ensemble de ces travaux devrait permettre de contribuer, à l'échelle de 5 à 10 ans, à estimer si une activité biologique passée est ou a pu être présente sur Mars. L'exploitation des nombreuses perspectives qui découlent de ces travaux multipliera les stratégies à adopter pour tenter de la mettre en évidence.

Bibliographie

- Amils, R., González-Toril, E., Fernández-Remolar, D., Gómez, F., Aguilera, Á., Rodríguez, N., Malki, M., García-Moyano, A., Fairén, A. G., de La Fuente, V., et al. (2007) Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Rio Tinto case. *Planetary and Space Science*, 55, 370-381.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., III, Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M., Flory, D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R. and Simmonds, P. G. (1976) Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars. *Science*, 194, 72-76.
- Boynton, W. V., Bailey, S. H., Bode, R., Hamara, D. K., Kring, D. A., Lorenz, R. D., Ward, M. and Williams, M. S. (1999) The Thermal and Evolved Gas Analyzer (TEGA) on the Mars Polar Lander. *Journal*, 30, 1914.
- Boynton, W. V., Lorenz, R. D., Bailey, S. H., Williams, M. S. and Hamara, D. K. (1998) The Thermal and Evolved Gas Analyzer (TEGA) on the 1998 Mars Polar Lander. *LPI Contributions*, 953, 3.
- Boynton, W. V. and Ming, D. W. (2006) Use of the Thermal and Evolved-Gas Analyzer (TEGA) on the Phoenix Lander to Detect Sulfates on Mars. *LPI Contributions*, 1331, 18.
- Fernández-Remolar, D. C. (2006) The subsurface and surface acidic system of Rio Tinto: Sulfur and iron transfer from underground weathering to subaerial precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 70, 171.
- Jannasch, H. W. and Mottl, M. J. (1985) Geomicrobiology of Deep-Sea Hydrothermal Vents. *Science*, 229, 717-725.

Conclusion

In the framework of the search for life clues at Mars, we aimed to:

- obtain experimentally a specific biological signature of calcium carbonated biominerals by an analytical tool able to discriminate them and their counterparts formed by abiotic processes
- study the photostability and the evolution of organic compounds of exobiological interest in order to determine which are the UV radiation resistant molecules and which are also likely to be present on the Mars surface

First, we compared biogenic and abiotic carbonate thermal resistances: thermal resistances of all the biological samples are systematically less compared to the abiotic samples. We observed a 15 °C difference between a strictly biological domain and a strictly abiotic domain, and a 19 °C difference between this abiotic domain and the carbonated biominerals synthesized by biologically induced mineralization, i.e. mainly by prokaryotic primitive organisms. These results are interesting; according to the fact that we supposed that if a life form appeared at Mars, it was a primitive life. Hence DTA-TG analyses represent a method able to separate the biological domain and the abiotic domain.

We determined the physicochemical processes which explain these temperature differences: the crystal lattice of biogenic calcium carbonates contains more crystalline defects compared to the abiotic calcite crystals, and incorporate minor elements such as magnesium for calcite and strontium for the aragonite. These element incorporations are besides one of the biogenic carbonate characteristics. Hence these impurities disturb the crystal lattice and decrease the carbonate crystallinity. The crystal is thermodynamically less stable. The temperature increase become a "stressing" agent and accentuates the differences between biogenic and abiotic carbonates.

Second, we experimentally observed that the majority of the selected organic compounds do not resist if directly exposed to UV radiation. We also estimated that no accumulation process occurs for the organic compounds related to the interplanetary medium contributions on the Mars surface (the benzoic, oxalic, phthalic acids and the ammonium acetate). These compounds would not be present at Mars. Hence these results are in accordance with Viking mission data.

However we noticed that the irradiations of the mellitic acid produced a UV radiation resistant organic compound. We tried to reveal it and to determine its chemical composition. We deduced from the evolution of mellitic acid exposed to UV radiations that the martian surface/subsurface could contain organic matter

From these works, we obtained results in the framework of the search for clues of a biological activity at Mars. On the one hand, the study of particular biomineral properties, such as their thermal resistances compared to their abiotic counterparts, revealed a non ambiguous biological signature and represents a promising approach to search for martian life. On the other hand, we noticed that organic matter could resist to the current environmental conditions of the Mars surface and could be present. Analytical tools dedicated to in situ measurements could be used in order to detect the resistant organics and could characterize their biological or abiotic origin.

Publications liées à ces travaux

- Stalport, F., Coll, P., Cabane, M., Person, A., Navarro-Gonzalez, R., Raulin, F., Vaulay, M. J., Ausset, P., McKay, C. P., Szopa, C., Zarnecki, J. (2005) Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 1 - Calcite. *Geophysical Research Letters*, 32, 205.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Person, A., Navarro-Gonzalez, R., Cabane, M., Ausset, P., Vaulay, M.J. (2007) Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 2 - Aragonite. *Geophysical Research Letters*, 34, p. 24102
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. and Raulin, F. (sous presse) Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project. *Advances in Space Research*
- Cottin, H., Coll, P., Coscia, D., Fray, N., Guan, Y. Y., Macari, F., Raulin, F., Rivron, C., Stalport, F., Szopa, C., et al. (sous presse) Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan and Mars: laboratory and in lower Earth orbit experiments. *Advances in Space Research*
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F. (Accepté dans *Astrobiology*) Behaviour of carboxylic acids exposed to the surface Martian UV radiation conditions

1. Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 1 – Calcite

Stalport, F., Coll, P., Cabane, M., Person, A., González, R. N., Raulin, F.,
Vaulay, M. J., Ausset, P., McKay, C. P., Szopa, C., Zarnecki, J.

Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 1 - Calcite

Fabien Stalport,¹ Patrice Coll,¹ Michel Cabane,² Alain Person,³
Rafael Navarro González,^{1,4} Francois Raulin,¹ Marie Jo Vaulay,⁵ Patrick Ausset,¹
Chris P. McKay,⁶ Cyril Szopa,² and John Zarnecki⁷

Received 16 August 2005; revised 25 October 2005; accepted 8 November 2005; published 15 December 2005.

[1] Several lines of evidence suggest that early Mars once had liquid water on its surface, a denser atmosphere and a mild climate. Similar environmental conditions led to the origin of life on the Earth more than 3.5 billion years ago; consequently, life might also have originated on Mars. The Viking landers searched for evidence of organic molecules on the surface of Mars, and found that the Martian soil is depleted in organics at ppb levels at the landing sites. We contend that inorganic compounds could give us interesting clues as to the existence of possible biological activity in future astrobiological missions to Mars. Consequently, we have investigated the physical and chemical properties of calcite, which could be expected on Mars because liquid water was certainly present on the surface of early Mars and carbon dioxide was abundant in its atmosphere. Calcite is interesting because on Earth this mineral is produced by abiotic processes as well as by biological activity. One may suppose that crystalline defects and trace element in the crystal lattice and the growth speed of biotic calcites must indicate a difference between them and pure abiotic calcites. We investigated twelve different terrestrial calcite samples from various origins: biotic, diagenetic and abiotic. The minerals were studied by X-ray diffraction and electron scanning microscopy to determine their mineralogical and chemical composition, and differential thermal analysis coupled to thermogravimetric analysis (DTA-TG) to determine their thermal behavior. Our results show that the thermal degradation of abiotic calcite starts at a temperature at least 40°C higher than the degradation temperature of any biotic calcite investigated. Consequently, in the case of a Martian in-situ study or in a sample return mission, the analysis of Martian minerals by DTA-TG represents a promising approach to detect evidence of past

biological activity on Mars. **Citation:** Stalport, F., et al. (2005), Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 1 - Calcite, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L23205, doi:10.1029/2005GL023403.

1. Introduction

[2] Environmental conditions favorable for the emergence of life similar to that on Earth must have been present on Mars during the first hundred million years after its formation, or even more recently [Ori, 1999]. These conditions included a dense atmosphere [Pollack et al., 1987], liquid water on the surface and mild temperatures [Carr, 1986; Paige, 2005]. The first microorganisms may have been present on Earth under similar environmental conditions as early as 3.8 billion years ago [Schopf, 1993; Mojzsis et al., 1996]. Consequently, it is possible that life originated on Mars just as it originated on primitive Earth.

[3] The principal objective of the two landers of the Viking Mission was to search for evidence of biological activity in the top layers of the Martian soil. Different experiments for detecting present life were carried out, in particular in terms of organic molecule detection (For complete information, see Biemann et al. [1977], Oyama and Berdahl [1977], Levin and Straat [1977], and Klein [1979]). No organic molecule was detected at the landing site; this put serious questions on the possibility of extent or extinct life on Mars. Moreover the results of the exobiological experiments of the two Viking landers suggested the presence of oxidants in the Martian soil (detected in the atmosphere [Encrenaz et al., 2004] and assumed to exist in the soil).

[4] Since Mars continues to be a relevant object of astrobiological interest, there are several space missions planned for the search of present and/or past life in the subsurface [Cabane et al., 2004]. Following the difficulty of detection of organic compounds on the surface of Mars, we propose to evaluate the potential of inorganic compounds as tracers of biological activity. In this paper we first focus on carbonates, the presence of which are suggested because of the past presence of liquid water and its atmosphere of CO₂ [Owen, 1992]. Even if no large carbonate deposit has been detected yet, carbonates were found to be part of the Martian dust material [Bandfield et al., 2003], and the analyses of several Martian meteorites pointed to their presence which could be of Martian origin [McKay et al., 1996]. The carbonates are interesting to study because on Earth they are produced by abiotic processes but also by

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris XII, Créteil, France.

²Service d'Aéronomie du CNRS, SA/IPSL, Université Paris VI, Paris, France.

³Laboratoire de Géologie Sédimentaire, Université Paris VI, Paris, France.

⁴Formerly at Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico.

⁵Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODYS), Université Paris VII, Paris, France.

⁶Space Science Division, NASA Ames Research Center, Moffett Field, California, USA.

⁷Planetary and Space Sciences Research Institute, Open University, Milton Keynes, UK.

Table 1. Presentation of the Different Calcite Samples Studied and Their Origins^a

| Codes | Name | Origin | X-Rays Diffraction Results | MEB Results |
|-------|--------------------------------|-------------|-------------------------------------|----------------|
| FBC1 | sea urchin fossilized | Chile | calcite | high magnesium |
| MBC1 | oyster | France | calcite | no |
| MBC4 | tunicates | France | calcite, a few quartz | high magnesium |
| MBC5 | crab | France | calcite | high magnesium |
| MBC6 | alga | France | calcite, a few quartz | high magnesium |
| DC1 | carbonate, Valley of the Moon | Chile | calcite, a few quartz and feldspars | low magnesium |
| DC2 | carbonate, Arecibo | Puerto Rico | calcite | low magnesium |
| DC4 | carbonate, New Zealand | New Zealand | calcite, a few quartz | no data |
| DC6 | carbonate, Shakespeare Cliff | England | calcite | no data |
| DC8 | carbonate, Ardeche | France | calcite, a few quartz | no |
| AC3 | calcite crystal | France | calcite | no |
| AC5 | Iceland spar (calcite crystal) | France | calcite | no |

^aThey present a large wide at the surface of the Earth. The FBC samples are fossil biotic calcites, the MBC samples are current biotic calcites (shells and bacterial deposits). The DC samples are diagenetic calcites (carbonated rocks). The AC are abiotic calcites (crystals). Results of the analyses in X-ray diffraction confirm the mineralogical composition of the samples: Some samples are very pure, others have low traces of parasitic minerals (quartz and feldspar). Results of the scanning electron microscopy analysis show that biotic calcites are the only one to incorporate magnesium in their crystalline structure whereas abiotic calcites are pure.

biologically induced or controlled mineralization [Mann, 2001]. Additionally the most primitive terrestrial organisms on the Earth are biomineralized carbonates [Schopf, 1993; Westall *et al.*, 2004]. The hypothesized Martian carbonates could have also been produced partially by biotic processes in the case that even a primitive form of life had originated there. Due to the short period of time during which any hypothetical Martian life would have been able to appear and be sustained, we assume that it was certainly only represented by very primitive forms similar to the terrestrial primitive forms. Thus a comparison of the signatures of carbonate of biotic and abiotic origins represents an interesting approach for the detection of biological activity on the surface of Mars.

2. Sample Description

[5] The present paper is devoted to a study of calcite, CaCO_3 , a common mineral on Earth, that could be present on Mars if one assumes the transformation of gaseous CO_2 into solid carbonates. Calcite can be formed from three possible processes on Earth: a biotic process, a diagenetic process and an abiotic process [Tucker and Wright, 1990]. Many living organisms, eukaryotes and prokaryotes, are able to biomineralize calcite by biologically induced or controlled mineralization. Carbonate rocks like limestones are mainly produced on the oceanic floor by precipitation of carbonates (mainly calcite) of only biotic origin. Calcite is also produced by purely chemical precipitation according to different processes (magmatism, dissolution and precipitation, metamorphism, hydrothermalism) which are completely independent of the presence of life. Finally, calcite is also the result of diagenesis. In this process biotic phases change by mechanisms of dissolution-recrystallization adapting to the new thermodynamic conditions of their new abiotic environment. Thus diagenetic calcite structure will be a mixing between biotic and abiotic calcite structure.

[6] Several samples were investigated (Table 1). They were selected among fossil or contemporary specimen, collected around the world, composed mostly of calcite. They were grouped in three families, according to their mode of formation. These are (i) biotic calcites, divided into

two subgroups, modern biotic calcites (MBC) and fossil biotic calcites (FBC); (ii) diagenetic calcites (DC) and (iii) abiotic calcites (AC).

3. Sample Preparation

[7] The minerals were ground in an agate mortar (size grains $<50\mu\text{m}$). The chemical composition of the mortar was selected to avoid any contamination of the sample. Before the crushing of each sample, mortars were cleaned with nitric acid in distilled water to dissolve possible grains of previous samples, also to avoid any contamination.

4. Experimentation

[8] Three different analyses were carried out in all samples:

[9] i- X-ray diffraction to determine the mineralogical composition of the samples. The measurements were achieved with a SIEMENS diffractometer ($\text{Cu K}\alpha$)

[10] ii- Electron scanning microscopy to estimate the chemical elemental composition of calcite minerals. The measurements were achieved with a JEOL microscope (type JSM-6031-F)

[11] iii- Differential thermal analysis coupled with a thermogravimetric analysis (DTA-TG) to compare thermal degradations of the samples of biotic origin and abiotic origin. Samples were heated in a DTA-TG SETARAM 92-10. The samples are deposited in an alumina crucible (Al_2O_3) which is thermally inert: no transition phase nor loss of mass. The inert reference is alumina (alumina powder (Al_2O_3)). The mass deposited in the crucible is 20 to 40 mg. The conditions of heating are 20°C per minute from ambient ($\sim 25^\circ\text{C}$) to 1000°C under one bar of an inert atmosphere of N_2 circulating at the rate of 1 liter per minute to evacuate formed gases (e.g. CO_2) and to avoid their accumulation. The sample mass losses are measured with a microbalance.

5. Results and Discussion

[12] The samples were first analyzed with X-ray diffraction. The results are presented in Table 1. They are mainly composed of calcite with traces (a few percent) of parasitic

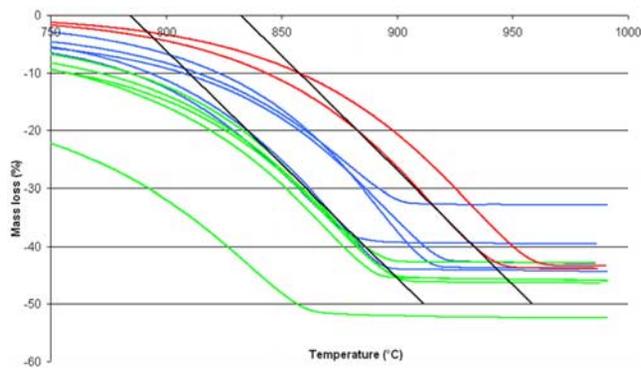


Figure 1. Mass loss (ML) of the different calcite samples as a function of the temperature $ML = (M/M_i) - 1$ with M the sample mass at a given temperature and M_i the initial sample mass. Two domains are clearly highlighted according to the origin of the sample. The first one is the biotic calcite domain in green, and the second one is the abiotic calcite field in red. The temperature difference obtained between the two fields is approximately 45°C . The diagenetic calcite mass losses (blue) occupy the space between these two domains because they are intermediate between calcites of biotic and abiotic origins.

minerals (quartz, feldspars). These low level “pollutants” have no major influence on the performed thermal analysis.

[13] The results of electron scanning microscopy are presented in Table 1. It can be seen that the calcites of abiotic origin are pure, whereas most of the biotic calcites have magnesium in their crystalline structure. Biotic calcites have in their crystal lattice a higher number of trace elements and imperfections compared to abiotic calcites. These defects are due to the growth speed of the biotic calcite grains and the imperfections are due to substitutions of calcium atoms by other chemical elements (magnesium in this case). These defects and imperfections increase the calcite crystal entropy and structurally weaken the calcite [Astilleros *et al.*, 2002].

[14] Differential thermal analysis is based on sample heating. Thermogravimetry (TG) provides Quantification of the sample mass loss and comparison of thermal degradations of the biotic samples with their abiotic equivalents. If a biotic sample mineral has more trace elements and imperfections in its crystal lattice it is more fragile structurally, and should then be thermally degraded at temperatures lower than an abiotic mineral.

[15] In theory, calcite mass losses begin at temperatures between 700°C and 950°C . They are caused by the decomposition of the calcite which releases CO_2 under its gaseous state and forms calcium oxide CaO . When the temperature of 1000°C is reached at the end of the analyses, the reaction is total and the theoretical mass loss by-production of CO_2 for a pure calcite is approximately 44%. This endothermic reaction can be described as following [L’vov *et al.*, 2002].



[16] The data showing the mass loss of the sample (emission of gaseous CO_2) during the temperature increase is shown in Figure 1, where mass loss (as a percentage) is plotted as a function of temperature.

[17] Two domains are clearly highlighted according to the origin of the sample. The first one corresponds to the biotic calcite domain, both fossil and current, and the second one to the abiotic calcite domain (respectively displayed in green and red in Figure 1). These domains have been bordered by oblique parallel lines (roughly parallel to the average maximum mass variation). The two domains defined by these lines are the biotic, lower temperature, and abiotic, higher temperature. The temperature difference obtained between the two parallel lines is approximately 45°C , indicating a quite clear separation of the areas. We also observe that the mass losses of the diagenetic calcites occupies the space between these two domains, which corresponds exactly to the definition of diagenetization, namely they are intermediate between biotic calcites and abiotic calcites. Moreover, it can be observed that the diagenetic calcites are closer to the abiotic domain, whereas the diagenetic calcites which preserved a part of their biotic signature are closer to the biotic domain border.

[18] For a more precise determination of the temperature difference between the two domains, mass loss data are represented, as a function of the temperature T , as the first derivative of the mass (dM_L/dT) (Figure 2). Hence the maximum of each derivative curve represents the inflection point of the original curve, i.e. the temperature at which the mass loss rate is most significant. We can then simply use these particular points to delineate the different domains. The temperature difference between biotic and abiotic domains is about 40°C . Again, most of the diagenetic calcites are found in the space between these two domains (Figure 2).

[19] Biotic calcites are structurally more fragile than abiotic calcites due to trace element (magnesium), crystal

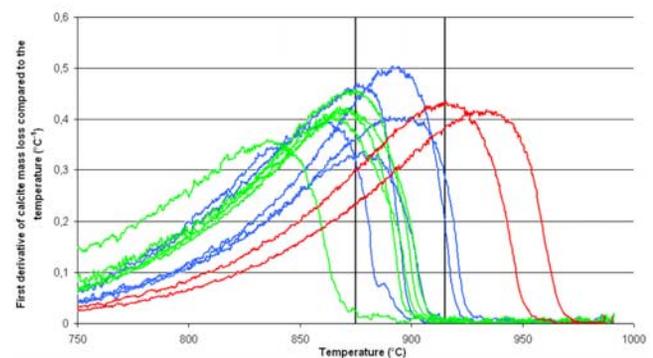


Figure 2. First derivative of the calcite sample mass loss according to the temperature ($dML/dT = f(T)$). The temperature difference between the biotic domain (green) and the abiotic domain (red) is approximately 40°C (materialized by the black vertical lines). The diagenetic calcite (blue) occupies the space between these two domains again.

defects (sample MBC1 of biotic origin is a pure calcite consequently its mass loss is due principally to crystal defect) and speed growth. Finally two diagenetic calcite samples are old biotic calcite deposits and their respective mass losses are located at the border of the biotic domain. This means that these samples preserved their biotic signature in spite of the circulation of fluids specific to terrestrial conditions, which erase these biotic signatures by diagenesis. This result is encouraging for a possible preservation of mineral biotic calcite structures at Mars for billion years, as there are probably no fluid circulations on Mars because of the low atmospheric pressure and minimal liquid water activity.

6. Conclusion

[20] The principal aim of these experiments on carbonates was to propose an effective technique of analysis in the characterization of samples of abiotic origin and possibly biotic origin on Mars and a simple technique of analysis for future space missions.

[21] The technique of thermal analysis allows us to observe a clear difference between carbonate samples of biotic and abiotic origin. This work shows that the thermal degradation of abiotic calcite occurs at a temperature at least 40°C higher than the degradation of any biotic calcite. The knowledge of the above biotic and abiotic limits can be used to define the 'degree of biomineralization' of a given sample, from highly diagenetized to fully biotic minerals. It is easy to understand that the defects due to the fast growth of the biotic carbonates, the substitution of calcium atoms by other elements during this growth, increase their fragility, hence their sensibility to thermal stresses. Consequently, in the case of a Martian in-situ or sample return experiments, the techniques of thermal analyses DTA-TG represent a promising approach to detect evidence of past biological activity on Mars.

[22] Future studies will focus on carbonates linked to primitive living organisms. These will include stromatolites and microbialites, bacterial carbonate deposits that are the oldest fossils of biological activity traces known on the Earth. The second point will be the addition of more carbonate references like aragonite. One extension of this work will be to study other biomineralisation such as nitrates, sulphates, phosphate, silica.

[23] A persistent question however concerns the preservation of biotic carbonates on Mars. Could biotic structures of primitive organisms on Martian subsoil have been preserved? Carbonates formed by an organism through biologically induced or controlled mineralization have in general a good potential of fossilization compared to organic matter. Organic matter is very quickly degraded by predation, putrefaction, and/or oxidation, whereas biotic carbonates precipitate, accumulate and form a sedimentary layer. Burial and diagenesis then will transform this layer into a carbonated sedimentary rock [Tucker and Wright, 1990]. The transformation of sediment into sedimentary rock will produce a rock containing the deposits of fossil biotic carbonates which keep their original mineralogical composition. The crystalline structure of biotic carbonate (macro and microstructure) is very well preserved, thus there is conservation of this biotic signature [Tucker and

Wright, 1990]. However, the conservation of this original mineralogy is often temporary: the fluid circulations (rain, water) in the rock partially or entirely dissolve biotic carbonates when they emerge. Vacuums are filled by secondary precipitation of another mineral (abiotic calcite, silica ...). These fluid circulations are common in the terrestrial subsoil but on Mars there are no fluid circulations able to dissolve Martian subsoil biotic structures since the loss of the atmosphere and liquid state water more 3 billion years ago [Martineau and Pollard, 2003]. Thus hypothetical biotic structures may be preserved on Mars even now, and their presence may be deduced using simple techniques such as DTA-TG, by measuring the temperatures at which they break down, delivering gaseous CO₂ under endothermic reactions.

[24] **Acknowledgment.** We gratefully acknowledge funding by CNES.

References

- Astilleros, J. M., C. M. Pina, L. Fernandez-Diaz, and A. Putnis (2002), Metastable phenomena on calcite {1014} surfaces growing from Sr²⁺-Ca²⁺-CO₃²⁻ aqueous solutions, *Chem. Geol.*, *193*, 93–107.
- Bandfield, J. L., T. D. Glotch, and P. R. Christensen (2003), Spectroscopic identification of carbonate minerals in the Martian dust, *Science*, *301*, 1084–1087.
- Biemann, K., et al. (1977), The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars, *J. Geophys. Res.*, *82*, 4641–4658.
- Cabane, M., et al. (2004), Did life exist on Mars? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (sample analysis at Mars), *Adv. Space Res.*, *33*(12), 2240–2245.
- Carr, M. H. (1986), Mars—A water-rich planet?, *Icarus*, *68*, 187–216.
- Encrenaz, T., B. Bézard, T. K. Greathouse, M. J. Richter, J. H. Lacy, S. K. Atreya, A. S. Wong, S. Lebonnois, F. Lefèvre, and F. Forget (2004), Hydrogen peroxide on Mars: Evidence for spatial and seasonal variations, *Icarus*, *170*, 424–429.
- Klein, H. P. (1979), The Viking mission and the search for life on Mars, *Rev. Geophys.*, *17*, 1655–1662.
- Levin, G. V., and P. A. Straat (1977), Recent results from the Viking labeled release experiment on Mars, *J. Geophys. Res.*, *82*, 4663–4667.
- L'vov, B. V., L. K. Polzik, and V. L. Ugolkov (2002), Decomposition kinetics of calcite: A new approach to the old problem, *Thermochim. Acta*, *390*, 5–19.
- Mann, S. (2001), *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford Univ. Press, 198 pp., New York.
- Martineau, N., and W. Pollard (2003), Ground ice on Earth and Mars, *Eos Trans. AGU*, *84*(46), Fall Meet. Suppl., Abstract P11B-1039.
- McKay, D. S., E. K. Gibson, K. L. Thomas-Keprta, H. Vali, C. S. Romanek, S. J. Clemett, X. D. F. Chiller, C. R. Maechling, and R. N. Zare (1996), Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001, *Science*, *273*, 924–930.
- Mojzsis, S. J., G. Arrhenius, K. D. McKeegan, T. M. Harrison, A. P. Nutman, and C. R. L. Friend (1996), Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago, *Nature*, *384*(6604), 55–59.
- Ori, G. G. (1999), Variability of surface processes on Mars and their implication on the geological and climatic history, paper presented at DPS Meeting 31, Am. Astron. Soc., Washington, D. C.
- Owen, T. (1992), The composition and early history of the atmosphere of Mars, in *Mars*, edited by H. H. Kieffer et al., pp. 818–834, Univ. of Ariz. Press, Tucson.
- Oyama, V. I., and B. J. Berdahl (1977), The Viking gas exchange experiment results from Chryse and Utopia surface samples, *J. Geophys. Res.*, *82*, 4669–4676.
- Paige, D. A. (2005), Ancient Mars: Wet in many places, *Science*, *307*, 1575–1576.
- Pollack, J. B., J. F. Kasting, M. Richardson, and K. Poliakov (1987), The case for a wet, warm climate on early Mars, *Icarus*, *71*, 203–224.
- Schopf, J. W. (1993), Microfossils of the early Archean Apex Chert: New evidence of the antiquity of life, *Science*, *260*, 640–646.
- Tucker, E. M., and V. P. Wright (1990), *Carbonate Sedimentology*, 482 pp., Oxford Univ. Press, New York.
- Westall, F., B. Hofmann, and A. Brack (2004), The search for life on Mars using macroscopically visible microbial mats (stromatolites) in

3.5 3.3 Ga cherts from the Pilbara in Australia and Barberton in South Africa as analogues, paper presented at 35th Lunar and Planetary Science Conference, Natl. Aeronaut. and Space Admin. (NASA), League City, Texas.

P. Ausset, P. Coll, R. N. González, F. Raulin, and F. Stalport, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris XII, Paris VII, F-94010 Créteil, France. (stalport@lisa.univ-paris12.fr)

M. Cabane and C. Szopa, Service d'Aéronomie du CNRS, SA/IPSL, Université Paris VI, T45-B102, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France.

C. P. McKay, Space Science Division, MS 245-3, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035-1000, USA.

A. Person, Laboratoire de Géologie Sédimentaire, Université Paris VI, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France.

M. J. Vaulay, Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes (ITODY), Université Paris VII, F-75005 Paris, France.

J. Zarnecki, Planetary and Space Sciences Research Institute, Open University, Milton Keynes, MK15 0BT, UK.

2. Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: part 2 - Aragonite

Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Person, A., Navarro-Gonzalez, R.,
Cabane, M., Ausset, P., Vaulay, M.J.



Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin:

2. Aragonite

F. Stalport,¹ P. Coll,¹ C. Szopa,² A. Person,³ R. Navarro-González,^{1,4} M. Cabane,² P. Ausset,¹ and M. J. Vaalay⁵

Received 29 June 2007; revised 19 October 2007; accepted 13 November 2007; published 19 December 2007.

[1] One of the major objectives of the future Martian surface probes will be to reveal a past or present biological activity. We propose that biominerals could have recorded such an activity at Mars, and thus could be interesting targets for these missions. Therefore, we try to find a method capable to discriminate biominerals from their geochemical counterparts. With this aim, various terrestrial aragonites of biotic and abiotic origins were studied as reference minerals, because they could have also been produced at Mars. Their thermal properties were studied with differential thermal analysis, and then compared. The results show that biotic aragonites thermally decompose at temperatures at least 20°C lower than the temperatures of decomposition of abiotic aragonites. Therefore, the temperatures of thermal degradation of such biominerals could be a relevant parameter to find a past biological activity at Mars, and differential thermal analysis could be useful for situ astrobiological exploration of Mars. **Citation:** Stalport, F., P. Coll, C. Szopa, A. Person, R. Navarro-González, M. Cabane, P. Ausset, and M. J. Vaalay (2007), Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: 2. Aragonite, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L24102, doi:10.1029/2007GL031184.

1. Introduction

[2] The primary objective of the NASA twin rovers, Spirit and Opportunity, operating on the surface of Mars since 2004, was to demonstrate the presence of liquid water in the past. At the same time, the ESA Mars Express probe orbited Mars with the same goal. Mineralogical data recovered from these missions brought evidences that the martian environment was moister during the first hundred millions years following its formation [Bibring *et al.*, 2006]: sulphates, formation of which completely

depends on the presence of liquid water, were detected both by the rovers [Squyres *et al.*, 2004; Christensen *et al.*, 2004; Klingelhöfer *et al.*, 2004] and Mars Express [Gendrin *et al.*, 2005; Bibring *et al.*, 2005]; Mars Express also detected clays deposits [Poulet *et al.*, 2005], i.e. hydrated silicates which are produced by the alteration of mafic or ultramafic rocks in the presence of perennial liquid water [Bibring *et al.*, 2006]. During this period, Mars was profusely bombarded by bodies coming from the interplanetary medium, i.e. meteorites, micrometeorites and comets [Brack, 1998; Botta and Bada, 2002], which are known or suspected to contain organic molecules of prebiotic interest (e.g. amino acids, PAHs...). Finally, the Martian atmosphere must have been denser to keep water liquid. For these reasons, Mars should have been particularly hospitable to the emergence of a kind of biological activity, for a period when life arose on the Earth [Allwood *et al.*, 2006].

[3] If we suppose that life emerged at Mars, fossil records of its activity could have survived during several billions years, up to today. The more common materials known to be produced by living organisms are organic molecules. However, if we except methane possibly detected in the atmosphere [Formisano *et al.*, 2004], no organic molecule was yet detected at Mars, even with in situ analysis [Biemann *et al.*, 1977]. Also, even if it is expected that future space probes could detect organics on the martian surface, it cannot be excluded that the absence of detection of organic molecules could result from their destruction induced by the harsh surface conditions [Oro and Holzer, 1979; Stoker and Bullock, 1997; ten Kate *et al.*, 2006].

[4] In that case, we can assume that traces of a biological activity could have been more efficiently preserved in the form of inorganic materials. Indeed, terrestrial living organisms are able to produce mineral matrices in a process called “biomineralization” [Lowenstam, 1981; Mann, 1983, 2001]. There are two biomineralization processes: (1) biologically induced mineralization (mainly produced by prokaryotic microorganisms). Inorganic minerals are deposited by adventitious precipitation, which occurs from secondary interactions between various metabolic processes and the surrounding environment. The synthesized minerals have no interest for the organism; and (2) biologically controlled mineralization (mainly produced by eukaryotic micro and macroorganisms): the organism uses cellular activities to direct the nucleation, growth, morphology and final location of the mineral that is deposited [Lowenstam, 1981; Mann, 1983; Weiner and Dove, 2003]. It is a highly regulated process that produces

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR 7583, CNRS, Université Paris VII et Paris XII, Créteil, France.

²Service d'Aéronomie, L'Institut Pierre Simon Laplace, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, UMR 7620, CNRS, Verrières-le-Buisson, France.

³Laboratoire de Biominéralisations et Paléoenvironnements, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Paris, France.

⁴Formerly at Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México.

⁵Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes, Université Paris VII, Paris, France.

Table 1. List of the Studied Samples and Their Origin, Chemical Composition, and Mineral Composition^a

| Code | Samples Origin | Location | Age | X-Ray Results | SEM Results |
|------|---------------------------|---------------------------------|-----------|--------------------|--------------|
| AI1 | Microbialite | Trona Pinnacles California, USA | subactual | Aragonite, calcite | C, O, Ca |
| AI2 | Bacterial deposit | Mauritania | current | Aragonite, calcite | C, O, Ca, Sr |
| AI3 | Microbialite | Sicilia | subactual | Aragonite | C, O, Ca |
| AI4 | Microbialite | France | current | Aragonite | C, O, Ca, Sr |
| AC1 | Otolith | Mauritania | current | Aragonite | C, O, Ca |
| AC2 | Nautile | New Caledonia | current | Aragonite | C, O, Ca |
| AC3 | Coral | Tahiti | current | Aragonite | C, O, Ca |
| AC4 | Coral | Tuamotou | current | Aragonite | C, O, Ca |
| AC5 | Coral | La Réunion | current | Aragonite | C, O, Ca |
| AC6 | Coral | France | current | Aragonite | C, O, Ca |
| ACF1 | Gastropod fossilized | Chile | 10 MY | Aragonite | C, O, Ca |
| ACF2 | Brachiopod fossilized | Chile | 10 MY | Aragonite | C, O, Ca |
| ACF3 | Lamellibranche fossilized | France | 200 MY | Aragonite, calcite | C, O, Ca |
| AA1 | Aragonite crystal | Morocco | - | Aragonite | C, O, Ca |
| AA2 | Aragonite crystal | Morocco | - | Aragonite | C, O, Ca |
| AA3 | Aragonite crystal | Tunisia | - | Aragonite | C, O, Ca |
| AA4 | Aragonite crystal | France | - | Aragonite | C, O, Ca |
| AA5 | Aragonite crystal | France | - | Aragonite | C, O, Ca |
| AA6 | Aragonite crystal | Spain | - | Aragonite | C, O, Ca |

^aThe samples labelled with “AI” are current biotic aragonites produced by prokaryotes, and by mineralization biologically induced. The samples labelled with “AC” are current biotic aragonites produced by eukaryotes, and by mineralization biologically controlled. The samples labelled with “ACF” are fossilized biotic aragonites produced by eukaryotes and by mineralization biologically controlled. The samples labelled with “AA” are abiotic aragonites formed by abiotic processes. Results of the X-ray diffraction analyses confirmed the mineralogical composition of the samples: they are composed of aragonite with a few traces of calcite. Their chemical composition is dominated by carbon, oxygen and calcium. A few biologically induced aragonites include strontium in their crystal lattice.

materials (such as bones, shells and teethes) which have specific biological functions and structures.

[5] Biominerals and their abiotic counterparts have the same chemical and mineralogical composition. However their different processes of formation influence the crystal lattice and the presence of minor/trace elements [Weiner and Dove, 2003], thus inducing differences between these minerals. Therefore, we assume that these differences could be sufficient to discriminate between biotic and abiotic minerals, notably from their thermal resistance.

[6] Among minerals produced by living organisms, we chose to focus on calcium carbonates because: (1) their possible presence on the Mars surface is suggested by the past presence of liquid water and its CO₂ atmosphere [Owen, 1992]. Even if no large carbonate deposit has been detected yet, carbonates were found to be part of the Martian dust material [Bandfield et al., 2003], the analyses of several Martian meteorites pointed to their presence, suggesting they could be of Martian origin [Gooding, 1992; McKay et al., 1996; Bridges et al., 2001], and some geomorphological structures (such as karsts) of the Mars surface could be attributed to carbonate deposits [Bérczi, 2005]. (2) Six types of calcium carbonates (i.e. calcite, aragonite, vaterite, calcium carbonate monohydrate, calcium carbonate hexahydrate, and amorphous calcium carbonate) are produced by living organisms [Weiner and Dove, 2003].

[7] We started our study with calcite [Stalport et al., 2005] and showed that it is possible to discriminate between the biotic calcites and the abiotic ones by measuring their temperature of thermal degradation. We then continued the study with aragonite. In the frame of the search for life at Mars, we compared the thermal resistance of aragonite minerals of biotic and abiotic origins, to determine if results

similar to those obtained with calcite can be obtained with aragonite.

2. Samples Description and Preparation

[8] The biotic samples analyzed have been produced either by prokaryotes (biologically induced mineralization producing minerals such as microbialites and bacterial deposits), or by eukaryotes, (biologically controlled mineralization producing minerals such as shells, corals and otoliths). All the studied samples and their characteristics are presented in the Table 1. Among the samples, a few ones have been produced several millions years ago, whereas the others are rather current samples, thus allowing to see the potential effect of aging on the measurements. We compared the properties of these biotic aragonites with those of abiotic ones (crystals).

[9] Each sample was ground in an agate mortar (SiO₂). The obtained powder was then sieved with stainless steel sieves. The size fraction used in this study was composed of particles with diameters in the 63–100 μm range. The mortar and sieves were cleaned with nitric acid (HNO₃) before the preparation of each sample, in order to dissolve possible particles of aragonite remaining from previous samples preparation, in order to prevent any contamination between the different samples studied.

3. Experimentation

[10] Three different analyzes were carried out for the studied samples:

[11] (1) X-ray diffraction to determine the mineralogical composition of the samples. The measurements were achieved with a SIEMENS diffractometer (Cu K α). The wavelength of the line is 1.5418 Å. All the samples were

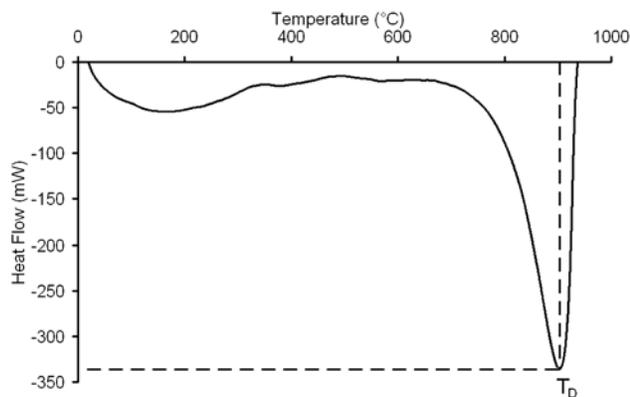


Figure 1. Illustration of thermal exchanges of aragonite measured as a function of the temperature by differential thermal analysis (here for a biotic aragonite AC4). The heat induces a transformation of the aragonite, by endothermic decomposition, into gaseous CO_2 and solid calcium oxide CaO . We observe the maximum for energy absorption for a given temperature that we define as the “temperature of thermal decomposition (TD)” of the studied aragonites.

studied for 2θ diffraction angles ranging from 3° to 72° . Measurements were done by steps of 0.01° , and they lasted 4 seconds for each step. The scattered X-rays are detected with a silicon crystal doped with lithium. Each sample was flattened on a plate as a disc of 1 cm diameter and 0.5 mm thickness.

[12] (2) Scanning Electron Microscope (SEM) to estimate the chemical elemental composition of aragonite minerals. Measurements were achieved with a JEOL microscope (type JSM-6031-F). For the measurements, electrons are emitted from a tungsten cathode. The electrons beam produced has energy of 100 keV. The mass of material used was approximately 1mg for each sample. The studied powders were coated with a platinum film in order to avoid their destruction by the electrons beam.

[13] (3) Differential Thermal Analysis (DTA) to compare the thermal degradation of the studied samples. The measurements were done with a DTA-TG SETARAM 92-10 instrument. The samples were put in an alumina crucible (Al_2O_3) which is thermally inert. The inert reference was also alumina powder. The mass of sample put in the crucible was 30.5 ± 0.5 mg. The conditions of heating were $20^\circ\text{C}/\text{min}$, from the ambient to 1000°C , under 1 bar of an inert atmosphere of N_2 flowing at the rate of $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. This gas flow is used to remove the gaseous molecules which evolve from the sample (e.g. CO_2).

4. Results

[14] From X-rays diffraction measurements, it was shown that the studied samples are essentially composed of aragonite, with a few traces of parasitic minerals (e.g. calcite). The content of calcite observed is too low to influence the thermal degradation of the samples. As a consequence, the obtained results are intrinsic to the studied aragonites (presented in Table 1). The X-rays diffractogram obtained with biotic and abiotic aragonites are slightly different. The observed differences could be explained by the presence of

a larger amount of structural defects in the crystal lattice of the biominerals; compared with abiotic aragonites.

[15] SEM measurements show that each sample includes carbon, oxygen and calcium elements. This result was expected as the chemical formula of aragonite is CaCO_3 . However, we noticed that a few aragonites formed from biologically induced mineralization include a few traces of strontium ($<5\%$). In some biological cases, strontium substitutes calcium in the crystal lattice of aragonite. The presence of strontium in the crystal lattice of biological induced aragonites could distort the crystal lattice. Hence, the entropy and the stabilization energy of aragonite increase and its thermal resistance could decrease [De Yoreo and Vekilov, 2003].

[16] Thermal analyses are based on the heating of the samples from the ambient temperature up to 1000°C . During this heating, aragonite reaches temperatures at which it decomposes into gaseous CO_2 and solid calcium oxide (CaO), which is an endothermic reaction. At 1000°C , this reaction is completed. During the heating of the samples, we obtained a series of data related to the thermal exchanges of aragonites, measured with DTA (Figure 1). These series of data allow us to compare the thermal degradation behaviour of abiotic aragonites with that of biotic aragonites. This behaviour depends on the thermal resistance of the aragonite crystal studied. The parameter selected to compare the different samples is the temperature of thermal decomposition (Figure 1).

[17] DTA measurements enable to discriminate two distinct classes of aragonites (Figure 2): (1) a first class of aragonites which have temperatures of thermal degradation lower than 883°C . This class includes all the studied biotic aragonites, meaning both current and ancient aragonites, formed by biologically induced or controlled processes. We can then discriminate between the aragonites formed by prokaryotes, which have temperatures of thermal degradation lower than 873°C , and the current biotic aragonites formed by eukaryotes, which have temperatures of thermal degradation lower than 881°C . These results therefore show that aragonites produced by prokaryotes are more fragile than those produced by eukaryotes. This seems consistent with the fact that prokaryotes use biologically induced mineralization, which produce poor crystalline aragonites, whereas eukaryotes use biologically controlled mineralization, which produce relatively quite pure crystalline aragonites; (2) the second class of aragonites includes all the abiotic aragonites studied, which have temperatures of thermal decomposition upper than 903°C .

[18] These results thus show that a significant difference exists between the temperatures of thermal decomposition of abiotic aragonites, and those of biotic aragonites. The biotic aragonite samples decompose at lower temperatures (at least 20°C lower) comparatively with the abiotic aragonite samples. This difference of temperature is increased to at least 30°C between these abiotic aragonites and biotic aragonites formed by prokaryotes. This result is the most interesting one because if life appeared at Mars, it was more probably in a primitive form, like prokaryotes, because of the probably short duration of the favourable period for life to emerge [Bibring et al., 2006].

[19] Hence the study of the thermal degradation of aragonite permits to unambiguously discriminate between

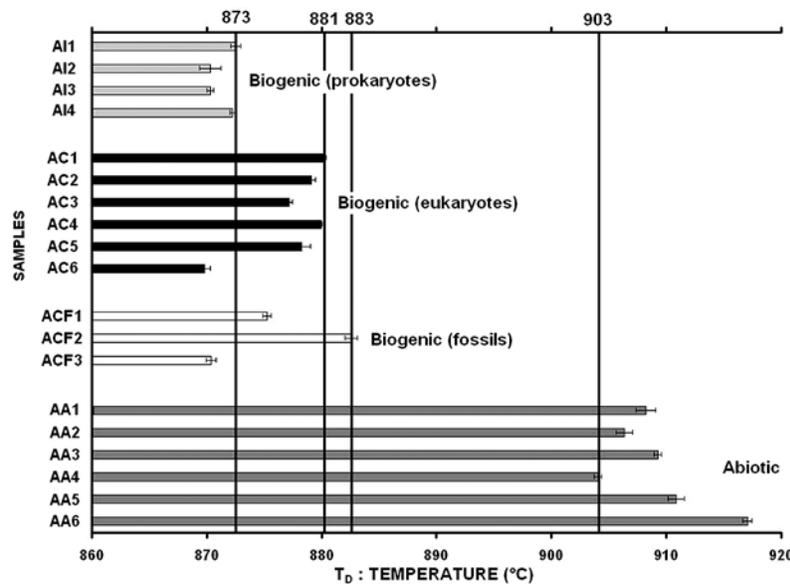


Figure 2. Temperatures of thermal decomposition of the studied aragonite samples. The difference between the temperatures of thermal decomposition of the biotic aragonites, current and fossil (produced by prokaryotes and eukaryotes) and the abiotic ones is approximately 20°C (materialized by black vertical lines). This difference of temperature is increased to 30°C when considering the abiotic aragonites and the biotic aragonites produced by prokaryotes.

biotic and abiotic aragonites, by using their temperatures of thermal decomposition. The observed differences are explained by the presence of a higher number of minor elements (e.g. strontium) and structural defaults in the crystal lattice of biotic aragonites, when compared with abiotic aragonites. These imperfections are induced by the growth speed of the biotic aragonite grains, which is faster than the growth speed of abiotic aragonites [De Yoreo and Vekilov, 2003].

5. Conclusion

[20] Our first work dealt with the calcite biomineralization. The obtained results with DTA permitted to separate calcite minerals formed under purely abiotic conditions from those formed by living organisms, including both eukaryotes and prokaryotes [Stalport et al., 2005]. Following these promising results, we studied aragonite because calcite and aragonite represent the essential of the terrestrial carbonated biomineralizations [Mann, 1983]. Once more, the DTA analyses are shown to be efficient to separate aragonite minerals formed under purely abiotic conditions from those formed by living organisms.

[21] Beyond the discrimination between biotic and abiotic calcites/aragonites, the DTA-TG analysis permits to unambiguously identify bacterial deposits of carbonates, and abiotic carbonated formations. The study of carbonates therefore represents an interesting approach in the framework of the search for life at Mars: (1) if life appeared at Mars, primitive organisms could have formed carbonated biomineralizations; (2) these bacterial deposits could have been preserved for billions years on the Mars surface. Indeed biotic crystalline structures are preserved from the dissolution in the absence of fluid circulations - it seems to be the case at Mars - and can conserve their mineralogical structure and chemical composition. Carbonates formed by

a living organism through biologically induced or controlled mineralization have, in general, a good potential of fossilization compared with organic material. Indeed, organic material can be potentially very quickly degraded by predation, putrefaction, and/or oxidation, whereas biotic carbonates precipitate, accumulate and form a sedimentary layer. Burial and diagenesis then will transform this layer into a carbonated sedimentary rock [Tucker and Wright, 1990]. The transformation of sediments into sedimentary rock will produce a rock containing deposits of fossil biotic carbonates which keep their original mineralogical composition. Then, the crystalline structure of biotic carbonates (macro and microstructure) is very well preserved, and the biotic signature is conserved [Tucker and Wright, 1990]. Thus hypothetical biotic structures may be preserved at Mars up to today, and their presence may be detected using techniques such as DTA, by measuring their decomposition temperatures, delivering gaseous CO₂ through endothermic reactions.

References

- Allwood, A. C., M. R. Walter, B. S. Kamber, C. P. Marshall, and I. W. Burch (2006), Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia, *Nature*, 441, 714–718.
- Bandfield, J. L., T. D. Glotch, and P. R. Christensen (2003), Spectroscopic identification of carbonate minerals in the Martian dust, *Science*, 301, 1084–1087.
- Bérczi, S. (2005), Possibility of Karst morphology on the Martian surface at the Meridiani landing site from comparison with terrestrial analogs, *Lunar Planet. Sci.*, XXXVI, Abstract 1051.
- Bibring, J.-P., et al. (2005), Mars surface diversity as revealed by the OMEGA/Mars Express observations, *Science*, 307, 1576–1581.
- Bibring, J. P., et al. (2006), Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express Data, *Science*, 312, 400–403.
- Biemann, K., et al. (1977), The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars, *J. Geophys. Res.*, 82, 4641–4658.
- Botta, O., and J. L. Bada (2002), Extraterrestrial organic compounds in meteorites, *Surv. Geophys.*, 23, 411–467.

- Brack, A. (1998), *Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle*, Cambridge Univ. Press, New York.
- Bridges, J. C., D. C. Catling, J. M. Saxton, T. D. Swindle, I. C. Lyon, and M. M. Grady (2001), Alteration assemblages in Martian meteorites: Implications for near-surface processes, *Space Sci. Rev.*, *96*, 365–392.
- Christensen, P. R., et al. (2004), Mineralogy at Meridiani Planum from the mini-TES experiment on the Opportunity rover, *Science*, *306*, 1733–1739.
- De Yoreo, J. J., and P. G. Vekilov (2003), Principles of crystal nucleation and growth, *Rev. Mineral. Geochem.*, *54*, 57–93.
- Formisano, V., S. Atreya, T. Encrenaz, N. Ignatiev, and M. Giuranna (2004), Detection of methane in the atmosphere of Mars, *Science*, *306*, 1758–1761.
- Gendrin, A., et al. (2005), Sulfates in Martian layered terrains: The OMEGA/Mars Express view, *Science*, *307*, 1587–1591.
- Gooding, J. L. (1992), Soil mineralogy and chemistry on Mars - Possible clues from salts and clays in SNC meteorites, *Icarus*, *99*, 28–41.
- Klingelhöfer, G., et al. (2004), Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer, *Science*, *306*, 1740–1745.
- Lowenstam, H. A. (1981), Minerals formed by organisms, *Science*, *211*, 1126–1131.
- Mann, S. (1983), Mineralization in biological systems, *Struct. Bonding*, *54*, 125–174.
- Mann, S. (2001), *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford Univ. Press, New York.
- McKay, D. S., E. K. Gibson, K. L. Thomas-Keptra, H. Vali, C. S. Romanek, S. J. Clemett, X. D. F. Chiller, C. R. Maechling, and R. N. Zare (1996), Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001, *Science*, *273*, 924–930.
- Oro, J., and G. Holzer (1979), The photolytic degradation and oxidation of organic compounds under simulated Martian conditions, *J. Mol. Evol.*, *14*, 153–160.
- Owen, T. (1992), The composition and early history of the atmosphere of Mars, in *Mars*, edited by H. H. Kieffer et al., pp. 818–834, Univ. of Ariz. Press, Tucson.
- Poulet, F., J. P. Bibring, J. F. Mustard, A. Gendrin, N. Mangold, Y. Langevin, R. E. Arvidson, B. Gondet, and C. Gomez (2005), Phyllosilicates on Mars and implications for early Martian climate, *Nature*, *438*, 623–627.
- Squyres, S. W., et al. (2004), The Opportunity rover's Athena science investigation at Meridiani Planum, Mars, *Science*, *306*, 1698–1703.
- Stalport, F., et al. (2005), Search for past life on Mars: Physical and chemical characterization of minerals of biotic and abiotic origin: 1. Calcite, *Geophys. Res. Lett.*, *32*, L23205, doi:10.1029/2005GL023403.
- Stoker, C. R., and M. A. Bullock (1997), Organic degradation under simulated Martian conditions, *J. Geophys. Res.*, *102*, 10,881–10,888.
- ten Kate, I. L., J. R. C. Garry, Z. Peeters, B. Foing, and P. Ehrenfreund (2006), The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids, *Planet. Space Sci.*, *54*, 296–302.
- Tucker, E. M., and V. P. Wright (1990), *Carbonate Sedimentology*, Blackwell Sci., Oxford, U. K.
- Weiner, S., and P. M. Dove (2003), An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect, *Rev. Mineral. Geochem.*, *54*, 1–29.
-
- P. Ausset, P. Coll, R. Navarro-González, and F. Stalport, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR 7583, CNRS, C. M. C. Université Paris XII, F-94000 Créteil Cedex, France. (stalport@lisa.univ-paris12.fr)
- M. Cabane and C. Szopa, Service d'Aéronomie, IPSL, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, UMR 7620, CNRS, BP 3 Réduit de Verrières, F-91371 Verrières-le-Buisson Cedex, France.
- A. Person, Laboratoire de Biominéralisations et Paléoenvironnements, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France.
- M. J. Vaulay, Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systemes, Université Paris VII, F-75005 Paris, France.

3. Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project

Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. and Raulin, F.



Search for organic molecules at the Mars surface: The “Martian Organic Material Irradiation and Evolution” (MOMIE) project

F. Stalport ^{a,*}, P. Coll ^a, C. Szopa ^b, F. Raulin ^a

^a *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583 CNRS, Université Paris 7 et Paris 12, C.M.C., 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*

^b *Service d'Aéronomie (SA), IPSL, UMR 7620 CNRS, BP 3 Réduit de Verrières, 91371 Verrières-le-Buisson Cedex, France*

Received 31 October 2006; received in revised form 3 July 2007; accepted 4 July 2007

Abstract

The life on Mars remains an open question because of the lack of proof of its past emergence and its current presence. The only indices of a potential Martian life were provided by the Viking Landers, and the study of the Martian meteorite ALH84001 discovered in the Antarctic. In the two case, the results of experiments could be explained either by the presence of life forms or by abiotic processes. The recent data of Mars Express orbiter and Mars Exploration Rovers show different proofs of a past environment favourable for life. Among the targets we seek, the organic molecules are primordial because they are necessary to the origin of life. A key question is to know if they are present, in which concentration and under which form. Within the framework of a search for organic, we are developing an experimental setup simulating as close as possible the environmental conditions of Mars surface in order to determine how organic species evolve. We present here the first step of the development of this experiment which focuses on the study of the impact of the solar UV radiations reaching the Mars surface on glycine. First results show that glycine does not resist if directly exposed to UV radiations. © 2007 COSPAR. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Mars; Organic matter; UV radiation; Laboratory simulation experiments; Life; Mars; Laboratory experiments; Irradiation; Organic molecules

1. Introduction

Until now, the Viking space mission has been the only one devoted to the search for Life at the Martian surface. The different measurements performed to provide evidence biological activity by the scientific instruments onboard were positive at the two landing sites, and thus seemed to prove the existence of a Martian life. However, all these results were thereafter explained by chemical processes of oxidation, thus indicating the presence of oxidant materials at the atmosphere/surface interface of the planet (Biemann et al., 1977). More strikingly, the non detection of an organic molecule (type of molecule required for the existence of life as we know it) by the Gas Chromatograph–Mass Spectrometer experiment seems to be incompatible

with the existence of life (Biemann et al., 1977). The conclusions of the mission at the end of the 1970's were that no life was, or had been, present on Mars and the idea to search for a biological activity was abandoned. But in the 1990's, scientists studied a meteorite supposed to originate from Mars: ALH84001. Different molecules related to biological processes were detected and assigned to a possible extended Martian life (McKay et al., 1996), even if their presence can also be explained by chemical processes or terrestrial contamination. This discovery thus raised the interest for the search of life on Mars again. Moreover, the intense exploration of Mars that started in the 1990's, and which follows today, revealed that the history of Mars was compatible with the emergence of life, or at least with the existence of a prebiotic chemistry activity:

- (i) Different observations of the surface and in situ analyses gave us geomorphological (river beds, Mutch et al., 1976) and geochemical (sulphates, Squyres

* Corresponding author. Tel.: +33 (0) 1 45 17 15 39; fax: +33 (0) 1 45 17 15 64.

E-mail address: stalport@lisa.univ-paris12.fr (F. Stalport).

- et al., 2004; clays, Bibring et al., 2006) clues indicating the presence of liquid water at the Mars surface during the first five hundred million years after its formation.
- (ii) As for the Earth, the interplanetary medium (comet, meteorite and micrometeorite) has certainly been a provider of organic molecules in significant amounts by the cometary (Cottin et al., 1999) and meteoritic impacts (Brack, 1998), and the accretion of micrometeorites (Maurette et al., 1995).
 - (iii) The presence of liquid water on Mars surface has required a dense atmosphere able to generate a greenhouse, and to keep the solar energy; in addition Mars has stocked energy by accretion and radioactive element disintegration after its formation (Forget et al., 2005).

Therefore all the ingredients (liquid water, organic molecules, and energy) required for the emergence of life should have been gathered during the beginning of the Martian history (first hundreds of million years). As laboratory researches and field campaigns seem to reveal that life was already present 3.8 GY ago (Westall and Southam, 2006), it is reasonable to think that life can have arisen on Mars, or that at least a prebiotic chemistry can have developed on the red planet. Hence it could be possible to find records of these activities by detecting organics at the surface of Mars.

But actually, no organic molecule has been detected in the Martian environment excepted methane. This non detection can be attributed to the fact that the previous experiments devoted to their detection (Viking probes) were not suited to detect organics present at the surface (due to their possible evolution or to their refractory behaviour), that the sites investigated were not the best ones to search for such a material, or that the organics were absent. However, even if life did not appear on Mars, or traces of an ancient organic chemistry was erased through the geological times, current organic molecules delivered from the interplanetary medium should be present in detectable amounts, due to micrometeoritic impacts for example. Thus, the study of the possible evolution of organic molecules potentially present at the surface of Mars, as a function of the environmental stresses (radiations, oxidation...) is of primary interest to try to understand if these stresses can be responsible for the destruction of these organics, if yes at which timescale, and if they can evolve into other organic molecules which could be resistant to these stresses, as suggested by theoretical studies (Benner et al., 2000). In this frame, we propose to study the resistance of organic molecules to the Mars surface environmental conditions.

With this aim, we developed the Martian Organic Material Irradiation and Evolution (MOMIE) laboratory experiment to study the resistance of organic molecules towards the Mars surface environmental conditions. The first step of development of this experiment focused on the study

of the influence of Martian surface irradiation on the organics potentially present at the surface. The experiment and the first results obtained are presented in this work.

2. Materials and methods

The MOMIE: Martian Organic Material Irradiation and Evolution experiment (Fig. 1) is composed of a glass reactor in which are introduced the solid organic molecules targeted. This reactor is placed under primary vacuum ($\approx 10^{-2}$ mbar) with a primary rotary pump. It is cooled down at temperatures of approximately 220 K, equivalent to the average Martian surface temperature, with a circulation of cryogenic fluid cooled by a cryostat (KRY-OMAT RUL 80 from LAUDA Company).

The irradiation source is a Xenon lamp (Arc Source "Research" 50–200W Xe & Hg(Xe) from LOT-ORIEL Company). The spectrum of the Xenon lamp in the reactor (Fig. 2) is close to the Mars surface solar spectrum simulated (Patel et al., 2002). The spectrum was estimated from LOT-ORIEL lamp data and from laboratory spectrometer measurements (SIPAT experiment; Shindo, 2002). To prevent the absorption of a part of the lamp spectrum by atmospheric gas, the reactor and the lamp are isolated from the laboratory atmosphere in a glove box over-pressurized with nitrogen (N_2) that does not absorb radiations above 190 nm. Therefore MOMIE experiment currently reproduces two of the main Mars surface conditions: the surface solar spectrum (Fig. 2) and the average temperature. No gaseous phase was introduced in the reactor in order to simulate the Martian atmosphere. This has for main goal to prevent from absorption of the radiation by the gas mixture, and then to focus the studies only on the interaction between the radiation and the studied organics. For the same reasons, no inorganic minerals were introduced into the reactor. The influence of these two last parameters will be investigated in future.

The organic molecules which are investigated with the MOMIE experiment have an exogenous or an endogenous origin. Molecules of exogenous origin come from the interplanetary medium (meteorites, micrometeorites) and are continually brought on Mars. Hence they are the more susceptible to be present at the Mars surface even if destruction processes exist (Ten Kate et al., 2006). Meteorites are composed of a very low proportion of organic molecules which are of a large variety; whereas micrometeorites are composed of carbonaceous material in a significant proportion but these organics have a weak diversity. The micrometeorites represent the essential of the material currently brought by the interplanetary medium. These organic molecules do not come from a biologic activity on Mars but it is of primal importance to study their evolution under Mars surface conditions in order to know their quantity, their evolution and their nature. The final goal is to discriminate which organic molecules come from this interplanetary medium and those issued from a potential life on Mars.

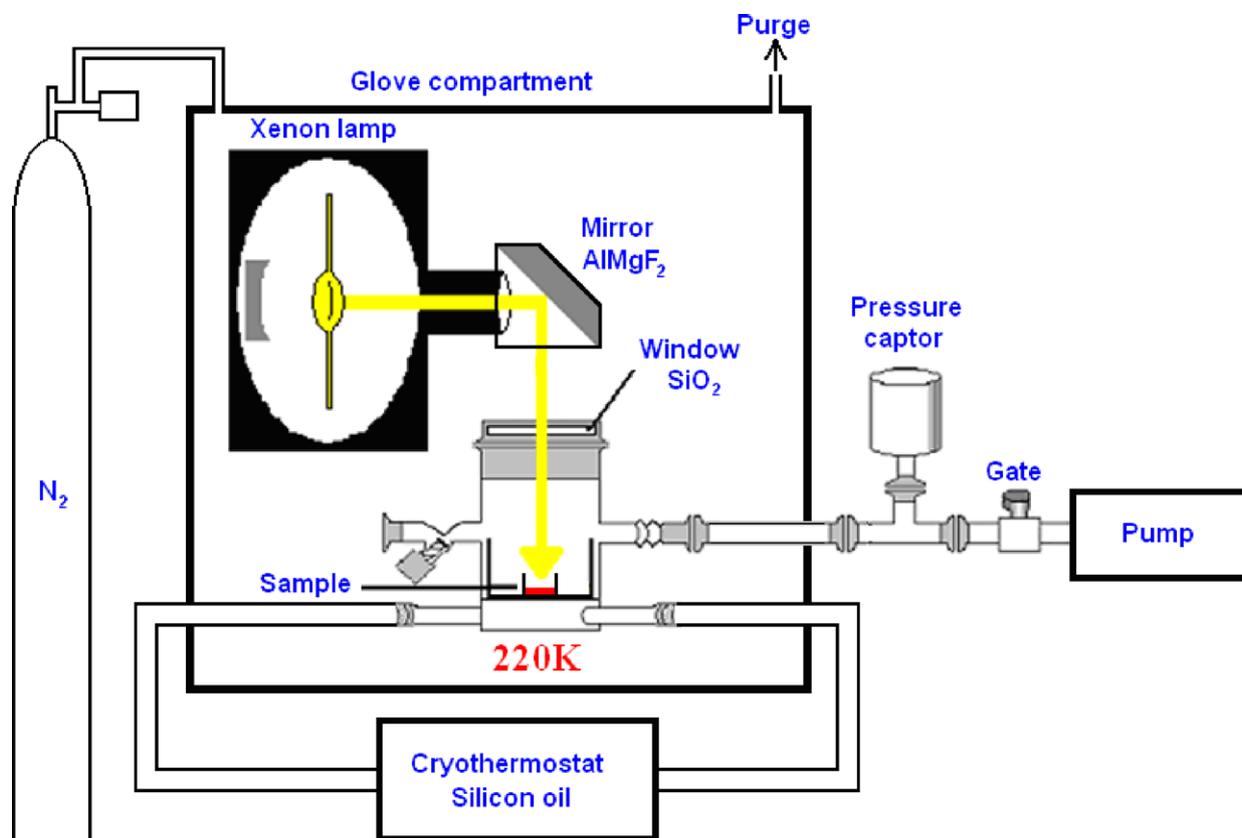


Fig. 1. Scheme of the MOMIE experiment. MOMIE is composed of a glass reactor in which organic molecules are introduced. This reactor is under vacuum ($\approx 10^{-2}$ mbar) with a primary pump and is cooled down at temperature of 220 K. The UV irradiation source is a Xenon lamp.

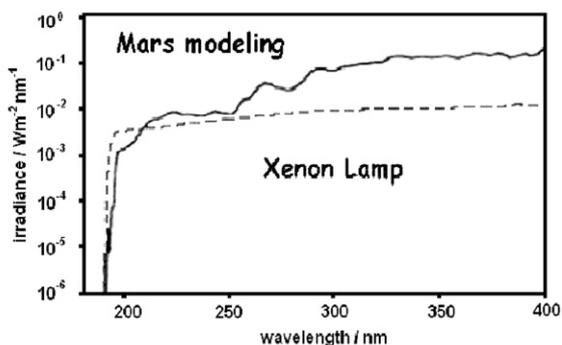


Fig. 2. Spectrum of the Xenon lamp (dotted line) in the reactor comparing to the Mars modelling spectrum (Patel et al., 2002). Both spectra are similar and especially show no absorption at wavelengths below 190 nm.

The organic molecules of endogenous origin that will be investigated are relative to a primitive form of life such as bacteria. If life appeared on Mars, we can assume that this was a primitive life because of the short period of the favourable conditions for life on Mars lasted (the first hundreds million years following its formation). Bacteria are compounded of a wide diversity of organic molecules. Among these molecules we have chosen those which are typical of a bacterial activity and which are the more resistant. These molecules are bihopanoids and geohopanoids (also known as hopanes). Terrestrial bihopanoids and geohopanoids are resistant to the oxidation and to the deg-

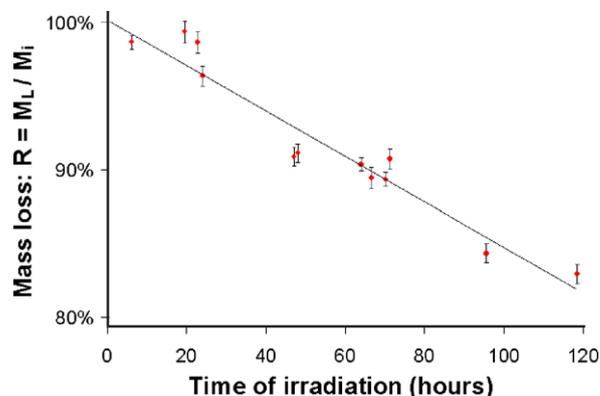


Fig. 3. Mass loss of glycine as a function of time of irradiation. Glycine mass loss is the ratio (R) between the mass of glycine remaining after a time of irradiation (M_L) and the initial mass (M_i). We effectuated 12 irradiations and we obtained with the longer irradiation (118 h of non-stop irradiation) a mass loss of $17.0\% \pm 0.7\%$. With the results for each time of irradiation, we also deduced a glycine half-life time of approximately 335 h.

radation processes encountered on Earth during several million years (Brocks et al., 2003).

3. Results

The first molecule irradiated in MOMIE experiment is glycine. The chemical formula of glycine is $C_2H_5O_2N$. First

Table 1
Different irradiation experiments of glycine under Mars surface conditions

| | Half-life time (h) | Temperature (K) | Irradiation source | Pressure | Soil analogues |
|---------------------------|----------------------|-----------------|--------------------|----------|----------------|
| Oro and Holzer (1979) | No loss | Ambient | Mercury Lamp | Vacuum | No |
| Stoker et al. (1989) | 1.3×10^7 | Ambient | Xenon lamp | Vacuum | Yes |
| Stoker and Bullock (1997) | 1.8×10^{10} | Ambient | Xenon lamp | Vacuum | Yes |
| Ten Kate et al. (2006) | 250 | 208 | Deuterium lamp | Vacuum | No |

Only one was close to Mars surface conditions as MOMIE (Ten Kate et al., 2006) and obtained results show a glycine half-life time of 250 h.

we measure the mass of glycine with a microbalance (Mettler AE163) before the irradiation. The samples of glycine powder are introduced in the MOMIE reactor. The average temperature of the reactor and the sample of glycine is 220 K. The pressure in the reactor is about 10^{-2} mbar. The glycine is also irradiated by the irradiation source (Xénon lamp) during few hours. After the irradiation we measure the mass of the irradiated sample using the microbalance and we compare with the initial mass introduced in the reactor. We measure ratio (R) between the glycine mass loss (M_L) and the glycine initial mass (M_i) as a function of time of irradiation and we deduce glycine half-life time as presented in the Fig. 3. We effectuated 12 irradiations and we obtained with the longer irradiation (118 h of non-stop irradiation) a mass loss of $17.0\% \pm 0.7\%$. With the results for each time of irradiation, we also deduced a glycine half-life time of approximately 335 h. At a pressure of approximately 10^{-2} mbar without irradiation source, we verified that glycine does not sublime, meaning that the mass loss cannot be attributed to sublimation. Therefore, the mass loss of glycine is only due to the photodegradation of the molecule.

4. Discussion

The glycine is an amino acid present in meteorites but we have selected this molecule as the first target to study in order to compare the obtained results with those already present in the bibliography (Table 1). Indeed, studies similar to those led with the MOMIE experiment were already done but they remained relatively limited in term of studied molecules, and the experimental conditions used were not representative of the Martian surface. Only one was close to Mars surface conditions as MOMIE (Ten Kate et al., 2006) and obtained results show a glycine half-life time of 250 h. The obtained results are very similar to those resulting from the experiment done by Ten Kate et al. (2006) and the observed difference can be explained by the different nature of the irradiation sources used in the two experiments (Fig. 2). Therefore this measurement campaign enabled to validate the MOMIE experiment by comparison with the bibliographic data.

5. Conclusion

We determined the half-time life of glycine under UV irradiation, similar to those reaching the Martian surface, simulated with the MOMIE experiment. The determined

half-time life is 335 h (compatible with the results of Ten Kate et al., 2006). This result has been obtained under laboratory environmental conditions close to the Martian ones (average surface temperature and surface irradiation).

Then we can observe that glycine does not resist at the geological time scale if it is directly exposed to the simulated solar spectrum at Martian surface, as expected from other experiments reported in bibliography, but which were made under conditions less representative of the Mars surface environmental conditions.

Next step will be to study organic molecules as serine (amino-acid), benzoic acid (carboxylic acid) and diploptene (biohopanoid), which are of primary interest for the Martian astro/exobiology, but evolution of which under UV irradiation has never been studied.

References

- Benner, S.A., Devine, K.G., Matveeva, L.N., Powell, D.H. The missing organic molecules on Mars. *PNAS* 97 (6), 2425–2430, 2000.
- Bibring, J.P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F. Global mineralogical and aqueous mars history derived from OMEGA/Mars express data. *Science* 312, 400–404, 2006.
- Biemann, K., Oru, J., Toulmin, P., Orgel, L.E., Nier, A.O., Anderson, D.M., Simmonds, P.G., Flory, D., Diaz, A.V., Rushneck, D.R., Biller, J.E., Lafleur, A.L. The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* 82, 4641–4658, 1977.
- Brack, A. *The Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle*. Cambridge University Press, 1998.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., Logan, G.A. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4321–4335, 2003.
- Cottin, H., Gazeau, M.C., Raulin, F. Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science* 47, 1141–1162, 1999.
- Forget, F., Costard, F., Lognonné, P., édition Belin-pour la science (2005) *La planète Mars : histoire d'un autre monde*.
- Maurette, M., Brack, A., Kurat, G., Perreau, M., Engrand, C. Were micrometeorites a source of prebiotic molecules on the early Earth? *Advances in Space Research* 15, 113–126, 1995.
- McKay, D.S., Gibson, E.K., Thomas-Keperta, K.L., Vali, H., Romanek, C.S., Clemett, S.J., Chiller, X.D.F., Maechling, C.R., Zare, R.N. Search for past life on Mars: possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001. *Science* 273, 924–930, 1996.
- Mutch, T.A., Arvidson, R.E., Head, J.W., Jones, K.L., Saunders, R.S. *The geology of Mars*. Princeton University Press, Princeton, N.J., 409 p., 1976.
- Oro, J., Holzer, G. The photolytic degradation and oxidation of organic compounds under simulated martian conditions. *Journal of Molecular Evolution* 14, 153–160, 1979.

- Patel, M.R., Zarnecki, J.C., Catling, D.C. Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science* 50, 915–927, 2002.
- Shindo, M. Spectroscopie UV et IR des polynes applications aux atmosphères planétaires et au milieu interstellaire. PhD thesis Université Paris VII, 2002.
- Squyres, S.W., Grotzinger, J.P., Arvidson, R.E., Bell, J.F., Calvin, W., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crisp, J.A., Farrand, W.H., Herkenhoff, K.E. and 9 coauthors In situ evidence for an ancient aqueous environment at Meridiani Planum, Mars. *Science* 306, 1709–1714, 2004.
- Stoker, C.R., Mancinelli, R., Tsay, F.D., Kim, S.S., Sculley, J. Degradation of organic compounds under simulated Martian conditions. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference* 20, 1065, 1989.
- Stoker, C.R., Bullock, M.A. Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* 102, 10881–10888, 1997.
- Ten Kate, I.L., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Foing, B., Ehrenfreund, P. The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planetary and Space Science* 54 (3), 296–302, 2006.
- Westall, F., Southam, G. The early record of life. *Geophysical Monograph* 164 (4 p.3/4), 283–304, 2006.

4. *Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan and Mars: laboratory and in lower Earth orbit experiments*

Cottin, H., Coll, P., Coscia, D., Fray, N., Guan, Y. Y., Macari, F.,
Raulin, F., Rivron, C., Stalport, F., Szopa, C., et al.

Accepted Manuscript

Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan and Mars: laboratory and in lower Earth orbit experiments

H. Cottin, P. Coll, D. Coscia, N. Fray, Y.Y. Guan, F. Macari, F. Raulin, C. Rivron, F. Stalport, C. Szopa, D. Chaput, M. Viso, M. Bertrand, A. Chabin, L. Thirkell, F. Westall, A. Brack

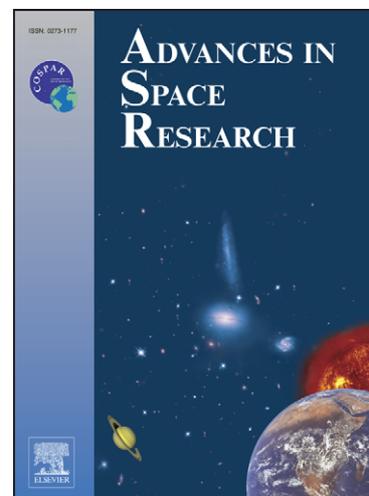
PII: S0273-1177(07)00956-8
DOI: [10.1016/j.asr.2007.09.017](https://doi.org/10.1016/j.asr.2007.09.017)
Reference: JASR 9269

To appear in: *Advances in Space Research*

Received Date: 31 October 2006
Revised Date: 22 August 2007
Accepted Date: 10 September 2007

Please cite this article as: Cottin, H., Coll, P., Coscia, D., Fray, N., Guan, Y.Y., Macari, F., Raulin, F., Rivron, C., Stalport, F., Szopa, C., Chaput, D., Viso, M., Bertrand, M., Chabin, A., Thirkell, L., Westall, F., Brack, A., Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan and Mars: laboratory and in lower Earth orbit experiments, *Advances in Space Research* (2007), doi: [10.1016/j.asr.2007.09.017](https://doi.org/10.1016/j.asr.2007.09.017)

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan and Mars: laboratory and in lower Earth orbit experiments

H. Cottin^a, P. Coll^a, D. Coscia^a, N. Fray^a, Y.Y. Guan^a, F. Macari^a, F. Raulin^a, C. Rivron^a, F. Stalport^a, C. Szopa^b, D. Chaput^c, M. Viso^d, M. Bertrand^e, A. Chabin^e, L. Thirkell^f, F. Westall^e and A. Brack^e

^aLISA, Université Paris 7 & Paris 12, UMR 7583 CNRS, Avenue du Général de Gaulle, 94010 CRETEIL cedex, France

^bService d'aéronomie, UMR 7620 CNRS, Réduit de Verrières - BP 3, Route des Gatines, 91371 Verrières le Buisson Cedex, France, France

^cCNES, Centre spatial de Toulouse, 18 avenue Edouard Belin, 31401 TOULOUSE Cedex 9, FRANCE

^dCNES, 2 place Maurice Quentin, 75039 PARIS Cedex 01, France

^eCBM, CNRS, Rue Charles-Sadron, 45071 ORLEANS Cedex 2, France

^fLPCE, CNRS, Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 ORLEANS Cedex 2, France

Contact: cottin@lisa.univ-paris12.fr

Abstract

To understand the evolution of organic molecules involved in extraterrestrial environments and with exobiological implications, many experimental programs in the laboratory are devoted to photochemical studies in the gaseous phase as well as in the solid state. The validity of such studies and their applications to extraterrestrial environments can be questioned as long as experiments conducted in space conditions, with the full solar spectrum, especially in the short wavelength domain, have not been implemented. The experiments that are described here will be carried out on a FOTON capsule, using the BIOPAN facility, and on the International Space Station, using the EXPOSE facility. Vented and sealed exposition cells will be used, which will allow us to study the chemical evolution in the gaseous phase as well as heterogeneous processes, such as the degradation of solid compounds and the release of gaseous fragments.

Four kinds of experiments will be carried out. The first deal with comets and are related to the Rosetta mission, the second with Titan and are related to the Cassini-Huygens mission, the third with the search for life-related organic compounds on Mars and, finally, the fourth are a continuation of previous studies concerning the behavior of amino acids in space.

1. Introduction

Solar UV radiation is a major source of energy to initiate chemical evolution towards complex organic structures, but it can also photodissociate the most elaborate molecules. Thus, Solar UV can erase the organic traces of past life on the surface of planets, such as Mars (Oro and Holzer, 1979), destroy organic molecules present on meteorites (Barbier et al., 1998), influence the production of extended sources in comets¹ (Cottin et al., 2004), or initiate

¹ The spatial distribution in the coma of some molecules is not compatible with an emission from the nucleus only or photolysis of a gaseous known parent compound. This supports the hypothesis that there is an (at least one) additional source which produces the observed molecule as it spreads outwards the nucleus. This is what is called an *extended source*.

chemistry in Titan's atmosphere (Sagan and Thompson, 1984). AMINO, PROCESS and UV-olulution are three experiments selected to be flown on the EXPOSE facility on the International Space Station, or on the BIOPAN facility during the FOTON M3 space capsule mission. The goal of our experiments is to improve our knowledge of the chemical nature and evolution of organic molecules involved in extraterrestrial environments with astrobiological implications. Most of the previous experiments implemented in space so far were carried out in vented cells exposed to solar UV radiation (Barbier et al., 1998; Barbier et al., 2002b; Boillot et al., 2002). In such cases, solid organic samples are deposited behind a window transparent to UV, and exposed to the solar flux. If the studied molecule is sensitive to energetic photons, its photodestruction can be quantified after the experiment when sample are brought back to Earth for analysis. However, gaseous products resulting photolysis are lost in space. A first use of sealed cells is reported in Ehrenfreund et al. (2007). This allows studying chemical evolution in the gaseous phase as well as heterogeneous processes (degradation of solid compounds and release of gaseous fragments). In our case, both vented and sealed exposition cells will be used. Four kinds of experiments will be carried out. The first deal with comets and are related to the Rosetta mission; the second deal with Titan and are related to the Cassini-Huygens mission; the third are related to the search for organic compounds on Mars within the framework of the preparation of MSL 2009 instrument SAM (Cabane et al., 2004), while the fourth are a continuation of previous studies about the behavior of amino acids in space (Barbier et al., 1998).

2. Astrobiological relevance: organic molecules in the Solar System and the origins of life.

These experiments, through the choice of the targeted Solar System environment and targeted compounds, are closely linked to the field of exo-astrobiology. Primitive terrestrial life emerged with the first aqueous chemical systems able to transfer their molecular information and to evolve. Unfortunately, the direct clues which may help chemists to identify the molecules that participated in the emergence of life on Earth about 4 billion years ago have been erased. It is generally believed that primitive life originated from the processing of organic molecules by liquid water. Oparin (1924) suggested that the small organic molecules needed for primitive life were formed in a primitive atmosphere dominated by methane. The idea was tested in the laboratory by Miller (1953) when he exposed a mixture of methane, ammonia, hydrogen and water to electric discharges. In his initial experiment, he obtained a great diversity of organic molecules, some of which, like amino acids, are key ingredients to life as we know it on Earth. Miller's laboratory synthesis of amino acids occurs efficiently when a reducing gas mixture containing significant amounts of hydrogen is used. Similar results are observed if the same kinds of experiments are conducted under UV photolysis. However, the actual composition of the primitive Earth's atmosphere is still unknown. Nowadays, most geochemists favour a neutral or weakly reducing atmosphere dominated by carbon dioxide (Kasting, 1993). Under such conditions, chemical evolution and the production of the building blocks of life appear to be very limited if only endogenous syntheses in primitive Earth atmosphere are considered (Schlesinger and Miller, 1983). Even if the H₂ content of early atmosphere is still under discussion and model dependant (Tian et al., 2005; Catling, 2006; Tian et al., 2006), other sources have to be investigated. Nowadays, the origin of the first ingredients in the recipe for life between exogenous delivery and endogenous syntheses is debated, and in both cases, photolysis plays a central part in initiating the first steps of chemical evolution.

Moreover, the question of the origin of life on Earth is tightly related to the possibility that life may also have arisen on our neighbor planet, Mars. It is now established that more than 4 billion years ago, Mars environment was similar to that of the early Earth (Bibring et al., 2006), with a dense atmosphere and liquid water. If life developed on Mars, independently of the Earth, this could mean that the jump from chemistry to biology is written in the laws of the “natural” evolution of organic matter each time the requirements “organic matter + liquid water” on a rocky planet are fulfilled. Therefore, the search for organic material at the Martian surface is critical. (Water and organic molecules are not enough – the silicates and other minerals are also important – providers of energy from chemical reactions going on at the surfaces; stable surfaces upon which organic molecules can achieve the necessary conformation; once life starts, providers of energy and carbon....)

2.1 Exogenous delivery

Among the hypotheses investigated to explain the origin of the biological building blocks, the seeding of the primitive Earth by molecules from outer space is of growing interest. Each year more and more molecules are detected in the interstellar medium (see for instance Ehrenfreund and Charnley (2000), for a review on this topic). Most of these compounds are based on C, H, O, N, and reveal a complex organic chemistry in molecular clouds, in contrast with the poor complexity of the chemical processes on the primitive Earth environment if the H_2 content of the atmosphere was low. Comets and primitive meteorites may have kept the memory of the composition of the organic rich interstellar medium or presolar nebula, which gave birth to our Solar System. The study of meteorites, particularly carbonaceous chondrites that contain up to 5% by weight of organic matter, has allowed a close examination of extraterrestrial organic material in the laboratory. Analysis of the Murchison meteorite, whose formation is contemporary with the birth of the Solar System, has revealed more than 500 organic compounds and among them, several nucleic bases and 74 amino acids, 8 of these being used by contemporary proteins (Cronin et al. (1988) or Botta and Bada (2002), for a recent review). Comets are another source of interesting organics for the primitive Earth. To date, more than twenty gaseous molecules have been detected in the atmosphere (including H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , H_2CO , HCN , NH_3) (Biver et al., 2002)). However, until the in situ analysis of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko in 2014 by the ROSETTA mission, we have no direct information about the molecular composition of the nucleus, which is suspected to be extremely rich in organic compounds of high molecular weight. The presence of such complex refractory material is inferred from in situ analysis of cometary grains (Kissel and Krueger, 1987; Kissel et al., 2004), from the observation of the density distribution of molecules such as H_2CO , CN or CO , which can only be explained by the slow degradation of “unseen” complex refractory material (such a phenomenon is usually referred as an “extended source” (Cottin et al., 2004; Fray et al., 2006), and from laboratory simulation of cometary ice analogs (for reviews see Cottin et al., (1999); Despois and Cottin (2005)). The large range of chemicals observed or strongly suspected to be present in comets suggests that comets may have played a key role in the chemical evolution leading to the emergence of life on Earth (Oro and Cosmovici, 1997). Chemical evolution in comets and meteorites, production of extended sources, and the residual organic component that can be imported to planets, are strongly dependent of photochemical processes that need to be documented (Fig. 1).

2.2 Endogenous synthesis

Unlike the primitive Earth, the composition of Titan's atmosphere (N_2 and CH_4 at a few percent level) implies that it is an extremely efficient "chemical factory". The simplest molecules such as molecular nitrogen and methane, submitted to solar UV photolysis and the impacts of electrons trapped in the magnetosphere of Saturn, evolves towards complex organic hazes hiding the surface of this satellite of Saturn (Sagan and Thompson, 1984). Most probably, the lack of liquid water on Titan prevents the chemical evolution towards life. However, this planet offers an unique opportunity to study endogenous syntheses of exobiological interest since it has been shown that the hydrolysis of laboratory analogs of Titan's organic haze (Tholins) release amino acids (Khare et al., 1986). Therefore, considering the lack of direct traces from Earth's primitive environment about four billions years ago or more, when prebiotic chemistry gave birth to the first living systems, it is of prime interest to study extraterrestrial environments in which prebiotic syntheses may occur. Titan's case will tell us how far chemical evolution can go with a chemically favorable atmospheric composition but in the absence of liquid water.

Moreover, recent data from the Cassini-Huygens spacecraft, orbiting the Saturnian's system have raised new questions regarding the photochemistry of Titan's atmosphere: where in the atmosphere is the origin of this organic photochemistry located? In the stratosphere or in the ionosphere, where evidence of exceptional activity was revealed by Cassini-Huygens? What is the chemical nature of the solid end product of methane photochemistry? Is it a PAH-like material or high molecular weight polyynes? What are the possible photoproducts of Titan's haze particles? Just as for comets, Solar UV driven photochemistry, plays a key role in the evolution of organic chemistry of Titan.

2.3. Life on another planet?

One of the main goals of astrobiology is the search for and the study of extraterrestrial life. This has important implications for our understanding of the origins of life on Earth which remains, so far, the only planetary body where we are sure that life is present...

Mars is certainly the best target in the Solar System to search for past and even for present extraterrestrial life. Indeed it is now more and more obvious that the red planet has seen liquid water for a long period of time and in particular more than 4 billion years ago (Bibring et al., 2006), when life was probably already present on the Earth, and when environments on both planets were very similar (Westall, 2005), contrary to what they are today.

Hence, it is reasonable to assume that the same processes of chemical evolution, which allowed the emergence of life on Earth, through prebiotic chemistry and the increasing complexity of organic matter in liquid water towards self-replicating systems, also occurred on Mars. Since the degradation of surface conditions on Mars (3.8-3.5 Ga), both planets have followed different evolutions and life may have disappeared from the red planet, or, if it has survived it may be now located in the subsurface of the planet, protected from the hostile surface.

However, in both cases, past or present biological activities should feed the Martian environment with many organic and inorganic compounds, including important and specific biomarkers. If life never arose on Mars, in spite of a noticeable prebiotic chemistry, there is a good probability that traces of the prebiotic processes should still be present after 4 billion years of evolution of the red planet, since the tectonic activity that has eliminated all rocks older than about 4 Gy on Earth was of extremely limited extent on Mars. Prebiotic signatures

should therefore be detectable near the surface or in the surface rocks. In addition, since Mars is still experiencing a noticeable bombardment of meteoritic and cometary material, its surface should also include organic matter imported through these processes. To date, such compounds have never been detected on Mars. Photolysis of organic molecules at the surface of Mars is a key factor determining their evolution and interest to be searched for with the next Martian rovers.

3. Some basics of photochemistry in Earth laboratories and in Space

Earth orbit is subjected to intense radiation of both solar and galactic origin. Cosmic radiation entering the Solar System is composed of protons, electrons, α -particles and heavy ions. Solar particle radiation is emitted as solar wind during chromospheric eruptions. It is composed of up to 95% of protons, α -particles and heavy ions. Protons and electrons do not reach the Earth because they are trapped by the geomagnetic field. On the other hand, the solar electromagnetic radiation above the Earth's atmosphere is composed of 45% infrared radiation, 48% visible light and only 7% UV light (Horneck et al., 2002). But the latter photons are the most energetic, and at sufficient levels can induce photochemical evolution. Experiments to irradiate organic compounds can easily be implemented on Earth with specific sources, such as ion or electron guns, or UV lamps. However, it is very difficult to combine all the energetic sources occurring in space to their full extent. For example, in the laboratory, we can either choose to irradiate a molecule at 122 nm (H_2/He lamp – with MgF_2 window) or 147 nm (Xe lamp – with MgF_2 window) or 193 nm (CH_4/He lamp - with quartz window). Fig 2 is a comparison of the spectrum of Solar UV emitted by the Sun between 100 and 200 nm, with typical spectra UV lamps used in the laboratory for photochemical studies in this UV domain.

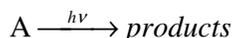
Our goal is to improve our knowledge of the chemical nature and evolution of organic molecules involved in extraterrestrial environments and/or with exobiological implications. Many experimental programs are devoted to photochemical studies of molecules in the gaseous phase as well as in the solid state. Ground laboratory experiments have been (or will be) implemented on the target compounds that we have selected for this program. However, the validity of such studies and their application to extraterrestrial environments can be questioned as long as experiments conducted in space conditions, with the full solar spectra especially in the short wavelength domain, have not been implemented.

Moreover, compared to ground experiments, space is a unique laboratory allowing the exposure of samples to all space parameters simultaneously and irradiating many samples simultaneously under strictly identical conditions.

Therefore, Earth orbit provides a unique opportunity to study the effects of UV-radiation on organic molecules.

Solar energy is the main “engine” for chemical evolution in the Solar System.

The photodestruction of a molecule can be written:



with A being a molecule, and *products* the resulting fragments. This photochemical reaction is fully understood with the knowledge of the photodestruction rate of A , and the nature of the products. If $[A]$ is the number density of A (cm^{-3}), the photolysis rate is usually described by:

$$\frac{d[A]}{dt} = -J \cdot [A] \quad (1)$$

with $J = \int_{\lambda} \sigma_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda$, σ_{λ} being the destruction cross-section of the molecule (cm^2), which is actually the product of the cross-section of the molecule and the quantum yield of the photolysis reaction, and I_{λ} is the UV flux ($\text{photons s}^{-1} \text{cm}^{-2}$). Both σ and I are a function of the wavelength λ .

The integrated form of Equation (1) is:

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-Jt). \quad (2)$$

J is then experimentally determined through the measurement of A from the slope of a plot of $\ln([A])$ vs. t :

$$\ln([A]) = -Jt + \ln([A]_0). \quad (4)$$

Such a study is quite simple to implement in the laboratory, when in situ measurement of A is feasible, or if the experiment can be repeated for different times of photolysis (Gerakines et al., 1996; Cottin et al., 2003). Products can be analyzed with different analysis tools, such as infrared spectrometry, gas chromatography, etc.

However, for experiments conducted in space, only two points are available to plot equation (4): $t=0$ (preparation of sample before launch) and $t = \text{total time of exposition in orbit}$, which makes the estimation of J quite inaccurate.

Therefore, instead of plotting equation (4) as a function of time, J can be derived if several samples with different $[A]_0$ are exposed for the same duration, plotting $\ln[A]_t$ as a function of $\ln[A]_0$. Thus, for the same total time of exposition, with different initial abundances in several exposed samples, J can be measured as shown in figure 3.

4. Experimental procedure

4.1. Ground experiments

Experiments in space are associated with a ground support experimental program already in progress. At the Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Service d'Aéronomie (SA), and Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) we have access to:

- a full potential for photolysis experiments at different wavelengths in far UV
- synthesis facilities for tholins, and other non commercial organic products
- a large range of analysis tools : IRTF, UV, GC-MS, HPLC...

LISA has already developed the tools to study the effect of photolysis on gaseous mixtures or solid molecules. In the framework of cometary study, the SEMAPHORE cométaire experiment (Figure 4) already yielded quantitative results concerning the photodegradation of polyoxymethylene (Cottin et al., 2000): POM ($-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$, polymer of formaldehyde), hexamethylenetetramine (Cottin et al., 2002) : HMT ($\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$) and HCN polymers (Fray et al., 2004). As shown in Figure 4, the compounds can be irradiated at different wavelengths. Destruction of the initial material can be studied, as well as, the simultaneous formation of gaseous photolysis products. Successful results have already been derived from laboratory work concerning POM, allowing one step further into understanding H_2CO extended source in comets (Cottin et al., 2004; Fray et al., 2006). It has been shown that a few percent of POM in mass on grains can explain the observed distribution of formaldehyde in comets P/Halley and Hale-Bopp (C/1995 O1). It is now crucial that such laboratory results be validated by

space experiments. Concerning other cometary or meteoritic molecules, or Titan program with Tholins or gas mixtures, they can also be irradiated with the same setup.

But as already mentioned above, the full Solar spectrum cannot be reproduced with such an apparatus. Therefore, we can only access wavelength dependant results with an extrapolation to other wavelengths, whose reliability is limited by the few UV lines we can access with the setup (122, 147 and 193 nm in our case).

A larger range in wavelengths (112 - 370 nm) is achieved in the CBM simulation chamber presented in figure 4b. However, with this chamber, the gaseous photoproducts cannot be analyzed during the photolysis.

Concerning organics on Mars, a new experimental device has been devised, MOMIE (Martian Organic Material Irradiation and Evolution) (Figure 5). Its principle is relatively simple: to stimulate the evolution of target molecules either on their own or in a mineral matrix (Mars regolith analogues) under various forms of energy (UV lamp, laser...). Spectroscopic (in situ) and chemical (in situ or a posteriori) analyses allow qualification/quantification of the degradation of the target molecules. Since most of the energetic range of solar UVs is filtered by the Martian atmosphere, in this case, a high pressure Xenon lamp provides a rather satisfactory simulation of the Solar flux reaching the Martian soil, i.e. for wavelength above 190 nm (figure 6).

4.2. Space Laboratories

The experiment series presented in this paper is built upon the results of a previous set of experiments already implemented in space. The latter were mainly devoted to the exposition of amino acids to space conditions (solar light, galactic cosmic rays (GCR), temperature, and vacuum).

DUST experiment on BIOPAN-1 in 1994 : (Barbier et al., 1998)

DUST experiment on BIOPAN-2 in 1997 : (Barbier et al., 2002b)

PERSEUS-EXOBILOGIE experiment on MIR in 1999 : (Boillot et al., 2002)

These successful experiments have shown that amino acids are readily destroyed in space unless they are protected in a mineral matrix.

The new experiments are summarized in Table 1, and described in the next sections of this paper. International Space Station average altitude is about 340 km, and FOTON altitude ranges between 250 and 300 km.

For AMINO, PROCESS and UV-olution, the procedure followed is:

For one molecule studied at a specific $[A]_0$, then 2 samples are exposed in space (influence of UV, GCR and T), 2 samples are exposed as dark controls (influence of GCR and T), 2 ground controls are kept in the dark for the same duration as the space exposition and with a similar temperature history (influence of T), and 2 ground controls are kept in the dark at constant T (273 K).

4.2.1. AMINO (EXPOSE-R / International Space Station)

The AMINO experiment has been accepted to be part of the first wave of experiments that will be implemented on the EXPOSE-R facility (Fig. 7a) on the Russian module of the International Space Station. Along with amino acids, samples relevant to cometary or Titan's chemistry will be exposed, and for the first time gaseous mixtures will be submitted to photolysis in space thanks to closed cells specifically designed for those new generation experiments. Other experiments, beyond the scope of this paper since they deal with biology, are also included in AMINO (Barbier et al., 2002a). Two sample holders, similar to the one shown in figure 6b, are devoted to AMINO, with the following distribution of samples: 1/4 - amino acids, 1/4 - comet related experiment, 1/8 - Titan related experiments, the remaining being biology related material. Each sample holder can receive 20 samples exposed to the Sun, and 20 dark in-flight controls. With the closed cells, AMINO allows us to study chemical evolution in the gaseous phase, and to collect the gaseous fragments produced when refractory compounds are irradiated. Those cells are presented in section 4.2.4 of this paper. To date, the launch of the AMINO experiments is scheduled for the end of the first semester of 2008 for an exposition duration of one year. After exposition, the samples will be delivered back to Earth via a US Space Shuttle or a Russian PROGRESS capsule.

Due to the rotation of the International Space Station around the Earth and upon itself, it is important to note that for duration of one year in space, the integrated time of full exposure of the cells to the Sun is only approximately 10 days.

André Brack (CBM, Orléans, France) was the PI of this experiment until the end of 2006. Hervé Cottin (LISA, Créteil, France), took charge of the experiment since then.

4.2.2. PROCESS (EXPOSE-EUTEF / International Space Station)

PROCESS is a second experiment, similar to AMINO, that will be set outside the European module Columbus on the International Space Station. A second EXPOSE facility, called EXPOSE-EuTEF (European Technology Exposure Facility) will be flown on Columbus at the beginning of 2008. PROCESS is dedicated to the study of photochemical processes relevant to comets (1/4), meteorites (1/4), Mars (1/4) and Titan (1/4). Two sample holders (with a total of 40 exposed samples, and 40 in-flight dark controls) are attributed to PROCESS. The duration of the experiment in space is about 1.5 year, but may vary depending on future Space Station extravehicular activities. As for EXPOSE-R, after exposition, the samples will be delivered back to Earth via a US Space Shuttle or a Russian PROGRESS capsule.

Hervé Cottin (LISA, Créteil, France) is the PI of this experiment.

4.2.3. UV-olution (BIOPAN / Foton M3)

BIOPAN is an ESA multi-user space exposure facility, designed for exobiology, radiation biology, radiation dosimetry and material science investigations in space (Demets et al., 2005). It carries its payload experiments on the inner side of two 38 cm circular plates (one lid and one bottom plate) facing each other at launch and recovery. After orbit insertion, the lid is opened to expose the package to space conditions, until it is closed and sealed before the recovery of the capsule. BIOPAN is attached to the outer shield of a FOTON Russian capsule. UV-olution will be flown on BIOPAN 6, on the capsule FOTON 3M. Launch is scheduled on September 14th 2007, for an 11.8-day duration in orbit.

UV-oluition is split into two parts and fits onto the lid of BIOPAN (Figure 9). A 140 cm² surface is allocated to the experiment, for a total surface area of 1080 cm² for all the BIOPAN experiments on the bottom plate and lid. The UV-oluition surface allows the exposition of 60 cells (vented or closed). The sample holders have been designed by Didier Chaput (CNES) and manufactured by COMAT Aerospace (Toulouse, France). Hervé Cottin (LISA, Créteil, France) is the PI of this experiment.

4.2.4. Experiment cells

Two kinds of cells are used in the three experimental programs: vented and sealed cells. In the vented cells, gaseous fragments resulting from the photolytic processes on the exposed samples are released into space and lost for analysis. In this case, those volatile molecules cannot further interact with the solid phase sample deposited on the window.

Vented cells are shown in figure 10. They are made of a cylindrical aluminum body onto which a 9 mm (diameter) by 1 mm (thickness) MgF₂ or quartz window is glued (epoxy glue). The walls of the cell are treated with Alodine®. The sample is deposited on the inner side of the window (see § 4.3). The refractory sample can be analyzed before and after exposition via infrared measurements. After exposition, it can be recovered with a solvent for further analyses with HPLC or gas chromatography coupled to a mass spectrometer.

Sealed cells (figure 11) are made of two cylindrical aluminium bodies which can be screwed one into the other. An O-ring (Viton®) prevents leaks between the two parts. The volume inside the cell is approximately 275 mm³. Sealed cells can be used to study the photolysis of a 100% gaseous starting mixture, or for the same kind of solid materials as those deposited in the vented cells. In this case, gaseous fragments resulting from photolytic processes on the solid exposed samples are kept inside the cell and can be analyzed after the recovery of the experiment. The walls of the two parts are treated with Alodine®. Two MgF₂ or quartz windows are glued at both ends of the cell, allowing 1) photolysis of the sample from the top window and 2) in-situ UV or infrared analysis of the sample. However, infrared analysis inside the cell is limited by the infrared cutoff of the windows (~1000 cm⁻¹ for MgF₂ and ~3000 cm⁻¹ for quartz). Moreover, the optical path length inside the cell is only 4.3 mm, limiting the sensitivity for spectroscopic detection. Analysis for lower wavelengths and with a larger path length is aided by the use of an analytical cell (see § 4.2.5). The deposition of a solid sample can be done when the two parts are separated using the same procedure as that used for a vented cell. After the deposition of the solid sample, an inert gas (Ar) is introduced using the analytical cell. If the starting material inside the cell is made only of gaseous compounds, then the preparation of the cell proceeds only through the analytical cell. In each case, the total pressure inside the cell before launch is adjusted with Ar to 1.5 bar. This pressure allows avoiding contamination from Earth's atmosphere before launch. The sealed cells are conceived to leak at a maximum level of about 1x10⁻⁹ mb.l.s⁻¹ when placed in vacuum, which allows experiment durations of a few years.

4.2.5. Analytical cell

The analytical cell is shown in figures 12 and 13. Although called “analytical”, it is used for both filling and sampling the sealed cells with gas, and for infrared analysis of the gaseous content of the sealed cells. It is basically made of two main Inox parts on the inside of which

both parts of a sealed cell are separately fitted. The two analytical cell parts are then adjusted and sealed with a Viton® O-ring. The gaseous component of the experiment can then be introduced inside the analytical cell before screwing the two parts of the sealed cell one into the other, using a screw connecting one part of the sealed cell to the outside of the analytical cell, enclosing the gases inside the sealed cell. The sealed cell can then be removed from the analytical cell and placed on a sample holder for the experiment in space.

After exposition in space, the content of the sealed cell can be analysed in-situ by infrared spectroscopy, within the limitation of the wavelength range previously mentioned. Subsequently the two parts of the exposed cell can be unscrewed inside the analytical cell to release gases that will fill an infrared compartment embedded inside the analytical cell. KBr or CsI windows enable infrared analysis over a wider wavelength range (respectively 400 and 200 cm^{-1}) with a 2 cm optical path length. Sampling of the gas in the analytical cell can also be made to perform gas chromatography/mass spectrometry analysis. When the two parts of the sealed cell are separated, and when the analysis of the gases has been made, study of the refractory component can be achieved in the same way as done for the open cells. Sealed and analytical cell have been designed and manufactured by COMAT Aerospace (Toulouse, France).

4.3 Deposition procedure

Films of organic samples can be obtained on the windows as described in (Barbier et al., 2002b; Boillot et al., 2002), as evaporation residues of a solution in which the molecules are previously solubilized, alone or with a suspension of minerals for organo-mineral mixtures. The thickness of the film is estimated from the initial concentration and molecular volume of each species loaded. Organic films can also be obtained by sublimation of the compounds and condensation onto the cell window. The thickness of the film can be estimated in situ from interference measurements, previously calibrated with atomic force or confocal microscopy. A sublimation chamber similar to ours is presented in (Ten Kate et al., 2005).

5. Target molecules

In this section, the molecules selected to be exposed during one (or more) of the space experiment and their astrochemical relevance are presented.

5.1. Comets

Laboratory experiments conducted on interstellar and cometary ice analogues have shown that high molecular weight organic molecules are synthesized from mixtures of simple compounds detected in the cometary atmosphere (see a review in Cottin et al. (1999)). Among those complex compounds, polyoxymethylene (POM: $-(\text{CH}_2\text{-O})_n-$ polymer of formaldehyde); hexamethylenetetramine (HMT: $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$), HCN polymers and carbon suboxide polymers ($(\text{C}_3\text{O}_2)_n$) are of prime interest (Schutte et al., 1993; Bernstein et al., 1995; Cottin et al., 2001; Gerakines and Moore, 2001), and their presence on the cometary nucleus could allow an interpretation of the extended source phenomena detected in the cometary atmosphere. As an example, the presence of polyoxymethylene at a mass level of a few percent is, to date, the best explanation for the origin of the puzzling occurrence of extended sources of formaldehyde in comet Halley (Cottin et al., 2004) and comet Hale-Bopp (Fray et al., 2006).

On the other hand, HCN polymers could be a source for the observed CN extended sources in comets (Fray et al., 2005) as it contains C-N bonds which can be released from the polymer by photolysis, whereas carbon suboxide polymers could explain the CO extended source (Disanti et al., 1999; Disanti et al., 2003). Moreover, these compounds may have strong exobiological implications. In Earth's primitive oceans, POM could have been a source of concentrated formaldehyde, a key compound involved in the synthesis of sugars (Shapiro, 1988), although this is still debated. On the other hand, hydrolysis of HMT and HCN polymer releases amino acids (Matthews and Moser, 1967; Wolman et al., 1971). Therefore, experiments related to POM, HMT, HCN and carbon suboxide polymers are scheduled for AMINO, PROCESS and UV-olution. The photostability of these compounds will be studied if the molecules are exposed as pure deposits, or embedded in a mineral or organic matrix closely related to their actual space environment.

5.2. Meteorites

Another example of the complexity of organic chemistry occurring in space is documented by studies of carbonaceous chondrites that contain up to 5% by weight of organic matter. The Murchison meteorite has numerous organic compounds, including nucleic bases and amino acids. An excess of about 9% of the L-form for isovaline and α -methyl-isoleucine, non-protein C $_{\alpha}$ di-substituted amino acids, was found in the Murchison meteorite (Cronin and Pizzarello, 1997). These amino acids do not result from biological contamination and do not racemize easily. On the other hand, norvaline and α -amino-n-butyric acid, their C $_{\alpha}$ -monosubstituted analogs which can easily racemize, were found as racemic mixtures (equal mixture of L and D enantiomers) (Cronin and Pizzarello, 1997). This supports a possible asymmetric synthesis in space followed by a progressive racemization. This excess of left-handed amino acids could be an explanation for the emergence of a primitive one-handed life. Micrometeorites (size < 1 mm), which represent more than 99% of the exogenous materials arriving on Earth (Maurette, 1998; Maurette, 2006), could also have safely carried organic molecules to the primitive Earth. The study of micrometeorites extracted from old Antarctica blue ice shows that about 80% of the carbonaceous ones in the 50 to 100 μ m size range are not melted after crossing the terrestrial atmosphere (Maurette, 1998; Maurette, 2006). Analyses of such micrometeorites have shown traces of amino acids such as α -amino butyric acid (Brinton et al., 1998). Recent sample exposition to space conditions, onboard the MIR Station, has demonstrated that a 5 μ m thick film of meteorite powder was able to efficiently protect associated amino acids against solar radiation (Boillot et al., 2002).

Experiments involving amino acids will therefore be implemented on AMINO and UV-olution, and will focus on degradation and racemization processes. They will be more specifically dedicated to the following materials: protein amino acids (glycine), non-protein amino acids (D-alanine, D-aspartic acid, α -amino isobutyric acid, D-amino butyric acid) and a small peptide (dileucine) to compare the chemical stability of proteinaceous and non-proteinaceous amino acids and peptide in space. Special attention will be devoted to decarboxylation reactions and racemization, i.e. the transformation of one enantiomer into its mirror image. All the amino acid related experiments will be implemented in vented cells. In some experiments, the organic material will be embedded in a mineral matrix (Allende meteorite powder).

5.3. Titan

Titan's aerosol analogues (Tholins) have been produced for years in laboratories with a wide range of experimental conditions (Coll et al., 1999). We plan to expose the main gaseous compounds of Titan's atmosphere ($N_2 + CH_4$) to the full solar spectrum, with known isotopic ratios in N or C. Indeed, in the case of nitrogen, Titan presents a $^{14}N/^{15}N$ value which is 1.5 times less than that for the primordial N, suggesting that the present mass of the atmosphere was lost several times (Niemann et al., 2005). It could also be interpreted as an isotopic fractionation during N integration in aerosols. If not, this implies that ^{14}N escapes preferentially into the Interplanetary Medium. A similar discussion can be developed for the $^{13}C/^{14}C$ ratio: its determination in the solid products can provide information on the chemical pathways involved in their synthesis (Nguyen et al., in press). We will also compare the products of our space experiments with the well characterized laboratory products (gaseous and solid) collected so far (Coll et al., 1999).

On the other hand, exposition to the solar spectrum of laboratory made, Titan aerosol analogues (Tholins) will help us to understand the evolution and the degradation of such a chemical structure, and therefore understand the transformation of the aerosols during their sedimentation in the atmosphere of Titan. These results have direct application to the understanding of the nitrogen cycle on Titan. This is also important to predict the nature of molecules that can condense onto the aerosols, since the nature of the aerosols is of prime importance for the nucleation process (Guez et al., 1997).

5.4. Mars

Martian irradiance at the surface has a shape close to the solar spectrum except for wavelengths shorter than 190-200 nm. Indeed, the Martian CO_2 atmosphere stops these short wavelengths. Using a quartz window, an irradiance representative of the Martian surface condition is obtained inside. For each compound, we plan to distinguish the evolution of the molecule on its own as well as associated with an analogue of the Martian soil (Feldspar and Ti-magnetite, along with minor olivine, pyroxene and glass), in order to predict which are the resulting products.

Although numerous experiments relating to the survival and evolution of different forms of bacteria at the Martian surface have been carried out (Green et al., 1971; Mancinelli and Rocco, 1989; Horneck, 1993; Mancinelli and Klovstad, 2000), few have studied the same phenomena in the case of organics (Oro and Holzer, 1979; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2005; Ten Kate et al., 2006).

As a reference, we plan to study the only organic molecule already studied in space (Stoker and Bullock, 1997): glycine. We also plan to study the evolution under solar irradiation of molecules of biotic origin that are very resistant in the terrestrial environment, which is much more aggressive than the Martian one (fluid circulation, tectonics, etc.): 2-methylhopane and 3-methylhopane (oldest hopane molecular fossils found on Earth = 2.7 Gy-old, Brocks et al., 1999). In addition, benzoic acid will be studied. It is proposed as a terminal molecule resulting from the potential oxidation of organics at Mars surface and presented as a molecule resistant to the surface conditions of Mars (Sandford and Allamandola, 1988). This hypothesis has to be checked experimentally due to the fact that no benzoic acid has been yet detected on Mars.

Martian related experiments will be carried out in both vented and sealed samples. In sealed samples, experiments will be conducted under a CO_2 Martian analogous atmosphere.

6. Conclusion

The AMINO, PROCESS and UV-olution experimental programs will address the main aspects of photochemistry related to astrobiology in the Solar System. However, even if these space laboratories offer an environment impossible to accurately reproduce in the laboratory; ground experiments are still necessary in preparation and in support of these experiments.

With respect to comets, we may be able to answer the following questions: 1) What is the stability of refractory molecules once synthesized in cometary and/or interstellar ices, and what are the chances for their actual presence on comets and cometary dust, and subsequent importation to Earth's ocean? 2) What kinds of shielding effect can we expect from the mineral and organic matrix in which they are embedded? 3) What are the gaseous photodegradation products of the target molecules, and are they related to the extended sources?

With respect to meteorites: 1) What is the stability of amino acids and small peptides in space, and their history before being imported to Earth via meteorites and micrometeorites? 2) To what extent does Solar UV radiation affect any enantiomeric excess of compounds with an asymmetric carbon?

Regarding Titan: 1) Could the isotopic integration of C and N in Titan's aerosols explain the isotopic ratios in Titan's atmosphere measured by Cassini-Huygens? 2) In the case that no direct role can be demonstrated, what will be the implications of these results on Titan's environment: isotopic fractionation during the escape from Titan's atmosphere, internal source of methane? 3) Are aerosols a final sink for nitrogen, or is any nitrogen released from the aerosols when they are exposed to photons?

With respect to Mars: 1) Which molecules are formed as a result of the irradiation of the target molecules, in terms of gaseous molecules or solid products (degradation/evolution/reaction of the original solid products)? 2) Are they likely to be detectable in the next future missions to Mars (future in situ NASA/ESA missions...)?

Space laboratories such as BIOPAN and EXPOSE offer great opportunities to perform photochemistry experiments with a "perfect" UV source for astrochemistry: the Sun. In such experiments however, the total exposition time to photons is a key parameter if one wishes to extrapolate results over relevant astrophysical time scale. The duration of the effective exposition to solar UVs is difficult to estimate before the mission. One of the issues for such calculation is uncertainty in what pointing mode the International Space Station will be in during the exposure period. Also, shadowing and reflections from the structure further complicate the issue. Therefore, the exact exposition time is measured during the actual experiment. Next generations for such experiments should address this issue, optimizing the photolysis time using a sun pointing device. Similar experiments could also be implemented at the surface of the Moon for extra-long exposure duration. Another flaw, addressed in this paper, is that it not possible to acquire data during the experiment. In the future, onboard spectrometers and transmission of data to Earth could allow measuring the destruction of exposed compounds with their degradation products while the experiment is still in space.

REFERENCES

- Barbier B., Chabin A., Chaput D., et al., Photochemical processing of amino acids in Earth orbit. *Planetary and Space Science* **46**(4), 391-398, 1998.
- Barbier B., Coll P., Cottin H., et al., The "Amino" experiment on Expose. *Proc. 2d European Workshop on Exo-/Astro-Biology ESA-SP* **518**, 59-62, 2002a.
- Barbier B., Henin O., Boillot F., et al., Exposure of amino acids and derivatives in the Earth orbit. *Planetary and Space Science* **50**, 353-359, 2002b.
- Bernstein M. P., Sandford S. A., Allamandola L. J., et al., Organic Compounds Produced By Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *The Astrophysical Journal* **454**, 327-344, 1995.
- Bibring J. P., Langevin Y., Mustard J. F., et al., Global mineralogical and aqueous mars history derived from OMEGA/Mars express data. *Science* **312**(5772), 400-404, 2006.
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Crovisier J., et al., Chemical Composition Diversity Among 24 Comets Observed At Radio Wavelengths. *Earth Moon and Planets* **90**(1), 323-333, 2002.
- Boillot F., Chabin A., Buré C., et al., The Perseus Exobiology Mission on MIR: Behaviour of Amino Acids and Peptides in Earth Orbit. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **32**, 359-385, 2002.
- Bossard A., Rôle du Rayonnement Ultraviolet dans les Synthèses Prébiologiques. PhD, Université Paris VI, 1979.
- Botta O. and Bada J. L., Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* **23**, 411-467, 2002.
- Brinton K. L. F., Engrand C., Glavin D. P., et al., A Search for Extraterrestrial Amino Acids in Carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **28**, 413-424, 1998.
- Cabane M., Coll P., Szopa C., et al., Did life exist on Mars? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (sample analysis at Mars). *Advances in Space Research* **33**, 2240-2245, 2004.
- Catling D. C., Comment on "A hydrogen-rich early Earth atmosphere". *Science* **311**(5757), 2006.
- Coll P., Coscia D., Smith N., et al., Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere (aerosols and gas phase). *Planet. Space Sci.* **47**(10-11), 1331-1340, 1999.
- Cottin H., Bachir S., Raulin F., et al., Photodegradation of Hexamethylenetetramine by VUV and its relevance for CN and HCN extended sources in comets. *Advances in Space Research* **30**(6), 1481-1488, 2002.
- Cottin H., Bénilan Y., Gazeau M.-C., et al., Origin of cometary extended sources from degradation of refractory organics on grains: polyoxymethylene as formaldehyde parent molecule. *Icarus* **167**, 397-416, 2004.
- Cottin H., Gazeau M. C., Doussin J. F., et al., An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm. *Journal of photochemistry and photobiology* **135**(A : Chemistry), 53-64, 2000.
- Cottin H., Gazeau M. C., and Raulin F., Cometary organic chemistry : a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science* **47**(8-9), 1141-1162, 1999.
- Cottin H., Moore M. H., and Bénilan Y., Photodestruction of relevant interstellar molecules in ice mixtures. *The Astrophysical Journal* **590**, 874-881, 2003.

- Cottin H., Szopa C., and Moore M. H., Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs. *The Astrophysical Journal Letters* **561**(1), L139-L142, 2001.
- Cronin J. R., Pizzarello S., and Cruikshank D. P., Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids, and comets. In *Meteorites and the Early Solar System* (ed. J. F. Kerridge and M. S. Matthews), pp. 819-857. University of Arizona Press, 1988.
- Cronin J. R. and Pizzarello S., Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids. *Science* **275**(14 February), 951-955, 1997.
- Demets R., Schulte W., and Baglioni P., The past, present and future of BIOPAN. *Advances in Space Research* **36**, 311-316, 2005.
- Despois D. and Cottin H., Comets : potential sources of prebiotic molecules for the early Earth. In *Lectures in Astrobiology*, Vol. 1 (ed. M.Gargaud, B.Barbier, H. Martin, and J.Reisse), pp. 289-352. Springer Verlag, 2005.
- DiSanti M. A., Mumma M. J., Dello Russo N., et al., Evidence for a dominant native source of carbon monoxide in Comet C/1996 B2 (Hyakatake). *Journal of Geophysical Research (Planets)* **108**(E6), 15, 2003.
- DiSanti M. A., Mumma M. J., DelloRusso N., et al., Identification of two sources of carbon monoxide in comet Hale-Bopp. *Nature* **399**(17 June), 662-665, 1999.
- Ehrenfreund P. and Charnley S. B., Organic molecules in the interstellar medium, comets and meteorites: a voyage from dark clouds to the early earth. *Annual Review of Astronomy & Astrophysics* **38**, 427-483, 2000.
- Ehrenfreund P., Ruiterkamp R., Peeters Z., et al., The ORGANICS experiment on BIOPAN V: UV and space exposure of aromatic compounds. *Planetary and Space Science* **55**(4), 383-400, 2007.
- Fray N., Bénilan Y., Biver N., et al., Heliocentric evolution of the degradation of polyoxylmethylen. Application to the origin of the formaldehyde (H₂CO) extended source in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Icarus* **184**(1), 239-254, 2006.
- Fray N., Bénilan Y., Cottin H., et al., The origin of the CN radical in comets : A review from observations and models. *Planetary and Space Science* **53**(12), 1243-1262, 2005.
- Fray N., Bénilan Y., Cottin H., et al., Experimental study of the degradation of polymers. Application to the origin of extended sources in cometary atmospheres. *Meteoritics and planetary science* **39**(4), 2004.
- Gerakines P. A. and Moore M. H., Carbon suboxide in astrophysical ice analogs. *Icarus* **154**(2), 372-380, 2001.
- Gerakines P. A., Schutte W. A., and Ehrenfreund P., Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics* **312**, 289-305, 1996.
- Green R. H., Taylor D. M., Gustan E. A., et al., Survival of microorganisms in a simulated Martian environment. *Space Life Sciences* **3**, 12-24, 1971.
- Guez L., Bruston P., Raulin F., et al., Importance of phase changes in Titan's lower atmosphere. Tools for the study of nucleation. *Planetary and Space Science* **45**, 611-625, 1997.
- Horneck G., Responses of *Bacillus subtilis* spores to space environment: Results from experiments in space. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **23**(1), 37-52, 1993.
- Horneck G., Mileikowsky C., Melosh H. J., et al., Viable transfer of microorganisms in the solar system and beyond. In *Astrobiology. The quest for the conditions of life..* (ed. G. Horneck and C. Baumstark-Khan), pp. 57-76. Springer, 2002.
- Kasting J. F., Earth's early atmosphere. *Science* **259**, 920-926, 1993.

- Khare B. N., Sagan C., Ogino H., et al., Amino Acids Derived from Titan Tholins. *Icarus* **68**, 176-184, 1986.
- Kissel J. and Krueger F. R., The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature* **326**(April), 755-760, 1987.
- Kissel J., Krueger F. R., Silén J., et al., The Cometary and Interstellar Dust Analyzer at Comet 81P/Wild 2. *Science* **304**, 1774-1776, 2004.
- Mancinelli R. L. and Klovstad M., Martian soil and UV radiation: microbial viability assessment on spacecraft surfaces. *Planetary and Space Science* **48**(11), 1093-1097, 2000.
- Mancinelli R. L. and Rocco L., Peroxides and the survivability of microorganisms on the surface of Mars. *Advances in Space Research* **9**(6), 191-195, 1989.
- Matthews C. N. and Moser R. E., Peptide synthesis from hydrogen cyanide and water. *Nature* **215**, 1230-1234, 1967.
- Maurette M., Carbonaceous Micrometeorites and the Origin of Life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **28**, 385-412, 1998.
- Maurette M., *Micrometeorites and the mysteries of our origins*. Springer-Verlag, 2006.
- Miller S. L., The production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science* **117**, 528-529, 1953.
- Nguyen M.-J., Raulin F., Coll P., et al., Carbon isotopic enrichment in Titan's tholins? Implications for Titan's aerosols. *Planetary and Space Science*, 2007.
- Niemann H. B., Atreya S. K., Bauer S. J., et al., The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature* **438**, 779-784, 2005.
- Oparin A. I., *Proikhozndenie Zhizni*. Moskovskii Rabochi, 1924.
- Oro J. and Cosmovici C. B., Comets and Life on the primitive Earth. In *Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe* (ed. C. B. Cosmovici, S. Bowyer, and D. Werthimer), pp. 97-120. Proceedings of the 5th International Conference on Bioastronomy; Editrice Compositori, 1997.
- Oro J. and Holzer G., The Photolytic Degradation and Oxidation of Organic Compounds Under Simulated Martian Conditions. *Journal of Molecular Evolution* **14**(153-160), 1979.
- Patel M. R., Zarnecki J. C., and Catling D. C., Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science* **50**(9), 915-927, 2002.
- Sagan C. and Thompson W. R., Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan. *Icarus* **59**, 133-161, 1984.
- Sandford S. A. and Allamandola L. J., The condensation and vaporization behavior of H₂O : CO ices and Implications for interstellar grains and cometary activity. *Icarus* **76**, 201-224, 1988.
- Schlesinger G. and Miller S. L., Prebiotic syntheses in atmospheres containing CH₄, CO and CO₂. I. Amino acids. *Journal of Molecular Evolution* **19**, 376-382, 1983.
- Schutte W. A., Allamandola L. J., and Sandford S. A., An Experimental Study of the Organic Molecules Produced in Cometary and Interstellar Ice Analogs by Thermal Formaldehyde Reactions. *Icarus* **104**, 118-137, 1993.
- Shapiro R., Prebiotic ribose synthesis : a critical analysis. *Origins Life Evolution Biosphere* **18**, 71-85, 1988.
- Stalport F., Coll P., Szopa C., et al., Search for life on Mars, studies of organics clues: the MOMIE project. *Advances in Space Research*, Submitted.
- Stoker C. R. and Bullock M. A., Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* **102**(E5), 10881-10888, 1997.

- Ten Kate I. L., Garry J. R. C., Peeters Z., et al., The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planetary and Space Science* **54**, 296-302, 2006.
- Ten Kate I. L., Garry J. R. C., Peeters Z., et al., Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics and Planetary Science* **40**, 1185, 2005.
- Thuillier G., Floyd L., Woods T., et al., Solar Irradiance Reference Spectra. In *Solar variability and its effects on climate*, Vol. AGU Geophysical Monograph 141 (ed. J. M. Pap and P. Fox), 2004.
- Tian F., Toon O. B., and Pavlov A. A., Response to comment on "A hydrogen-rich early Earth atmosphere". *Science* **311**(5757), 2006.
- Tian F., Toon O. B., Pavlov A. A., et al., A hydrogen-rich early Earth atmosphere. *Science* **308**(5724), 1014-1017, 2005.
- Westall, F., 2005. Early Life on Earth and Analogies to Mars, in T. Tokano (Ed.) *Water on Mars and Life. Advances in Astrobiology and Biogeophysics*, pp. 45–64.
- Wolman Y., Miller S. L., Ibanez J., et al., *Science* **174**, 1039-1040, 1971.

Table 1: List of experiments dedicated to astrochemistry using the EXPOSE and BIOPAN facilities

| Name | Space Facility | Space Vehicle | Launch | Duration | Principal Investigator | Related Solar System Objects |
|------------|----------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------|---|---------------------------------------|
| AMINO | EXPOSE-R | ISS (Russian module) | 2008 (1 st semester) | 1 year | A. BRACK (→ end of 2006) then H. COTTIN | Comets Meteorites Titan |
| PROCESS | EXPOSE-Eutef | ISS (European module: Columbus) | 2008 (1 st semester) | 1.5 year | H. COTTIN | Comets Meteorites Titan Mars |
| UV-olution | BIOPAN | FOTON | September 14 th , 2007 | 11.8 Days | H. COTTIN | Comets Titan Mars |

Figure 1. History of a complex organic molecule from a cometary nucleus to potential importation to Earth on grains.

Figure 2. Comparison of the solar spectrum between 100 and 200 nm (Thuillier et al., 2004) with two laboratory UV lamps (H₂ and Xe lamps) (Bossard, 1979; Cottin et al., 2003)

Figure 3. Measurement of J in space experiments plotting $\ln[A]_t$ as a function of $\ln[A]_0$

Figure 4a. Experimental setup for laboratory experiments supporting space irradiation experiments. Solid molecules are deposited at the bottom of a Pyrex reactor and placed under vacuum. The solid compound can be photolyzed at different wavelengths and at a controlled temperature. The UV lamp is a Pyrex bulb filled with an appropriate gas or gas mixture according to the emitted wavelength: H₂ (2%) in He for a 122 nm emission (Lyman α), Xe for 147 nm, or CH₄ (1%) in He for 193 nm. Discharge in the lamp is initiated with a Tesla coil and the gas is excited by a microwave generator at 2450 MHz.

Figure 4b- Left: Irradiation chamber at the Centre de Biophysique Moléculaire in Orléans (volume about 20 liters, deuterium lamp irradiation: 112- 370 nm, temperature range: -50 C to +200 C). Right: Enlarged views of the sample holder inside the chamber.

Figure 5. The MOMIE experiment is composed of a glass reactor in which organic molecules are introduced. This reactor is pumped to vacuum ($\sim 10^{-2}$ mbar) and cooled down to a temperature of approximately -55 °C with a cryothermostat (KRYOMAT RUL 80, LAUDA). The irradiation source is a Xenon lamp (Arc Source "Research" 50-200W Xe & Hg(Xe), LOT ORIEL) (for more details see (Stalport et al., Submitted))

Figure 6. Spectrum of the Xenon lamp (dotted line) in the MOMIE reactor compared to the Mars modelling spectrum (Patel et al., 2002). Both spectra are very close and cross each other at approximately 190 nm

Figure 7. The EXPOSE facility (480 x 520 x 327,5 mm) is made of three experiment trays into which four square sample carriers (77 x 77 x 26 mm) are fitted (left). For AMINO and PROCESS, each sample carrier is designed to receive up to 20 exposition cells (right). Shutter lids will be open during the whole flight. *Pictures courtesy of Kayser-Threde GmbH.*

Figure 8. The BIOPAN facility with the lid open. The bottom part is at left and the lid part, at right, can be opened and closed by telecommand from ground. The diameter of the facility is 38 cm. *Picture courtesy of Kayser-Threde GmbH.*

Figure 9. UV-olution aluminum sample holders (134 x 64 x 25 mm and 88 x 64 x 25 mm). The two carriers are designed to receive 33 and 27 exposed samples. In each case, both exposed cells and in-flight controls are screwed onto the sample holder. *Picture courtesy of COMAT aerospace.*

Figure 10. Design of a vented cell made of an aluminium cylinder on top of which a MgF₂ or quartz window is glued. The organic molecule is deposited onto the inside face of the window. *Picture courtesy of COMAT aerospace.*

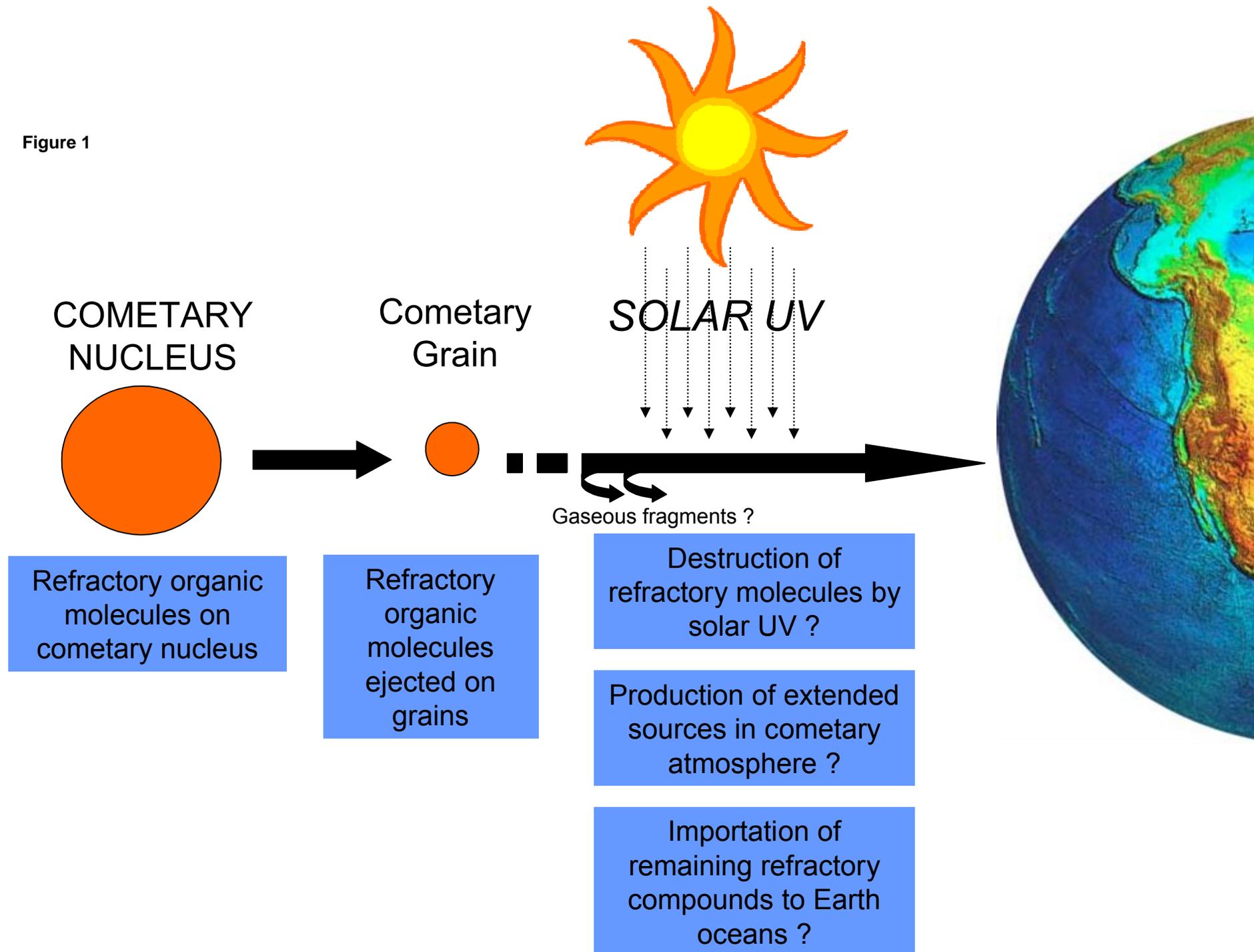
Figure 11. Design of a sealed cell. Two aluminium cylinders are screwed into each other. Two MgF₂ or quartz windows at both ends allow the analysis of molecules inside the cell by spectroscopy. Sealing (relative to lab atmosphere or vacuum in space) is ensured by a Viton® O ring. *Picture courtesy of COMAT aerospace.*

Figure 12. Design of the analytical cell. It allows the filling or sampling of gases inside a sealed cell which can be fitted inside. An embedded infrared cell can be used for the analysis of gases in the infrared range. *Picture courtesy of COMAT aerospace.*

Figure 13. Views of the analytical cell. It can be split in two for installation or to extract a sealed cell before or after closing.

ACCEPTED MANUSCRIPT

Figure 1



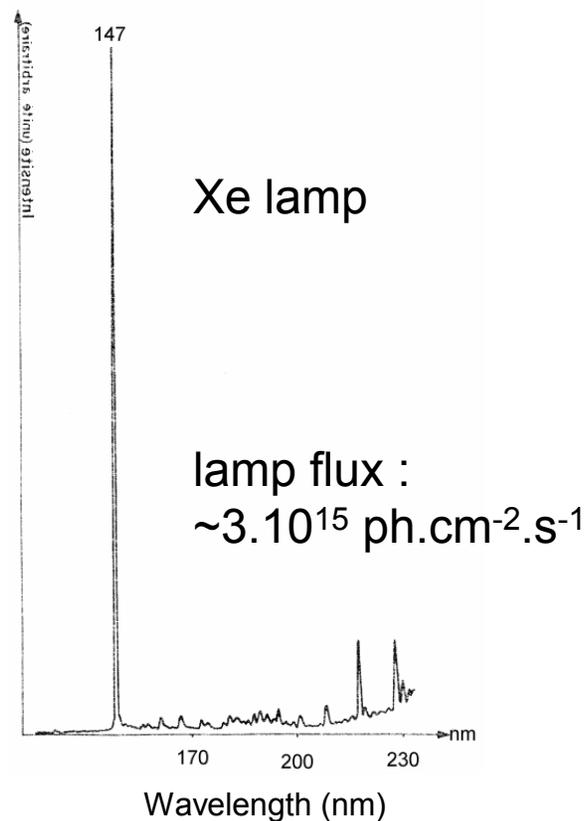
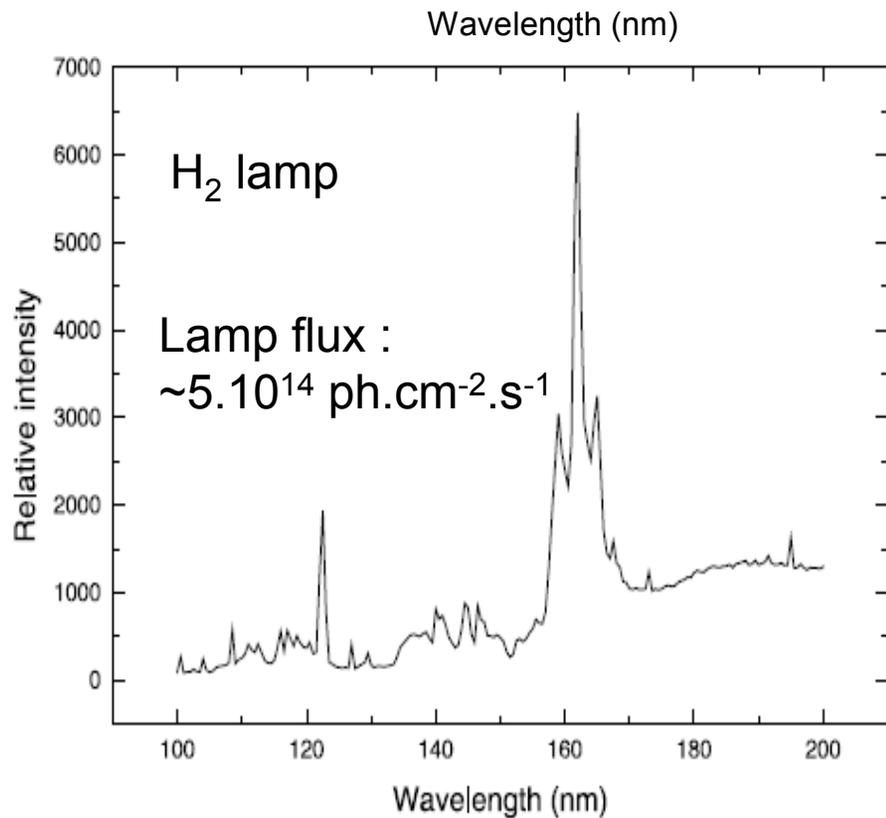
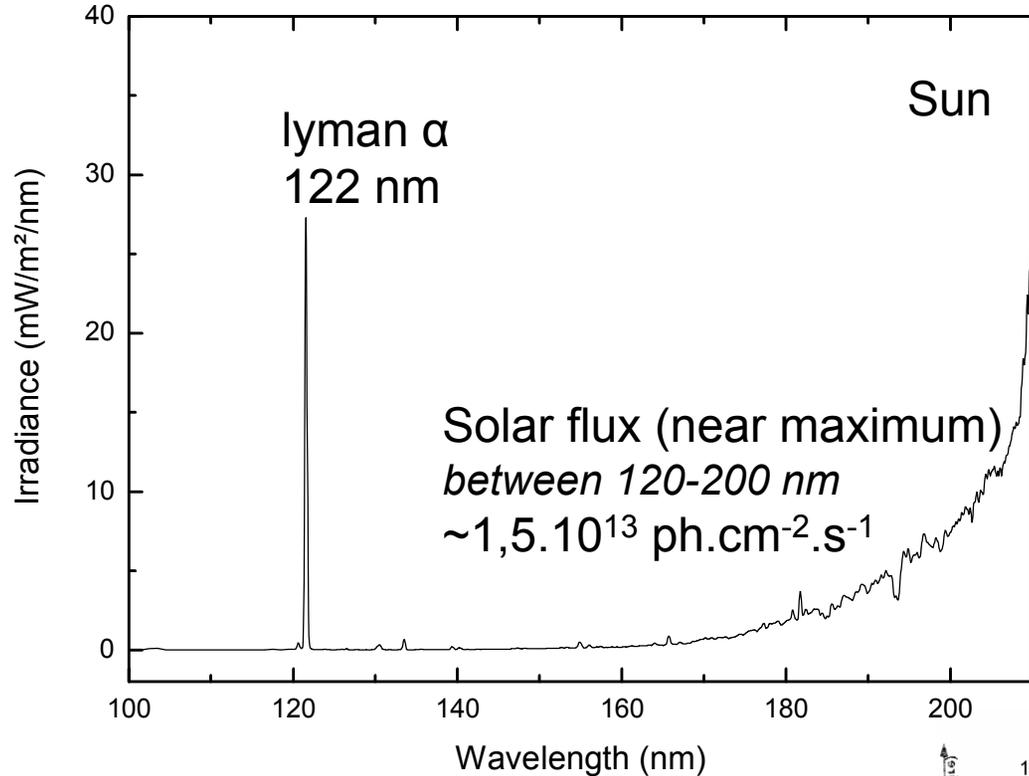
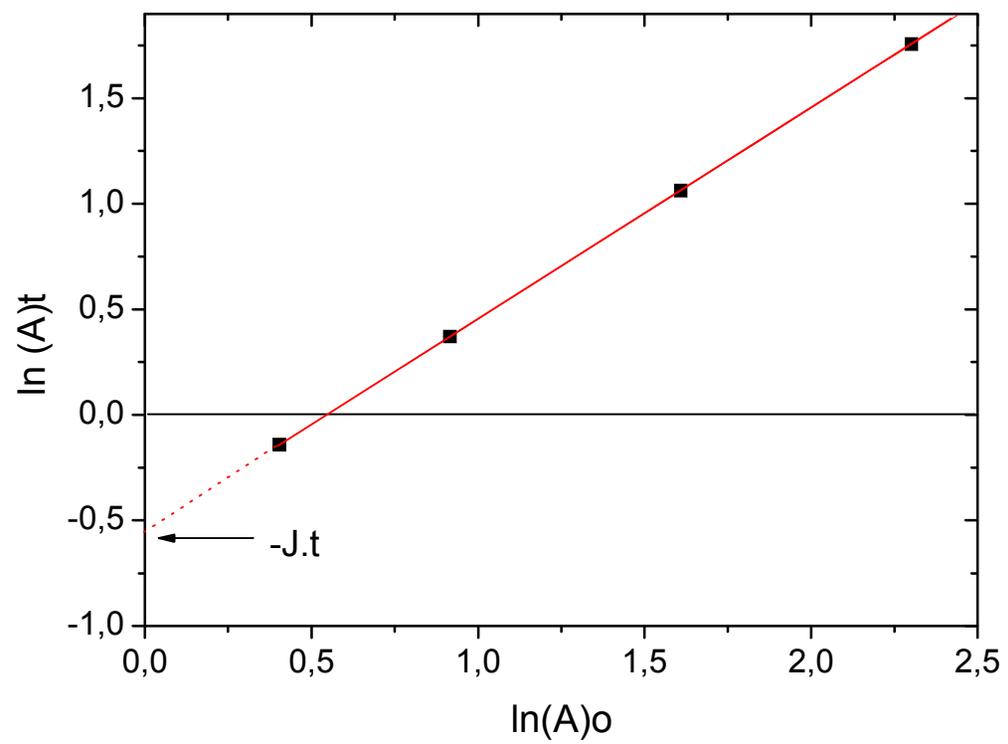


Figure 2

Figure 3



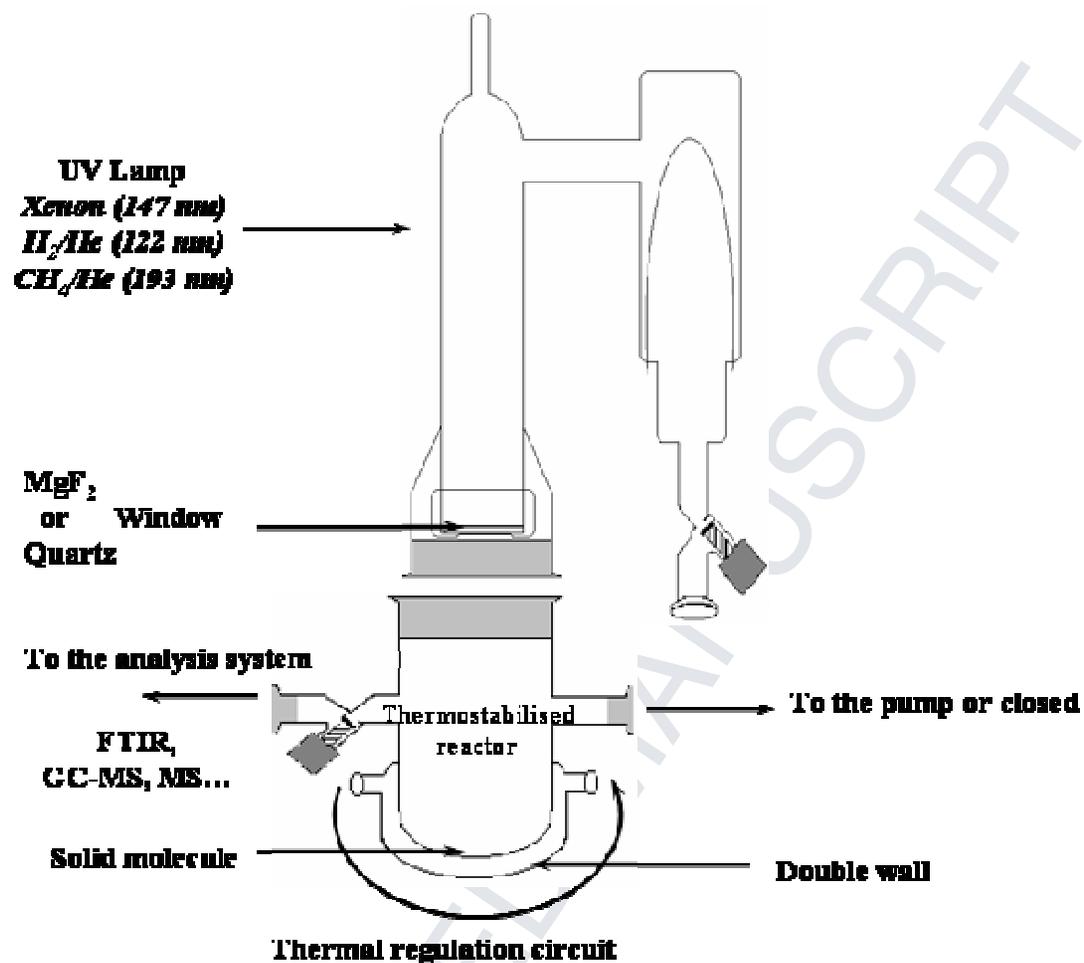


Figure 4b

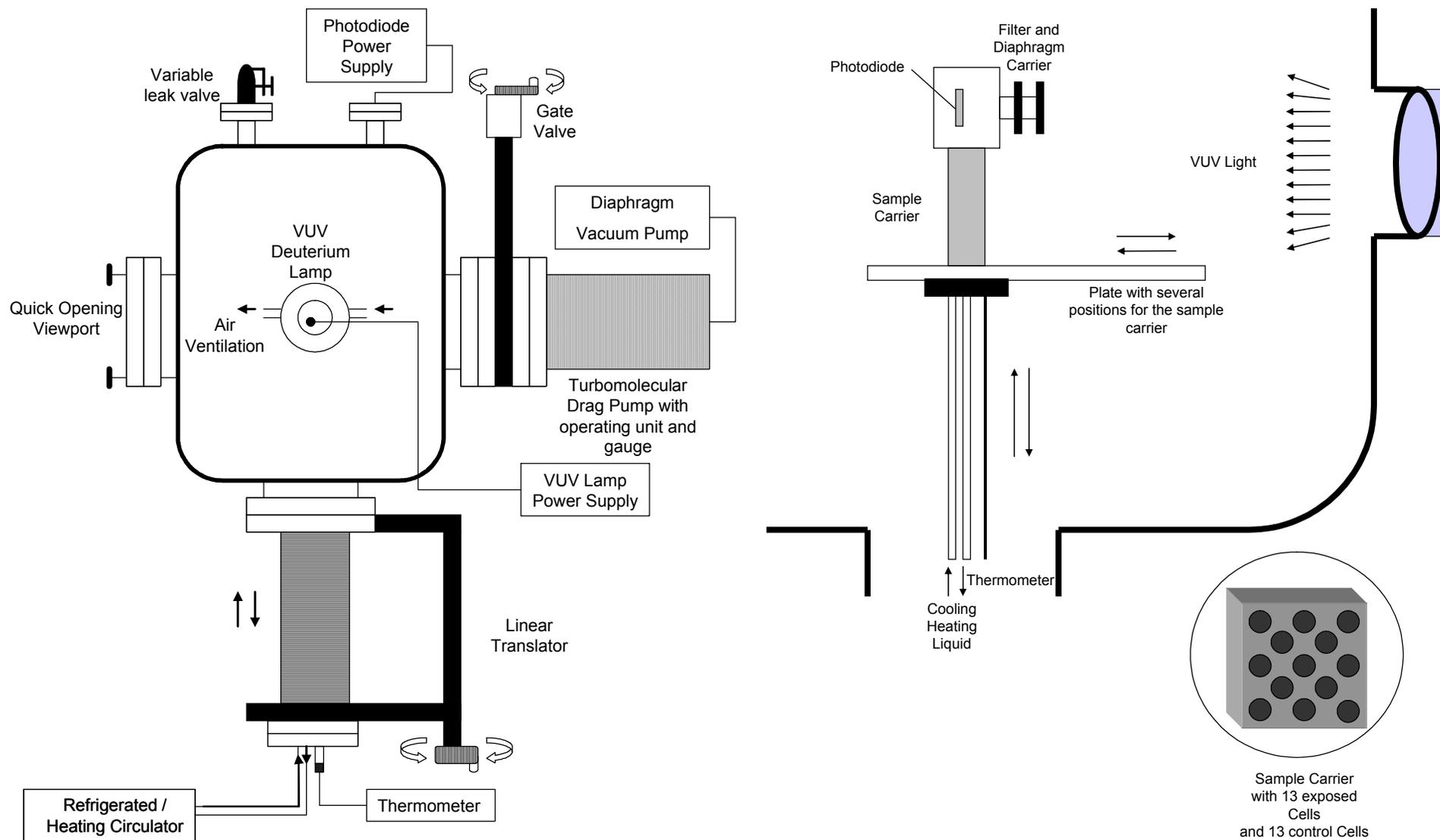


Figure 5

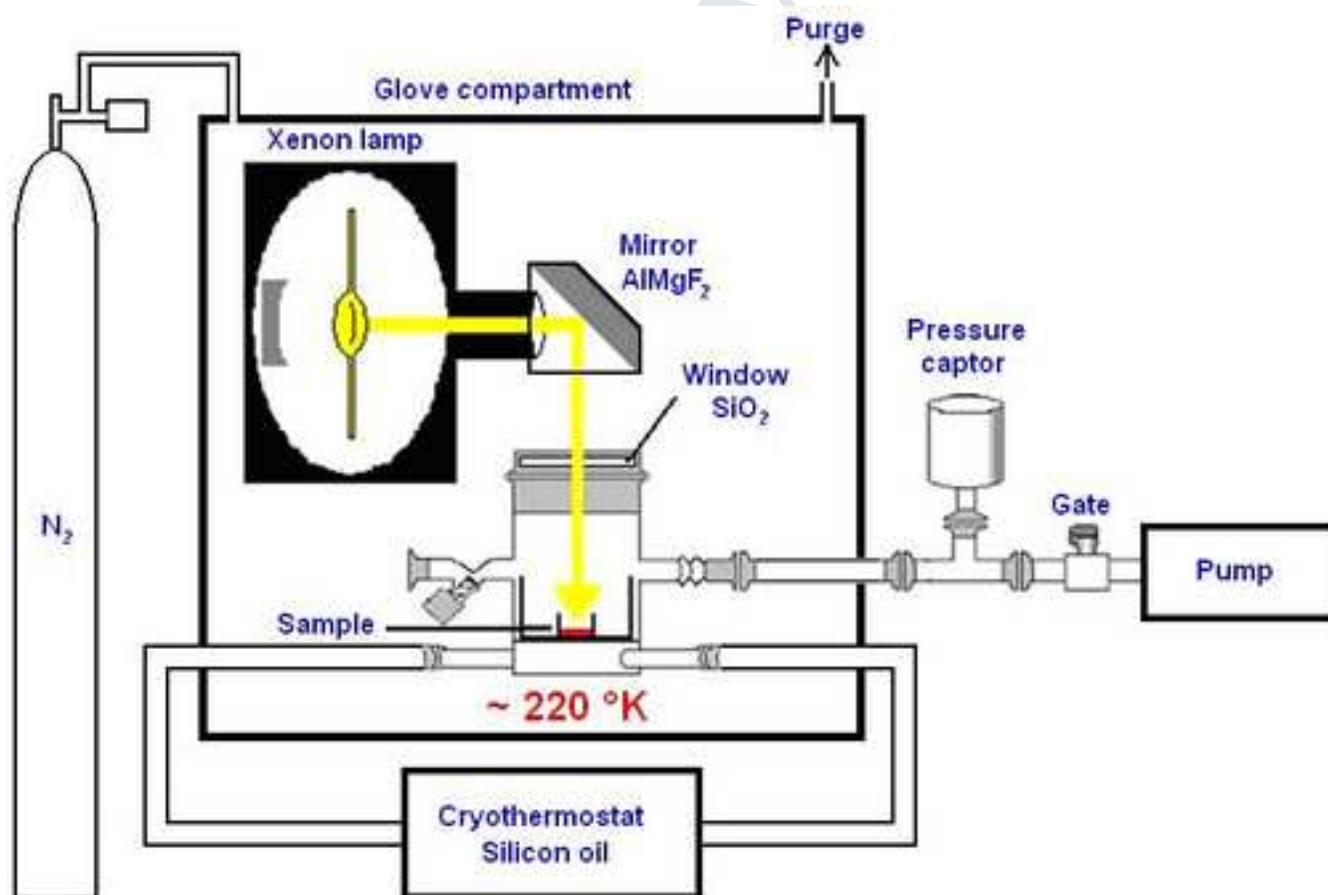
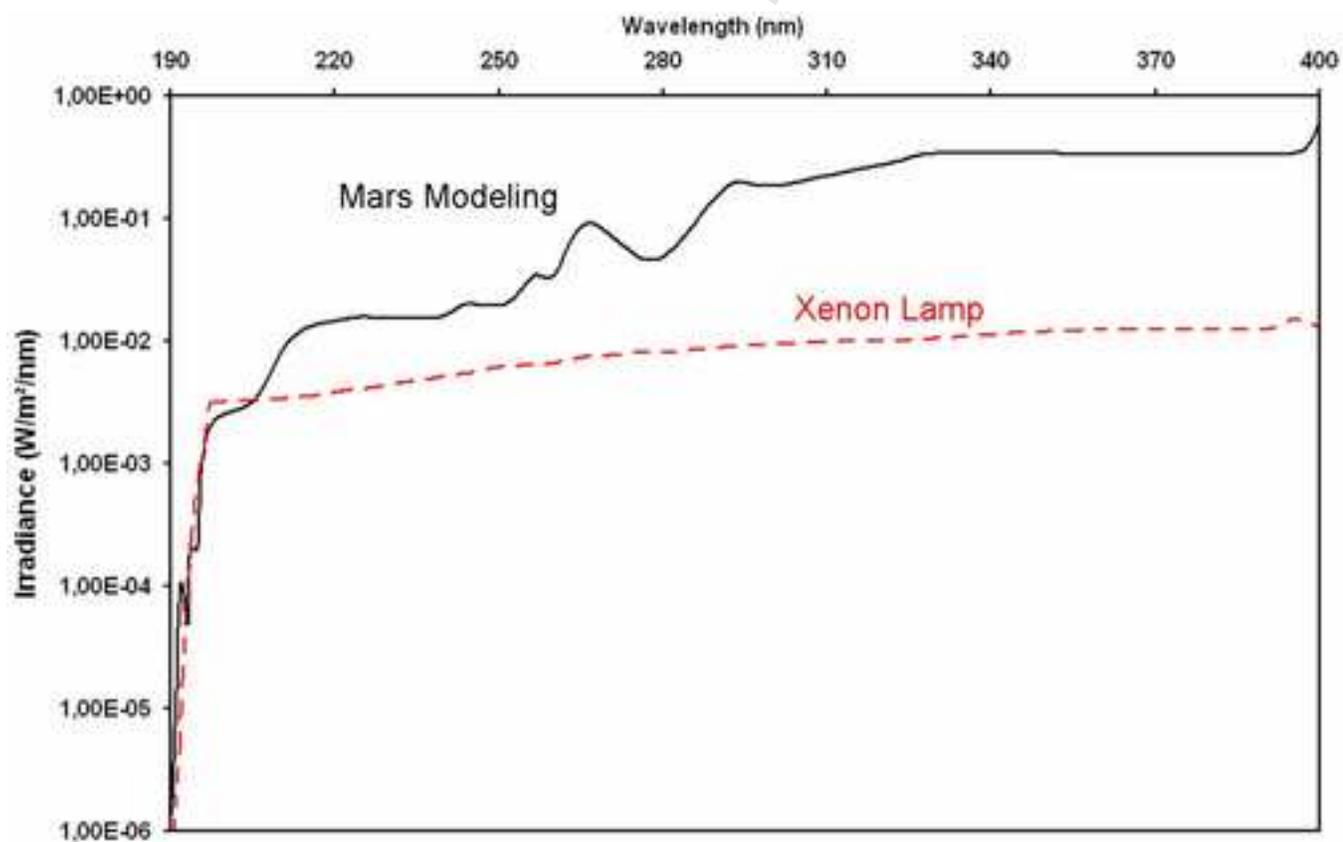


Figure 6



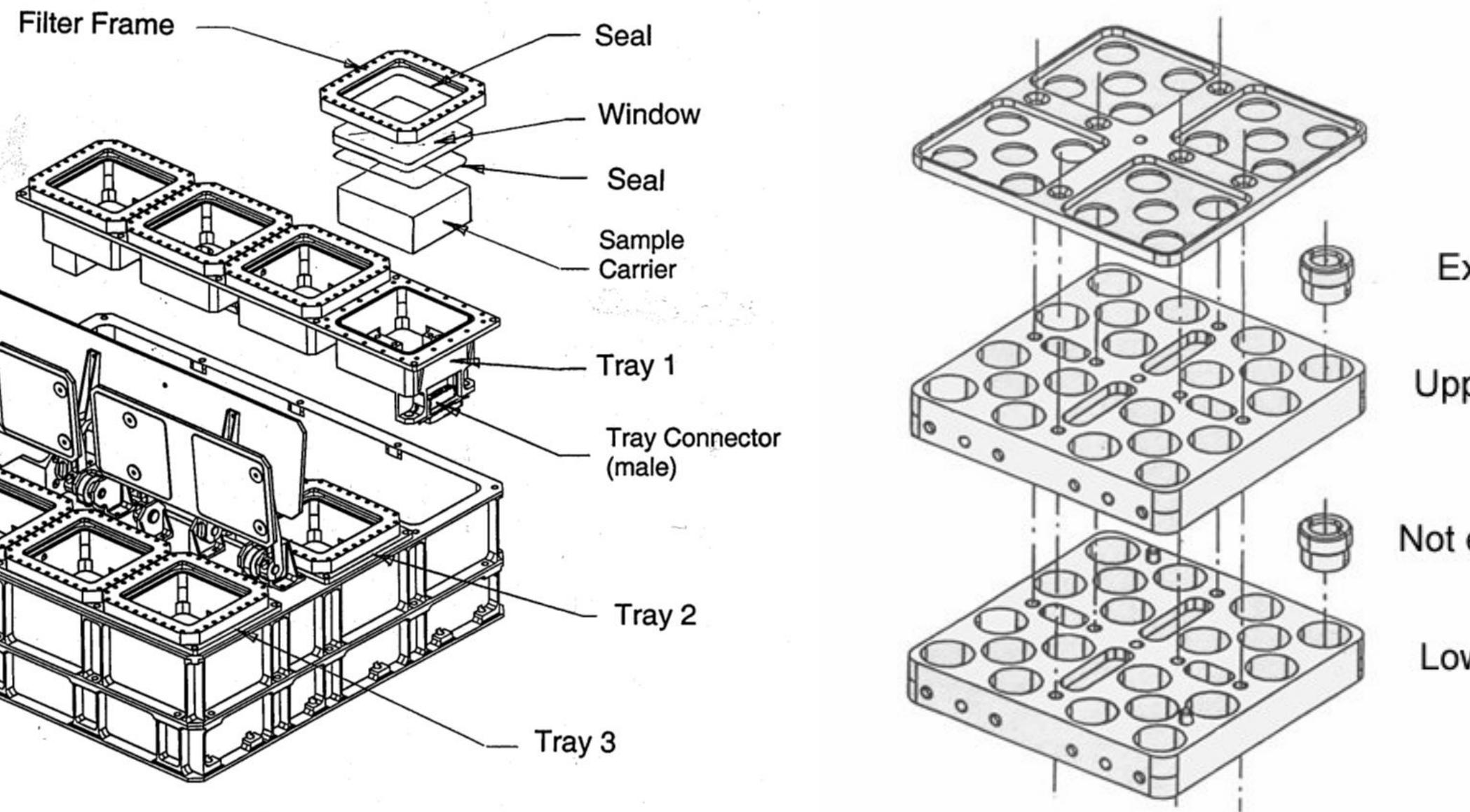


Figure 7

Experiments

Motor-gear
Drive

Heat Shield

Experiments

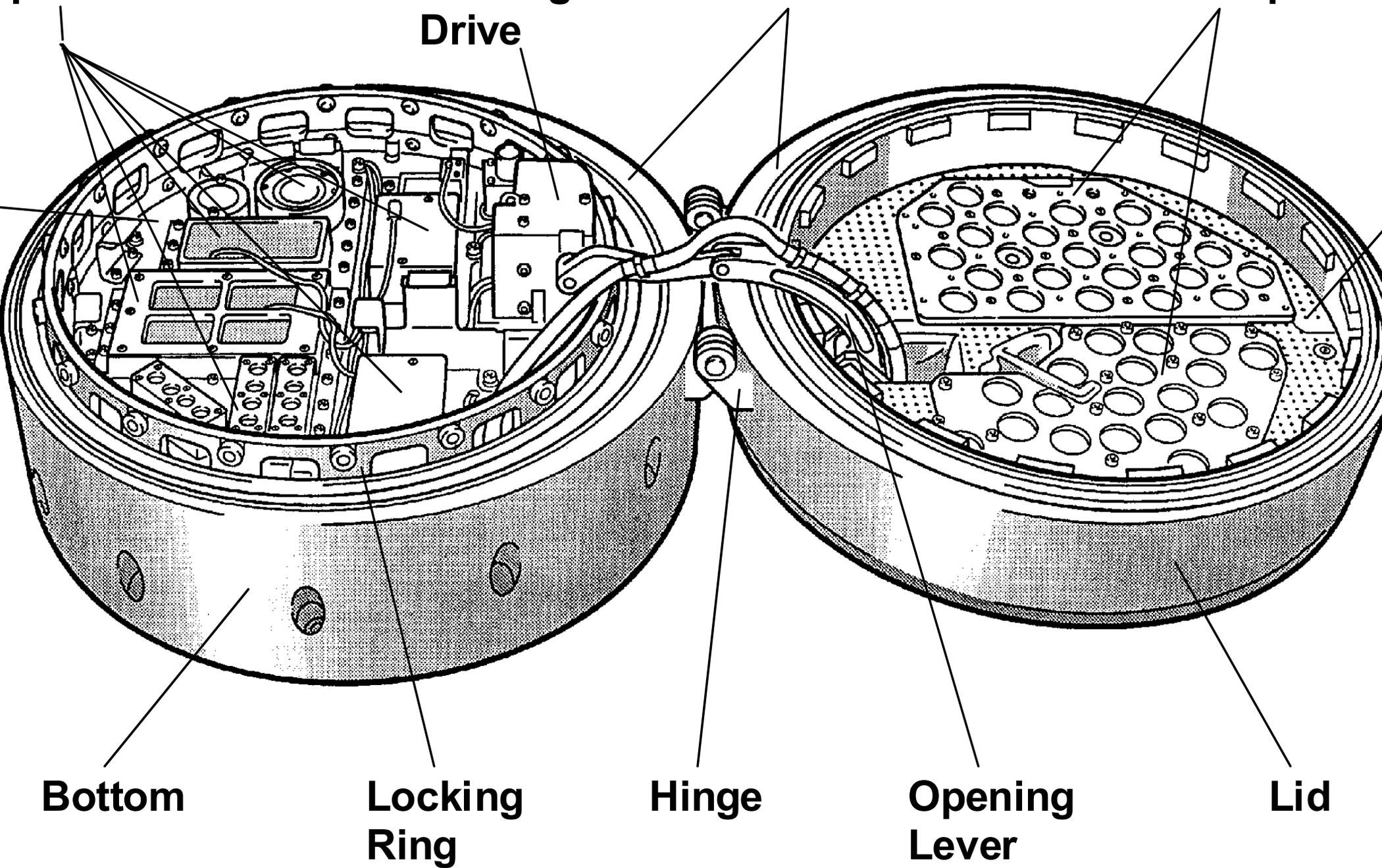


Figure 8

Figure 9

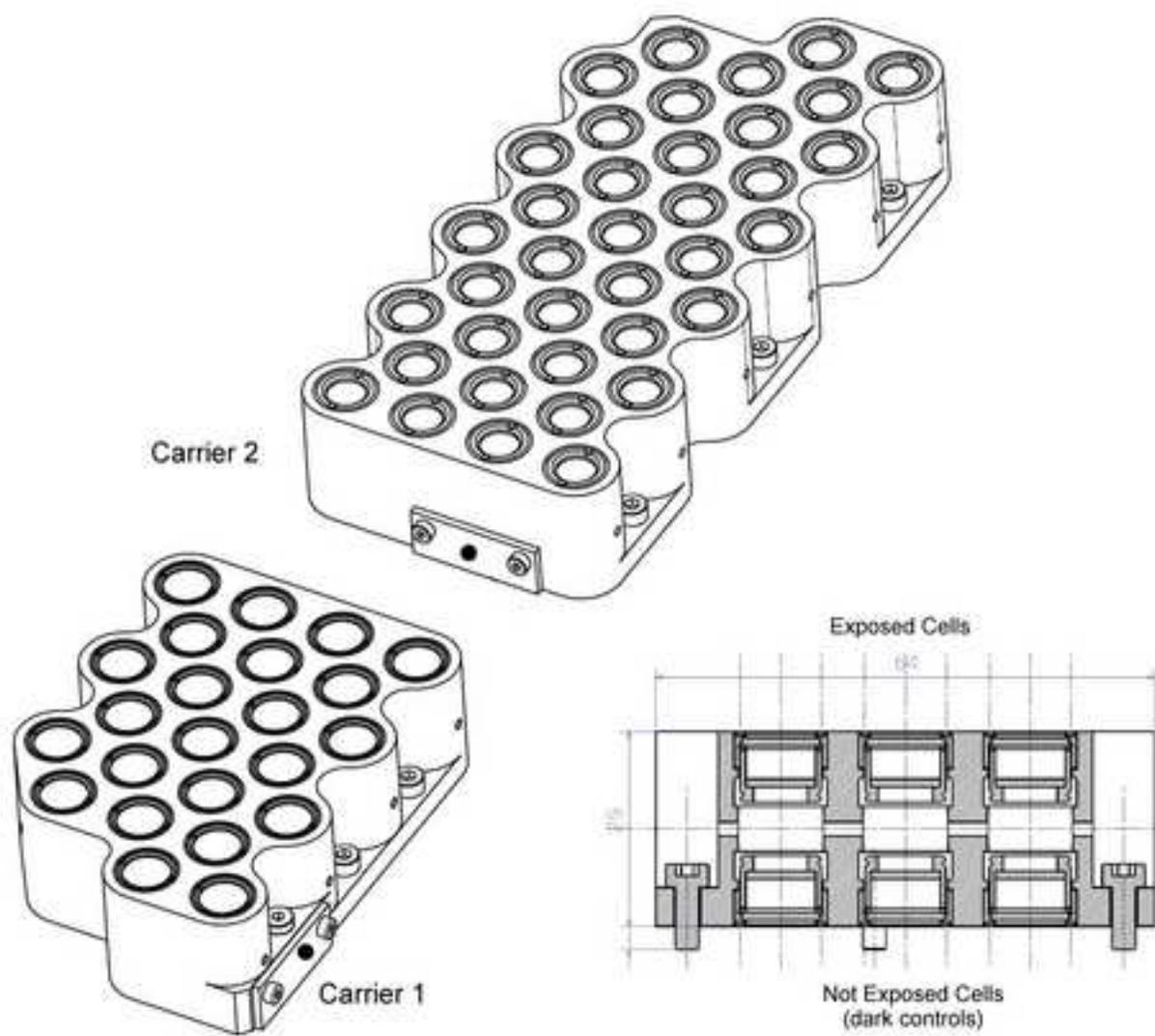


Figure 11

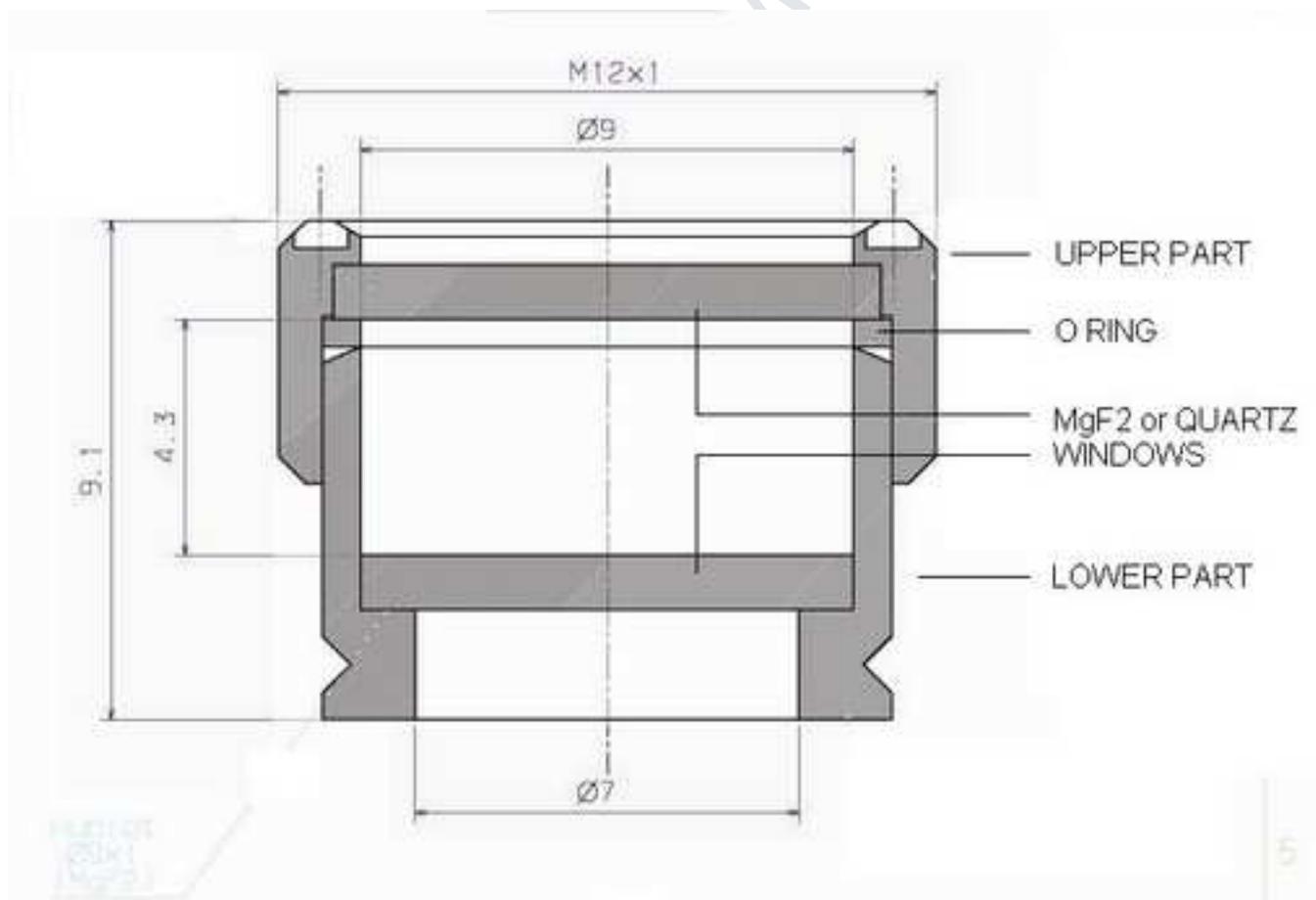


Figure 12

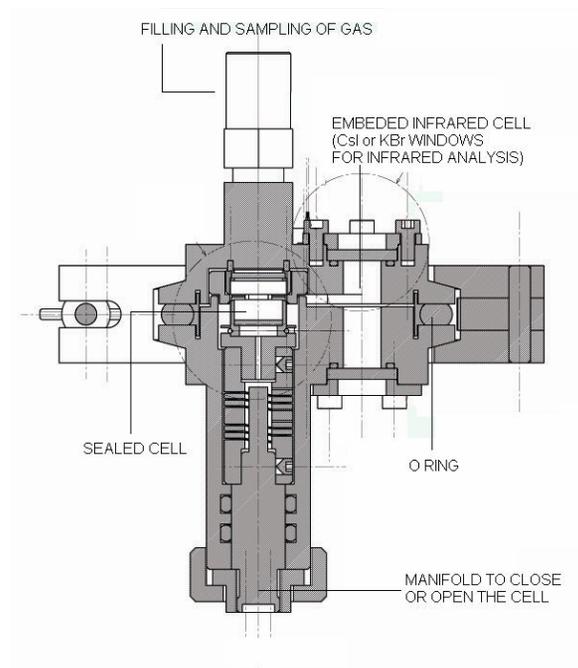
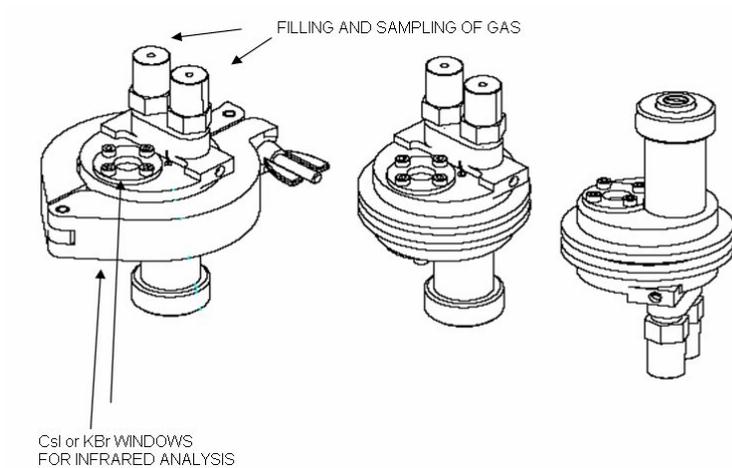
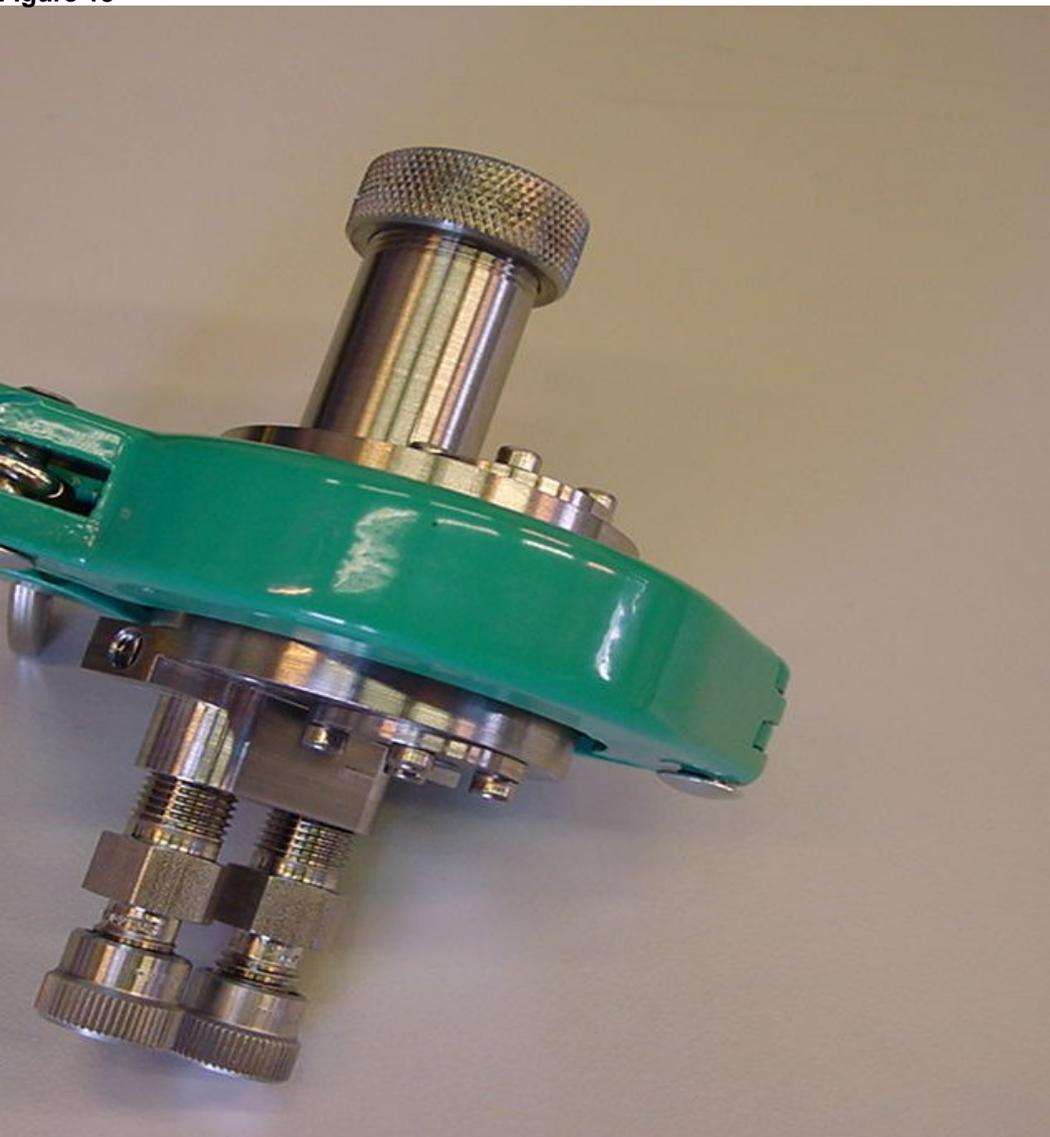


Figure 13



5. Behaviour of carboxylic acids exposed to the surface Martian UV radiation conditions

Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F.

Behaviour of carboxylic acids exposed to the surface Martian UV radiation conditions

F. Stalport*,¹, P. Coll¹, C. Szopa,² and F. Raulin¹.

¹Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583 CNRS, Universities of Paris 7 and Paris 12, C.M.C., 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France.

²Service d'Aéronomie (SA), Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, UMR 7620 CNRS, BP 3, Route des Gatines, 91371 Verrieres le Buisson Cedex, France

Submitted to Astrobiology ref AST-2007-0178
First revised version

Figures (4)

Running title: Behaviour of organic matter at Mars

Keywords: Mars, laboratory experiments, irradiation, organic molecules

*All correspondence should be addressed to:

Mr Fabien STALPORT

LISA, UMR CNRS 7620

CMC Université Paris 12

94000 Créteil Cedex France

Tel : +33 (0)1 45 17 15 38

Fax : +33 (0)1 45 17 15 64

E-mail: stalport@lisa.univ-paris12.fr

Abstract

The question of the presence of organic molecules on Mars surface began with the results of the GCMS aboard Viking Landers. No organic molecule was detected by the instruments. These results were puzzling because organic compound from the interplanetary medium should be brought to the Mars surface daily. The aggressive Martian current environmental conditions could explain the absence of organic matter. In order to determine which organic molecules might be present on the Mars surface and predict their likely concentration and evolution, we are developing an experimental setup simulating Mars surface environmental conditions. We present here the impact of the solar UV radiation reaching the Mars surface on various carboxylic acids of astrobiological interest for Mars. Results show that the benzoic and oxalic acids are not radiotolerant if directly exposed to UV radiation whereas mellitic acid could form UV resistant surface layer, protecting the mellitic acid below. The formation of such products could contribute to presence of organic matter in the Mars soil.

Introduction

The question of the presence of organic molecules on Mars began with the results obtained on the occasion of the Viking mission. Several surface samples were heated to temperatures up to 500°C, and the potential organic volatiles that they evolved were analyzed with gas chromatograph-mass spectrometers onboard the Viking Landers (Biemann et al., 1976; Biemann et al., 1977). No organic molecules were found at the landing sites within the detection limits of the instruments (Biemann et al., 1976; Biemann et al., 1977). These results are puzzling because a number of mechanisms could contribute to the contemporary accumulation of organic compounds on Mars: i) laboratory investigations (Hubbard et al., 1971; Hubbard et al., 1973) and photochemical models (Wong et al., 2004) predict the formation of organic gaseous compounds in the Martian atmosphere, mainly formaldehyde, ethane and methyl alcohol, ii) the past surface environmental conditions could have been favourable for life emergence notably the presence of stable liquid water (Squyres et al., 2004; Bibring et al., 2006). Hypothetical extinct and/or extant Martian life should leave organic biomarkers (Simoneit et al., 1998), iii) and certainly meteorites and micrometeorites contain organic compounds (Clemett et al., 1998; Botta and Bada, 2002; Glavin et al., 2004; Pizzarello et al., 2006). The predicted present accretion rate of unaltered meteoritic carbon onto Mars would be approximately 240 tonnes per year (Flynn, 1996; Bland and Smith, 2000)

The absence of organic molecules could be attributed to the fact that the previous experiments devoted to their detection by Viking GCMS were not suited

to detect organics present at the surface (Glavin et al., 2001; Navarro-Gonzalez et al., 2006) due to their possible evolution or to their refractory behaviour (Benner et al., 2000), that the investigated sites were not the best ones to search for such a material, or that the organics were absent. However, even if life did not appear on Mars, or traces of an ancient prebiotic chemistry was erased through the geological times, current organic molecules delivered from the interplanetary medium (Clemett et al., 1998; Botta and Bada, 2002; Glavin et al., 2004; Pizzarello et al., 2006) should be present in detectable amounts, due to meteoritic infall for example (Flynn, 1996). Considering this last point, several destruction processes were proposed to explain the absence of organic matter on the Mars surface: i) hydrogen peroxide has been suggested as a possible oxidizer of the Martian surface (Oyama et al., 1977). Photochemical processes predict the formation of H_2O_2 gas in the Martian atmosphere (Krasnopolsky, 1993; Nair et al., 1994). This compound was finally detected in the Martian atmosphere (Clancy et al., 2004; Encrenaz et al., 2004), ii) a chemically reactive soil capable of decomposing organic molecules. This reactivity should be attributed to the presence of one or more inorganic superoxides or peroxides into the Martian soil (Yen et al., 2000), or else H_2O_2 diffusion into the soil (Bullock et al., 1994), iii) the UV radiations on Mars surface could cause the photodestruction of organic molecules significantly in the absence of a chemically reactive soil (Oro and Holzer, 1979; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2005; Ten Kate et al., 2006), and iv) the ionizing radiation represented by solar energetic protons and galactic cosmic ray particles could penetrate several meters depth Mars regolith and damage the organic matter because the Martian surface is unprotected by a global dipole magnetic field or sufficient atmospheric shielding (Dartnell et al., 2007).

Until now, only one organic molecule, the methane, was detected in the Martian atmosphere (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Mumma et al., 2004). However recent atmospheric observations did not confirm the methane detection in spite of the perfect observing conditions (Krasnopolsky, 2007). Assuming the Mars atmosphere contains methane and allowing for the fact that the CH_4 lifetime would be 340 years (Krasnopolsky et al., 2004), different sources were proposed in order to explain its presence. These sources could be either biogenic or nonbiogenic, including past or present subsurface microorganisms, hydrothermal activity, cometary impacts or meteoritic infall (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004).

Thus, the study of the possible evolution of organic molecules potentially present at the surface of Mars, as a function of the environmental stresses (radiation, oxidation) is of primary interest to try to understand if these stresses could be responsible for the destruction of these organics. If yes at which timescales, and can they evolve into other organic molecules which could be

resistant to these stresses, as suggested by theoretical studies (Benner et al., 2000). Benner et al. (2000) proposed that benzenecarboxylic acids, and perhaps oxalic and acetic acid, should be metastable intermediates of meteoritic organics under Martian oxidizing conditions and could be found near the surface of Mars. They concluded that several hundred grams of meteorite-derived mellitic acid may have been generated per m² of Martian surface over 3 billion years.

With prediction we decided to study the resistance of carboxylic acids to the Mars surface environmental conditions. With this aim, we developed the Martian Organic Material Irradiation and Evolution (MOMIE) laboratory. These experiments first focus on the study of the influence of Martian surface solar UV radiation on the carboxylic acids potentially present on Mars.

Material and Method

The organic molecules investigated with the MOMIE experiment are benzoic acid (99.5% purity, Fluka Chemika), oxalic acid (99% purity, Aldrich) and mellitic acid (99% purity, Aldrich). These molecules could be the oxidation products of aromatic hydrocarbons, monocarboxylic acids, and/or terrestrial kerogens like organic compounds present in the meteorites and the micrométéorites mineral matrix. The samples are powdered with a mortar. Then they are deposited on the bottom of a glass plate (diameter: 1cm). The thickness of each deposit is approximately 0,01cm and the introduced mass is a few milligrams.

The MOMIE experiment is composed of a glass reactor in which the powdered carboxylic acids are introduced (Figure 1). This reactor is placed under primary vacuum ($\approx 10^{-2}$ mbar) with a primary pump (TRIVAL E2). The pump is equipped with an oil separator (Pfeiffer Vaccum D-35614) in order to avoid contaminations. The system is operated with active pumping during the experimental run in order to evacuate eventual irradiation produced gas.

The reactor is also cooled down at temperatures of approximately 218K by a cryothermostat (Kryomat LAUDA RUL 80, range 193-373 K). This temperature is equivalent to the average Martian surface temperature (considering seasonal, latitudinal, day/night variations) (Kieffer et al., 1992). The reactor must be cooled down because the temperature has an influence on the organics destruction rate (Ten Kate et al., 2006). Moreover the organic irradiation needs a temperature control in order to avoid thermal desorption and thermal decomposition processes. The sample temperature was measured by a thermal probe during the irradiations.

The UV source is a 150 Watts Xenon lamp (LOT-ORIEL). The integrated flux in the wavelength range 190–250nm is 0.23 ± 0.03 W/m² (Figure 2). This corresponds to the average integrated flux at Mars in the same wavelength range (between 0.09 and 0.70 W/m², calculated from (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell

et al., 2000; Patel et al., 2002)). From bibliographic data (Oro and Holzer, 1979; Stoker and Bullock, 1997; Ten Kate et al., 2005), we supposed that this portion of the UV spectrum has the most effect on the organic matter. To prevent the absorption of a portion of the lamp UV spectrum by atmospheric gas, the reactor and the lamp are isolated from the laboratory atmosphere in a glove box over-pressurized with nitrogen (N₂, purity: 99,995%) that does not absorb radiations above 190 nm. No gaseous CO₂ phase was introduced in the reactor in order to simulate the Martian atmosphere for two reasons: i) prevent from absorption of the radiation by the gas mixture, ii) a Martian like CO₂ atmosphere seems to have no effect on the destruction rate of organic matter (Ten Kate et al., 2006).

It has been postulated that the action of energetic UV photons on the water vapour present in the Martian troposphere leads to the formation of OH radicals, which influence the photochemistry of the soil and the organics degradation (Hunten, 1979). In our experiment, we consider that the eventual water vapour presence in the reactor and its influence on the organic degradation rate are negligible: i) before each irradiation, the reactor is heated at a 343 K temperature during 24 hours. This reactor is in a glove box over pressurized with nitrogen by pure nitrogen. Finally the active pumping system evacuates the residual laboratory atmosphere, ii) ten Kate et al. (2006) indicate that an 10 mbars consisting of 50% CO₂ and 50% water vapour has no influence on the organic rate destruction, iii) photodestruction of H₂O into OH radicals does not occur at wavelengths above 190nm (Okabe, 1978).

No inorganic minerals were introduced into the reactor too, because we only focus on the interaction between the radiation and the studied organics. The influence of this last parameter will be investigated in future.

In order to follow the evolution and the photostability of the targeted organic molecules, we first measure the mass of the organic molecule deposits with a microbalance (Mettler AE163) before an irradiation. The samples are deposited on a glass substrate and introduced in the reactor. They are irradiated by the Xe lamp during few hours. After the irradiation, we measure the mass of the irradiated sample using the microbalance and we calculate the ratio between the sample mass loss and the initial mass as a function of irradiation time and we deduce their lifetime. For each molecule we take into consideration the eventual sublimation effects. The sample is deposited in the reactor following the same irradiation protocol but the Xe lamp is off. Thus we quantify the sample mass loss by sublimation as a function of the time at a 218 K temperature and a 10-2 mbar pressure: the mass loss is 0.5 % per hour for benzoic acid, 0.8 % per hour for oxalic acid while mellitic acid does not sublimate.

Results

We began to study the UV absorption spectra of benzoic and oxalic acids (NIST data). These two molecules absorb UV radiation in the wavelength range 210–250nm. These two molecules absorb UV radiation in the wavelength range 210–250nm. No data is available for mellitic acid.

The thin deposits of benzoic, oxalic and mellitic acids have been irradiated with the UV source in vacuum at a temperature of 218K. Multiple irradiations have been performed for each molecule to achieve high accuracy of the measurement. Figure 3 show the mass loss of benzoic and oxalic acids plotted against irradiation time for all experiments. The slope of the linear correlation represents the destruction rate of these molecules. Their absorption in the wavelength range 190-250 nm drives their photodestruction. We estimated that the lifetimes of the benzoic and oxalic acids are respectively 1.5 ± 0.2 and 3.5 ± 0.9 hours. The error bars were calculated from the microbalance precision. This includes the both mass measurements before and after irradiations.

Above we showed that the integrated flux of the UV source in the wavelength range 190–250nm corresponds to that one on Mars in the same wavelength range. We then conclude that the values of their experimental lifetimes should be comparable to the values of their average lifetimes on the Mars surface if these compounds are directly exposed to solar UV radiations. In order to verify that all benzoic and oxalic acid molecules have been photodissociated, we did irradiations far longer than their expected lifetime (2.5; 3 and 16 hours of irradiation for benzoic acid and 5; 7; 24; 46 hours of irradiation for oxalic acid). We obtained a total mass loss for each experiment in accordance with their experimental lifetimes.

For mellitic acid, we firstly observed a mass loss for irradiation time below 100 hours (Figure 4). Second, the mass loss of mellitic acid reaches a minimal value of approximately -63%. The Figure 4 clearly shows the photodissociation of mellitic acid in the first hours of irradiation but this horizontal asymptote could indicate the production of a new compound, resistant to UV radiation. After irradiations greater than 100 hours, the initially white sample of mellitic acid becomes black. This qualitative observation could be another clue of the production of this new compound.

Discussion

We evoked in the introduction the idea that the organic molecules potentially present on the Mars surface mainly exposed of radiative and oxidative stressors. These stresses could drive the destruction and thus absence of organic matter. The main interest of carboxylic acids is that they could be metastable intermediates of meteoritic organics under Martian oxidizing conditions. Hence

the study of their photostability offers information about their preservation and their presence on Mars. We firstly noted that all the samples interact with the UV radiation. These interactions involve to their total or partial photodissociation. The benzoic and oxalic acids are not radiotolerant if they are directly exposed at UV Mars-like radiation.

The mellitic acid seems to produce one or more resistant compounds. This result would become interesting if this or these compounds are organics. Currently we begin preliminary infrared spectroscopy analysis of thin irradiated mellitic acid deposits: the first results may indicate the formation of mellitic acid anhydride molecules (carbon oxide: $C_{12}O_9$) and/or mellitic acid anhydride polymers. We estimate that the formation of these molecules and/or these polymers could originate the radiotolerant of this new compound. Future analyses are underway and will bring more details about the nature and the formation process of this compound.

Conclusion

In the frame to search for organic matter on the Mars surface, we studied the evolution of carboxylic acids supposed be present at Mars, under Martian surface environmental conditions. We interested on the UV radiotolerant of the benzoic, oxalic and mellitic acids. We developed an experimental set-up reproducing the UV spectrum and energy flux, and the average temperature on the Mars surface. We noted that the benzoic and oxalic acids are not radiotolerant and few hours UV expositions are lethal (benzoic acid lifetime is 1.5 ± 0.2 and oxalic acid lifetime is 3.5 ± 0.9 hours). Hence these molecules do not constitute priority targets to search for on the Mars surface.

Conversely, we observed that UV exposed mellitic acid produces a UV radiotolerant compound. In spite of the eventual presence of oxidation processes and UV radiations on the Mars surface, compounds produced by photolysis of benzenecarboxylic acids (such as mellitic acid) could be accumulated into the Martian regolith. We propose also that future in situ astrobiological missions could detect them when these products will be identified.

The next step of the study of carboxylic acids photolysis will be: i) analysis of the gaseous phase molecules produced during the irradiations in order to understand the evolution and the destruction mechanism of carboxylic acids, ii) analysis of the solid irradiated phase in order to showcase potential UV resistant organics and to define their chemical composition. In this frame, we began new irradiation experiments with thin film of organic matter (thickness of 300 ± 60 nm) deposited on SiO_2 or MgF_2 substrates (Cottin et al., in Press). We then follow the evolution and the photodissociation of organics with infrared spectroscopy measurements. The first results for the irradiated mellitic acid films confirm the

production of UV resistant compound whose the IR absorption spectrum is consistent with acid anhydride molecules (carbon oxide: C₁₂O₉) and/or mellitic acid anhydride polymers. The next studies will bring precious information about the evolution and the lifetime of organic molecules potentially present on the Mars surface.

Finally, we will continue irradiation experiments with biomarkers, i.e. organic molecules which can be related either directly or indirectly through a set of diagenetic alterations to biogenic sources, and cannot be synthesized by abiotic processes (Simoneit et al., 1998). We will focus on prokaryotic biomarkers (such as hopanoïdes and hopanes) because if a Martian life did appear, then we suppose that it was a primitive life (such as terrestrial prokaryotic organisms) because of the short period of favourable conditions. These compounds are able to resist terrestrial alteration (reductive or oxidative environment, diagenesis or catagenesis processes) during several billion years (Brocks et al., 1999; Brocks et al., 2003). Because their non ambiguous biologic nature, these compounds represent priority astrobiological targets whose we will investigate their photostability in the frame of search for terrestrial prokaryotic like life on Mars.

References

- Benner, S. A., Devine, K. G., Matveeva, L. N. and Powell, D. H. (2000) The missing organic molecules on Mars. *PNAS*, 97, 2425-2430.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F. A. ç. A. o., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P. and Forget, F. (2006) Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, 312, 400-404.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., III, Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M., Flory, D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R. and Simmonds, P. G. (1976) Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region of Mars. *Science*, 194, 72-76.
- Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M., Simmonds, P. G., Flory, D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R., et al. (1977) The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, 82, 4641-4658.
- Bland, P. A. and Smith, T. B. (2000) Meteorite Accumulations on Mars. *Icarus*, 144, 21-26.
- Botta, O. and Bada, J. L. (2002) Extraterrestrial Organic Compounds in Meteorites. *Surveys in Geophysics*, 23, 411-467.
- Brocks, J. J., Buick, R., Logan, G. A. and Summons, R. E. (2003) Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old

- Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4289-4319.
- Brocks, J. J., Logan, G. A., Buick, R. and Summons, R. E. (1999) Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science*, 285, 1033-1036.
- Bullock, M. A., Stoker, C. R., McKay, C. P. and Zent, A. P. (1994) A Coupled Soil-Atmosphere Model of H₂O₂ on Mars. *Icarus*, 107, 142-154.
- Clancy, R. T., Sandor, B. J. and Moriarty-Schieven, G. H. (2004) A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H₂O₂. *Icarus*, 168, 116-121.
- Clemett, S. J., Chillier, X. D. F., Gillette, S., Zare, R. N., Maurette, M., Engrand, C. and Kurat, G. (1998) Observation of Indigenous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in 'Giant' carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 28, 425-448.
- Cockell, C. S., Catling, D. C., Davis, W. L., Snook, K., Kepner, R. L., Lee, P. and McKay, C. P. (2000) The Ultraviolet Environment of Mars: Biological Implications Past, Present, and Future. *Icarus*, 146, 343-359.
- Cottin, H., Coll, P., Coscia, D., Fray, N., Guan, Y. Y., Macari, F., Raulin, F., Rivron, C., Stalport, F., Szopa, C., et al. (in Press) Heterogeneous solid/gas chemistry of organic compounds related to comets, meteorites, Titan and Mars: laboratory and in lower Earth orbit experiments. *Advances in Space Research*, Accepted Manuscript.
- Dartnell, L. R., Desorgher, L., Ward, J. M. and Coates, A. J. (2007) Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: Implications for astrobiology. *Geophysical Research Letters*, 34, 02207.
- Encrenaz, T., Bézard, B., Greathouse, T. K., Richter, M. J., Lacy, J. H., Atreya, S. K., Wong, A. S., Lebonnois, S., Lefèvre, F. and Forget, F. (2004) Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus*, 170, 424-429.
- Flynn, G. J. (1996) The Delivery of Organic Matter from Asteroids and Comets to the Early Surface of Mars. *Earth Moon and Planets*, 72, 469-474.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N. and Giuranna, M. (2004) Detection of Methane in the Atmosphere of Mars. *Science*, 306, 1758-1761.
- Glavin, D. P., Matrajt, G. and Bada, J. L. (2004) Re-examination of amino acids in Antarctic micrometeorites. *Advances in Space Research*, 33, 106-113.
- Glavin, D. P., Schubert, M., Botta, O., Kminek, G. and Bada, J. L. (2001) Detecting pyrolysis products from bacteria on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 185, 1-5.
- Hubbard, J. S., Hardy, J. P. and Horowitz, N. H. (1971) Photocatalytic Production of Organic Compounds from CO and H₂O in a Simulated Martian

- Atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Science*, 68, 574-578.
- Hubbard, J. S., Hardy, J. P., Voecks, G. E. and Golub, E. E. (1973) Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products. *Journal of Molecular Evolution*, 2, 149-166.
- Hunten, D. M. (1979) Possible Oxidant Sources in the Atmosphere and Surface of Mars. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 71-78.
- Kieffer, H. H., Jakosky, B. M. and Snyder, C. W. (1992) In *Mars*, pp. 1-33.
- Krasnopolsky, V. A. (1993) Photochemistry of the Martian Atmosphere (Mean Conditions). *Icarus*, 101, 313-332.
- Krasnopolsky, V. A. (2007) Long-term spectroscopic observations of Mars using IRTF/CSHELL: Mapping of O₂ dayglow, CO, and search for CH₄. *Icarus*, 190, 93-102.
- Krasnopolsky, V. A., Maillard, J. P. and Owen, T. C. (2004) Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus*, 172, 537-547.
- Kuhn, W. R. and Atreya, S. K. (1979) Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 57-64.
- Mumma, M. J., Novak, R. E., DiSanti, M. A., Bonev, B. P. and Dello Russo, N. (2004) Detection and Mapping of Methane and Water on Mars. *Journal*, 36, 1127.
- Nair, H., Allen, M., Anbar, A. D., Yung, Y. L. and Clancy, R. T. (1994) A Photochemical Model of the Martian Atmosphere. *Icarus*, 111, 124-150.
- Navarro-Gonzalez, R., Navarro, K. F., Rosa, J. d. I., Iniguez, E., Molina, P., Miranda, L. D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., et al. (2006) The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *PNAS*, 103, 16089-16094.
- Okabe, H. (1978) *Photochemistry of small molecules*, A Wiley-Interscience Publication, New York: Wiley, 1978.
- Oro, J. and Holzer, G. (1979) The Photolytic Degradation and Oxidation of Organic Compounds Under Simulated Martian Conditions. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 153-160.
- Oyama, V. I., Berdahl, B. J. and Carle, G. C. (1977) Preliminary findings of the Viking gas exchange experiment and a model for Martian surface chemistry. *Nature*, 265, 110-114.
- Patel, M. R., Zarnecki, J. C. and Catling, D. C. (2002) Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science*, 50, 915-927.
- Pizzarello, S., Cooper, G. W. and Flynn, G. J. (2006) In *Meteorites and the Early Solar System II*, pp. 625-651.

- Simoneit, B. R. T., Summons, R. E. and Jahnke, L. L. (1998) Biomarkers as Tracers for Life on Early Earth and Mars. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 475-483.
- Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Bell, J. F., Brückner, J., Cabrol, N. A., Calvin, W., Carr, M. H., Christensen, P. R., Clark, B. C., Crumpler, L., et al. (2004) The Opportunity Rover's Athena Science Investigation at Meridiani Planum, Mars. *Science*, 306, 1698-1703.
- Stoker, C. R. and Bullock, M. A. (1997) Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research*, 102, 10881-10888.
- Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Foing, B. and Ehrenfreund, P. (2006) The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planetary and Space Science*, 54, 296-302.
- Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B. and Ehrenfreund, P. (2005) Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics and Planetary Science*, 40, 1185.
- Wong, A. S., Atreya, S. K., Formisano, V., Encrenaz, T. and Ignatiev, N. I. (2004) Atmospheric photochemistry above possible martian hot spots. *Advances in Space Research*, 33, 2236-2239.
- Yen, A. S., Kim, S. S., Hecht, M. H., Frant, M. S. and Murray, B. (2000) Evidence That the Reactivity of the Martian Soil Is Due to Superoxide Ions. *Science*, 289, 1909-1912.

Figure Legends

Figure 1: Schematic of the MOMIE experiment composed of an UV source (Xenon lamp), a cryogenic system (average temperature 218K), an active pumping system ($\approx 10^{-2}$ mbar) and a glass reactor in which the samples are deposited on the bottom of a glass plate. To prevent the absorption of a portion of the lamp UV spectrum by atmospheric gas, the reactor and the lamp are isolated from the laboratory atmosphere in a glove box over pressurized with nitrogen

Figure 2: UV spectrum of the xenon lamp (red line) compared to the solar UV spectrum on the Mars surface predicted by Kuhn and Atreya (1979) at noontime, $L_s = 50^\circ N$ (spot line), Cockell et al. (2000) at equatorial noontime (dotted line) and Patel et al. (2002) at equatorial noontime (black line). The grey area marks the 190-250 nm range, which is used in the discussion

Figure 3: Mass losses of benzoic (red line) and oxalic (blue line) acids plotted against irradiation time, for the xenon lamp irradiation in vacuum at 218K. The lifetime of the benzoic acid is 1.5 ± 0.2 hour. For irradiation time greater than 2 hours, the acid benzoic samples are totally photodissociated. The lifetime of the

oxalic acid is 3.5 ± 0.2 hour. For irradiation time greater than 5 hours, the acid oxalic samples are totally photodissociated.

Figure 1: Mass loss of mellitic acid plotted against irradiation time, for the xenon lamp irradiation in vacuum at 218K. The curve clearly shows the photodissociation of mellitic acid in the first hours of irradiation but this horizontal asymptote ($y = -63\%$) could indicate the production of a new compound, radiotolerant to UV radiations.

Figures

Figure 1

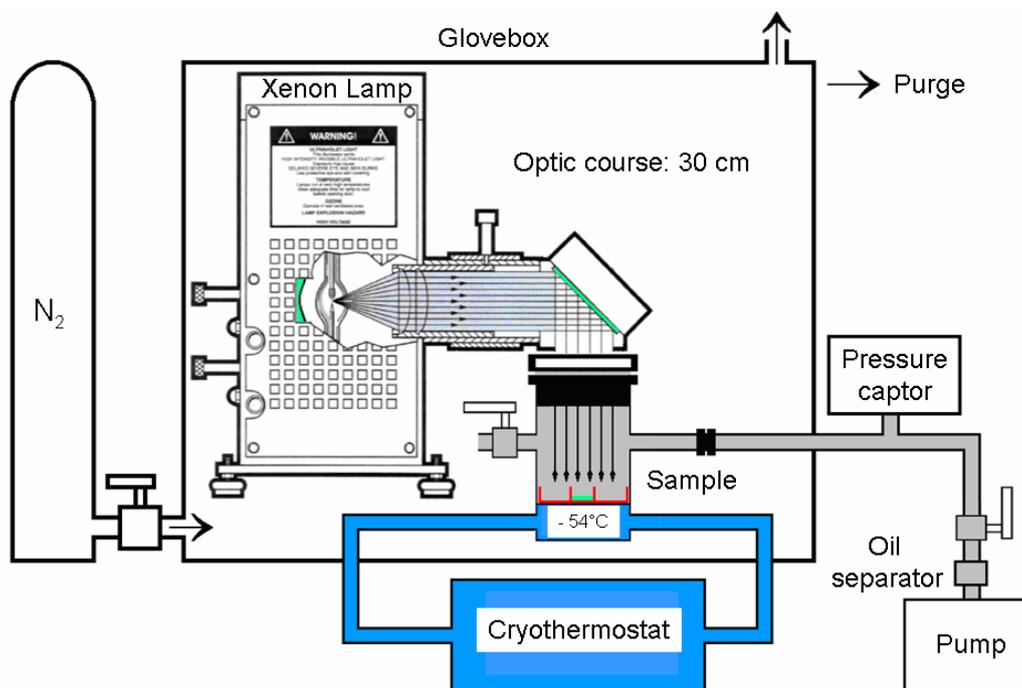


Figure 2

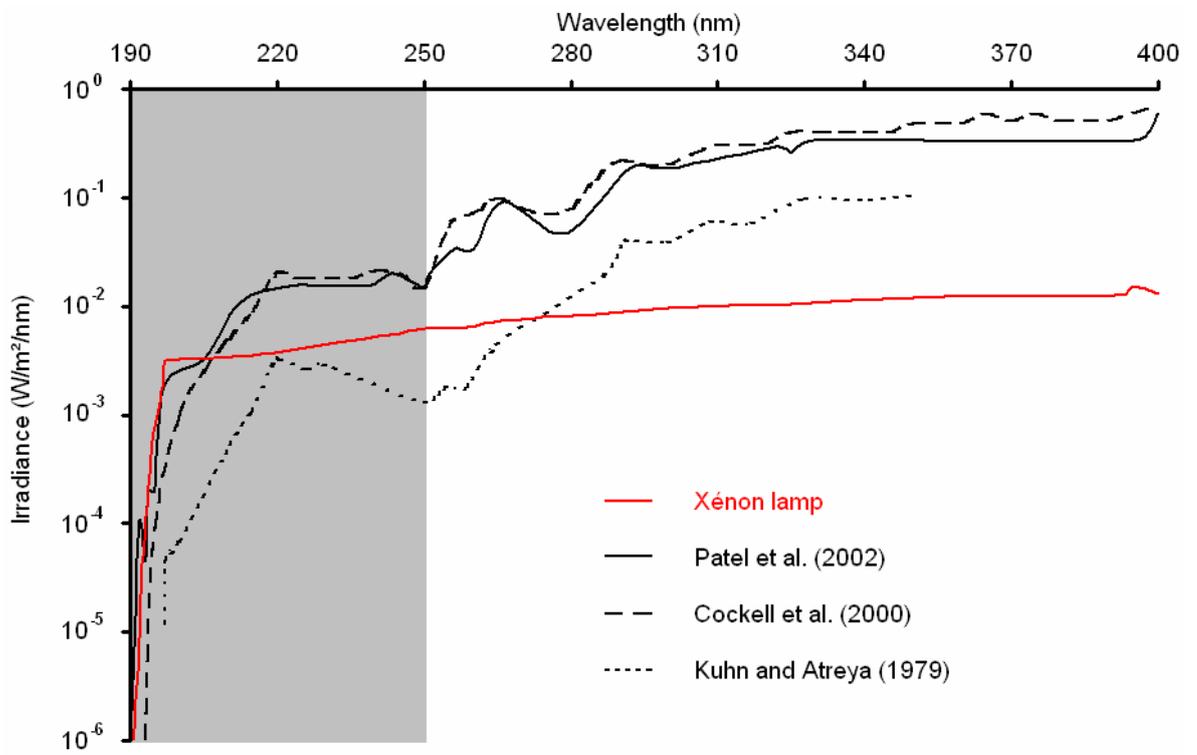


Figure 3

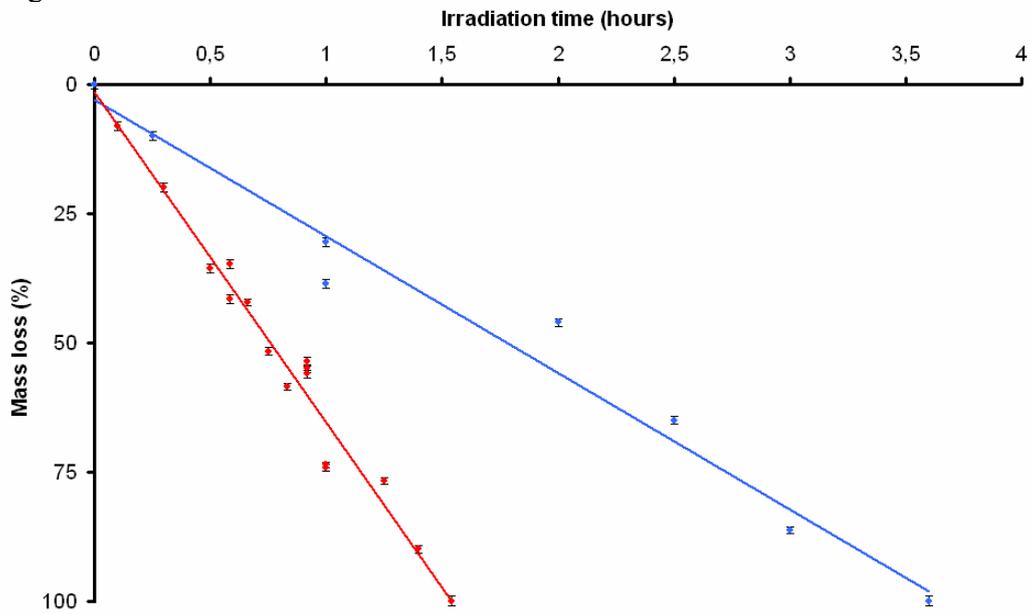
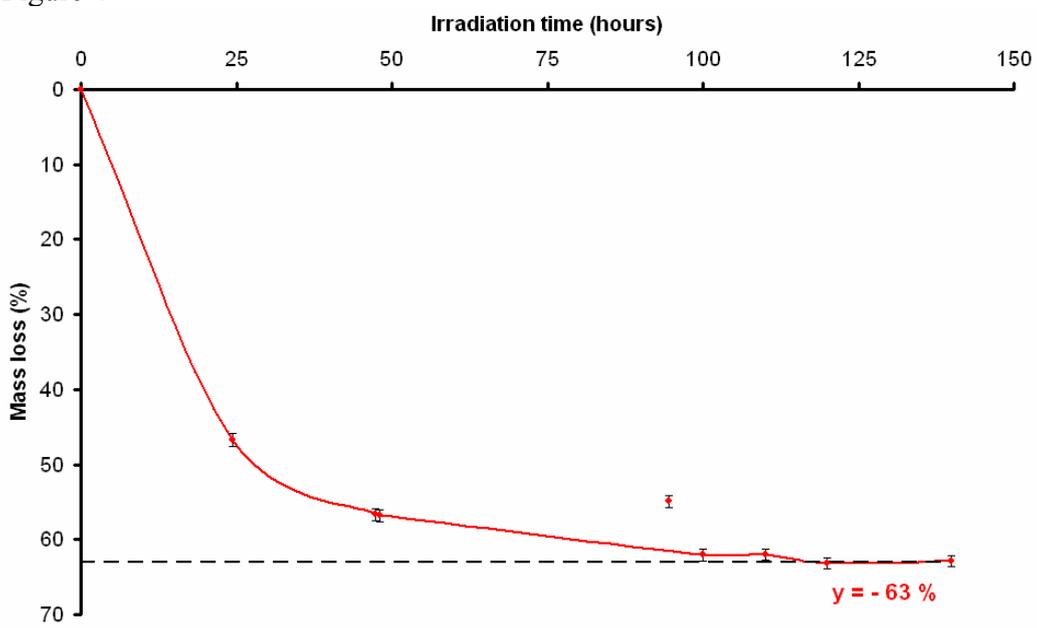


Figure 4



**Recherche d'indices de vie sur Mars :
détermination de signatures spécifiques de biominéraux et
étude expérimentale de l'évolution de molécules organiques dans des conditions
environnementales martiennes**

Résumé : Les conditions indispensables à l'émergence de la vie terrestre ont sûrement été réunies sur Mars au début de son histoire. Une forme de vie martienne aurait alors pu apparaître et des indices de cette dernière auraient pu perdurer. Dans le cadre de la recherche de ces indices sur Mars, nos travaux s'articulent autour de deux cibles d'intérêt exobiologique : les biominéraux carbonatés et la matière organique.

Dans la première partie, nous avons fait l'hypothèse que les températures de résistance thermique de carbonates biogéniques et abiotiques diffèrent du fait de leurs particularités intrinsèques. Nous les avons comparées via des analyses thermiques TG-ATD et nous avons constaté qu'un écart de 15°C sépare les domaines biologiques et abiotiques. Par conséquent nous avons ainsi accès à une signature biologique non ambiguë.

Dans la seconde partie, nous avons testé la photostabilité et l'évolution d'acides carboxyliques et d'un biomarqueur bactérien, soumis au rayonnement ultraviolet simulé du soleil à la surface de Mars. Pour cela, nous avons développé une expérience de simulation en laboratoire : M.O.M.I.E. (Martian Organic Molecules Irradiation and Evolution). Nous avons observé que la plupart des molécules organiques sont détruites. Une seule, l'acide méllitique, produit un ou des composés organiques résistants. Nous avons ainsi accès aux taux de matière organique potentiellement présent à la surface/sous-surface de Mars.

Les deux axes de recherche que nous avons suivis sont donc d'un grand intérêt exobiologique, car ils nous permettent de définir les stratégies expérimentales à mettre en œuvre pour tenter de détecter *in situ* une activité biologique martienne.

Mots-clés : Mars, Vie, Biominéral, Carbonate, ATD-TG, Matière organique, Biomarqueur, Photostabilité, Développement expérimental

**Search for life clues at Mars:
determination of specific biomineral signatures and
experimental study of the organic molecule evolution under Martian environmental conditions**

Abstract: The essential conditions of a terrestrial life emergence have been present at the beginning of Mars' story. Therefore, Martian life forms could have appeared and their clues could have perpetuated. In the purpose of searching for those clues, our work took into consideration two targets of exobiological interest: the carbonated biominerals and the organic matter.

In the first part, we have suggested the possibility that the thermal resistance temperatures of biotic and abiotic carbonates differ due to their intrinsic characteristics. We have compared them with DTA-TG thermal analysis and we have observed a difference of 15°C between the biological and abiotic domains. Hence, we have access to a non-equivocal biological signature.

In the second part, we have tested the photostability and the evolution of carboxylic acids and a bacterial biomarker, exposed to the solar simulated UV radiations on Mars surface. To do so, we have developed a laboratory simulation experiment: M.O.M.I.E (Martian Organic Molecules Irradiation and Evolution). We have observed that the majority of the organic molecules have been destroyed. Only the mellitic acid produces one or further resistant organics. We have thus access to the organic matter rates, potentially present on the Mars surface/subsurface.

Those two followed research orientations are therefore of great exobiological interest because they enable us to define the future experimental strategies in order to detect *in situ* a possible Martian biological activity.

Keywords: Mars, Life, Biomineral, Carbonate, TG-DTA, Organic matter, Biomarker, Photostability, Experimental development