



HAL
open science

Recherche d'indices de vie sur Mars : Caractérisation de l'évolution de molécules organiques soumises aux conditions d'irradiation et d'oxydation représentatives de la surface de Mars

Audrey Noblet

► To cite this version:

Audrey Noblet. Recherche d'indices de vie sur Mars: Caractérisation de l'évolution de molécules organiques soumises aux conditions d'irradiation et d'oxydation représentatives de la surface de Mars. Planétologie. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2011. Français. NNT: . tel-00653738

HAL Id: tel-00653738

<https://theses.hal.science/tel-00653738v1>

Submitted on 20 Dec 2011

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.



présentée par **Audrey NOBLET**

Thèse de doctorat de l'Université PARIS DIDEROT (Paris 7)

Ecole doctorale des Sciences de l'Environnement

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

Recherche d'indices de vie sur Mars :

Caractérisation de l'évolution de molécules organiques soumises aux conditions d'irradiation et d'oxydation représentatives de la surface de Mars

Thèse dirigée par Patrice COLL et Cyril SZOPA

Soutenue le 29 septembre 2011

Jury

Michel DELAMAR	Professeur, Univ. Paris Diderot, ITODYS	Président
Eric CHASSEFIERE	Directeur de recherche, CNRS, IDES	Rapporteur
Nathalie PIETRI	Maître de conférences, Univ. De Provence, PIIM	Rapporteuse
Christelle BRIOIS	Maître de conférences, Univ. D'Orléans, LPCEE	Examinatrice
Pamela CONRAD	Senior researcher, NASA GSFC	Examinatrice
Patrice COLL	Professeur, Univ. Paris Diderot, LISA	Directeur de thèse
Cyril SZOPA	Maître de conférences, Univ. Pierre et Marie Curie, LATMOS	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

C'est au cours de mon stage de troisième année de Licence que j'ai été confrontée pour la première fois au monde de la recherche. Cette expérience m'a beaucoup apporté, c'est pourquoi 2 ans plus tard j'ai souhaité entreprendre un master recherche au sein de la même équipe du LISA : le GPCOS. Je ne sais pas si j'aurais obtenu ce stage de master si je n'étais pas venu avec une bouteille de vin le jour de mon entretien, mais j'ai voulu mettre en avant toutes mes qualités, mes origines bourguignonnes n'étant surtout pas à négliger. Il semblerait que Patrice ait été sensible à cette attention, et ce fût le début d'une belle aventure.

Ce stage de master a révélé que Patrice et moi formions une bonne équipe. Malgré qu'il ait été régulièrement en déplacement, il a su instaurer un climat de confiance en me permettant d'échanger librement mes idées et de prendre des initiatives. Je suis indéniablement sortie grandie de ce stage, j'étais prête à signer un contrat doctoral.

J'ai donc débuté ma thèse sous la direction de Patrice et de Cyril, collègue et ami de Patrice. C'est dans une ambiance presque familiale que s'est déroulée cette thèse, Cyril et Patrice m'ont laissé une grande liberté quant à mon travail de thèse (objectifs, outils, moyens (surtout moyens d'ailleurs), ...) tout en s'assurant que je ne déviais pas de mes objectifs initiaux. De plus, ils m'ont permis de voyager : Porto Rico (en particulier la « rain forest »), Rome (la visite de Rome en une après midi faut le faire ! et le restaurant père et mère...), San Francisco (10 ans que je n'avais plus fait de vélo et vive les hugs !), Washington (visite du mall un jour de marathon et travail dans un centre NASA sur le modèle vol de SAM !!!). Durant ces voyages, Patrice et Cyril m'ont offert l'opportunité de rencontrer de nombreux chercheurs et ainsi d'initier des collaborations. Certes, tout n'a pas été rose, je pense en particulier à la fin de thèse qui a été éprouvante, comme elle l'est pour tous les thésards. Mais l'essentiel est là : j'ai noué une grande amitié pour Cyril et Patrice et je ressens toujours l'envie de travailler dans la recherche et dans l'enseignement supérieur. En bref, je les remercie sincèrement pour ces belles années et pour tout ce qu'ils m'ont apporté.

Je tiens à remercier chaleureusement les autres membres de mon jury de thèse : Michel Delamar qui a accepté de présider cette soutenance de thèse, Nathalie Pietri qui a accepté d'être rapportrice de cette thèse et qui m'a beaucoup apporté grâce à ses connaissances spécifiques en spectroscopie infrarouge du solide, Eric Chassfière qui a accepté d'être rapporteur, Christelle Briois, examinatrice de cette thèse qui a fait un gros travail de relecture de mon manuscrit et Pamela Conrad qui a accepté d'être examinatrice de ma thèse malgré la distance.

Bien sûr, ces remerciements ne seraient pas complets si j'oubliais tous les autres acteurs de cette thèse. Tout d'abord, merci aux membres du GPCOS pour leur accueil et l'ambiance qui y régnait au jour le jour ainsi qu'à tous ceux que j'ai eu la chance de rencontrer : Marie-Claire, François, Yves, Antoine, Hervé (qui a été mon directeur de stage de L3 et qui, sans le savoir, m'a donné l'envie de continuer dans ce domaine), Nicolas (je t'achèterai une peluche, promis), Fabien (qui m'a encadré quotidiennement au cours de mon master et qui a tenu malgré mes crises), Robert (qui m'a chaleureusement accueilli dans son bureau), Marc, Murielle (merci, tu m'as bien aidé quand j'ai su pour mon petit bout), Aline, Arnaud (ou Bubuch je ne sais plus, merci pour ces bons moments), Samuel, Michel, David, Carole, Fred (sans oublier Benoît et Ewan), Manu, Yuan, Maria, Gagandeep, Julien, Caro (***** !!!!!, dédicace photographique), Léna (ou l'orléanaise que j'ai rencontré il y a 8 ans!), Olivier (un VRAI martien avec qui j'ai eu la chance de travailler), Pascaline, Kafila (promis ! je ferai un effort pour répondre), Coralie, Mégane, Fernando, Jamila (que je connais également depuis 8 ans, malheureusement...), Nicolas et Cyrielle Denjean.

Et pour finir, merci à ma famille. A mes parents qui m'ont encouragé à persévérer quand ça n'allait pas. A Fabien et Alicia, mon PETIT frère, et ma PETITE sœur, un grand merci pour m'avoir supporté et pour ces bons moments partagés. Et bien sûr un grand merci à mes deux grands-mères qui m'ont consécutivement hébergés et qui se sont si bien occupé de moi. Merci également à tous mes amis « hors boulot », vous avez été supers ! (j'ai pris le parti de ne pas mettre de noms comme ça on peut encore croire que j'en ai beaucoup ...).

Et finalement et sans m'étendre, je pense à toi Moni. Merci pour tout. Nous construisons une très belle histoire et une très belle famille. Tu m'as toujours soutenu et encouragé, je te dois beaucoup. Merci,
*** !!!



TABLE DES MATIERES

<i>PROBLEMATIQUE LIEE A CES TRAVAUX DE THESE</i> -----	1
<i>ISSUES RELATED TO THIS PHD THESIS</i> -----	3
<i>CHAPITRE I : RESUME</i> -----	5
<i>CHAPTER I: ABSTRACT</i> -----	6
<i>Chapitre I : Conditions environnementales à la surface de la Terre et de Mars primitives : implication sur l'émergence de la vie</i> -----	7
I.1- Notion de zone habitable : Particularité de la Terre et de Mars -----	8
I.2- Conditions environnementales primitives comparées de la Terre et Mars-----	10
I.2.a- L'atmosphère-----	10
• Le cas de la Terre -----	10
• Le cas de Mars -----	11
I.2.b- L'eau liquide -----	13
• Le cas de la Terre -----	13
• Le cas de Mars -----	15
I.3- Origine et évolution des composés organiques à la surface de la Terre et Mars : Implications pour la chimie prébiotique ?-----	17
I.3.a- Apports exogènes des "briques" du vivant-----	18
• Abondance en matière organique des objets incidents -----	19
• Flux actuel de matière organique à la surface de la Terre et de Mars -----	21
• Flux de matière organique à la surface de la Terre primitive et Mars primitif -----	24
I.3.b- Apports endogènes de molécules élémentaires du vivant -----	27
I.3.c- Apports endogènes de polymères de « briques » du vivant -----	29
I.4- Les biomarqueurs moléculaires : les traces « organiques » du vivant -----	30
I.5- Bilan de la matière organique à la surface de la Terre et de Mars primitifs -----	34
<i>RÉFÉRENCES</i> 37	

<i>CHAPITRE II : RESUME</i>	49
<i>CHAPTER II: ABSTRACT</i>	50
<i>Chapitre II : Evolution des conditions environnementales de la surface de Mars et devenir des espèces organiques</i>	51
II.1- Evolution des conditions environnementales à la surface de Mars.....	51
II.1.a- L'atmosphère	51
II.1.b- L'eau.....	54
II.1.c- Evolution des conditions environnementales à la surface de Mars : Conséquence sur le bilan des espèces organiques ?	56
II.2- Particules énergétiques solaires ou cosmiques	58
II.2.a- Flux de particules énergétiques à la surface de Mars.....	58
II.2.b- Impact des particules énergétiques sur la matière organique	61
II.3- Rayonnement UV	62
II.3.a- Rayonnement UV incident à la surface de Mars.....	63
II.3.b- Impact du rayonnement UV sur la matière organique	64
II.4- Oxydants produits dans l'atmosphère ou dans le sol	70
II.4.a- Formation d'oxydants dans l'environnement martien	70
• Les « oxydes ».....	71
• Les espèces contenant du fer	72
• Le peroxyde d'hydrogène.....	72
• Les perchlorates	73
• Synergie entre les oxydants	74
II.4.b- Impact des processus d'oxydation sur la matière organique	76
<i>RÉFÉRENCES</i>	78

<i>CHAPITRE III : RESUME</i>	91
<i>CHAPTER III : ABSTRACT</i>	92
<i>Chapitre III : Le projet MOMIE : état de l'art et nouveaux développements</i>	93
III.1- Les échantillons	93
III.1.a- Structure et composition de l'échantillon.....	93
III.1.b- Les cibles : composés organiques	94
• De la glycine sur Mars ?.....	95
• Interaction avec le rayonnement UV : Spectroscopie UV-Visible	95
• Etat de l'art sur la photostabilité de la glycine dans des conditions environnementales martiennes..	96
• Formation des couches organiques des échantillons.....	97
III.1.c- Les cibles : matrices minérales	98
III.1.d- Le dépôt de couche de glace d'eau.....	100
III.2- Nouveau dispositif expérimental	101
III.2.a- Le réacteur (A).....	102
III.2.b- Le système de génération de gaz (B)	104
III.2.c- Le système de refroidissement (C)	105
III.2.d- Le système d'irradiation UV-Visible (D)	105
III.2.e- Le système analytique (E)	106
III.2.f- La boîte à gants (F).....	107
III.3- Protocoles expérimentaux et traitement des données.....	108
III.3.a- Préparation des échantillons	108
III.3.b- Déroulement d'une expérience « type »	109
• Installation du dispositif expérimental.....	109
• Contrôle des conditions environnementales	109
• Formation d'une couche de glace sur l'échantillon	110
• Irradiation de l'échantillon	110
• Fin de l'expérience	110
III.3.c- Traitement des données	111
<i>RÉFÉRENCES</i>	113
<i>CHAPITRE IV : RESUME</i>	117

<i>CHAPTER IV: ABSTRACT</i>	118
<i>Chapitre IV : Evolution de la glycine dans des conditions environnementales martiennes : définition et validation de la méthodologie d'étude</i>	119
IV.1- Signature spectrale de la glycine dans le domaine infrarouge	119
IV.2- Validation de l'approche expérimentale choisie pour MOMIE.....	121
IV.2.a- Expériences témoins.....	122
• Expérience V-Gly-S.....	122
• Expérience V-Gly-G.....	125
IV.2.b- Expériences de photolyse.....	129
• Expérience V-Gly-UV.....	130
• Expérience V-Gly-S-UV.....	135
• Expérience V-Gly-G-UV.....	138
• Expérience V-Gly-S-G-UV.....	142
IV.2.c- Bilan des résultats des tests de validation de la méthodologie.....	146
• Instrumentation	146
• Traitement des données.....	147
• Evolution de la glycine.....	148
IV.3- Qualification de l'évolution de la glycine dans des conditions environnementales martiennes	149
IV.3.a- Expériences témoin.....	150
• Expérience Q-Gly.....	150
• Expérience Q-Gly-S.....	152
• Expérience Q-Gly-G.....	154
IV.3.b- Expériences de photolyse.....	157
• Expérience Q-Gly-UV.....	158
• Expérience Q-Gly-S-UV.....	162
• Expérience Q-Gly-G-UV.....	166
• Expérience Q-Gly-S-G-UV.....	171
IV.3.c- Bilan des résultats des expériences de qualification	175
• Instrumentation	175
• Traitement des données.....	176
• Evolution de la glycine.....	176
<i>RÉFÉRENCES</i>	178

<i>Chapitre V : Conclusions et perspectives</i>	179
V.1- Conclusion de mes travaux de thèse et perspectives des études à mener avec le dispositif MOMIE	179
V.2- Simulation numérique du devenir de la matière organique à la surface de Mars	181
V.3- Recherche <i>in situ</i> de matière organique à la surface de Mars à partir des données de l'instrument SAM supportée par le projet MOMIE et la modélisation	182
<i>RÉFÉRENCES</i>	185
<i>ANNEXES</i>	186
Annexe 1 : Signature de l'huile siliconée dans le domaine infrarouge et impact sur le traitement de donnée.....	187
Annexe 2 : Tableaux récapitulatifs des conditions de température et de pression des expériences présentés dans ce manuscrit.....	189
<i>PUBLICATIONS LIÉES À CE TRAVAIL</i>	210
- F. Stalport, Y. Y. Guan, A. Noblet, P. Coll, C. Szopa, F. Macari, A. Person, D. Chaput, F. Raulin et H. Cottin, 2010 : UVolution, a photochemistry experiment in low earth orbit: Investigation of the photostability of carbonates exposed to martian-like UV radiation conditions, <i>Planetary and Space Science</i> , 58, 1617-1624	
- A. Noblet, P. Coll, C. Szopa, F. Stalport, R. Navarro-González and S. K. Atreya : Possible oxidants at the surface and sub-surface of Mars: a review, <i>Planetary and Space Science</i> , en revision	

PROBLEMATIQUE LIEE A CES TRAVAUX DE THESE

La vie serait apparue sur Terre il y a plus de trois milliards d'années. Les évidences d'une activité biologique primitive à la surface de la Terre sont très rares et souvent controversées, mais de plus en plus d'indices révèlent que la vie est apparue il y a 3,5 à 3,8 milliards d'années (Mojzsis *et al.*, 1996, Schopf *et al.*, 2002, Westall, 2005). Si les processus qui ont conduit à l'évolution du vivant au cours des temps géologiques sont relativement bien connus, les processus qui ont conduit à son émergence sur la Terre sont encore très mal compris.

Les hypothèses scientifiques sur les origines de la vie évoquent notamment la panspermie et l'évolution chimique. La théorie de la panspermie, née en 1903, propose que les formes de vie terrestres seraient issues de formes de vie extraterrestres (Arrhenius, 1903). La lithopanspermie suggère que des roches contenant des spores d'une vie extraterrestre seraient éjectées hors de l'orbite de leur planète d'origine suite à un impact météoritique (Horneck, 2006). Après avoir séjourné dans l'espace ces spores auraient pu ensemençer la surface de la Terre lors d'un impact. La deuxième théorie, celle de l'évolution chimique est quant à elle basée sur les réactions chimiques dites prébiotiques qui permettraient de complexifier de simples molécules organiques présentes sur une planète jusqu'à aboutir à des formes de vie primitives. De nombreux travaux ont été menés sur ce sujet et montrent qu'une chimie prébiotique peut être initiée dans des milieux très différents comme la surface (solide ou liquide) ou l'atmosphère de satellites ou de planètes ou encore comme la surface d'objets errants dans le milieu interplanétaire ou interstellaire comme les grains de poussières des nuages moléculaires, les météorites et les comètes (Miller, 1953, Cottin *et al.*, 1999, Bernstein *et al.*, 2002, Simoneit, 2004, Ramirez *et al.*, 2010). Cette chimie aurait donc pu se mettre en place à la surface de la Terre primitive et conduire à la synthèse de systèmes chimiques de plus en plus complexes pour éventuellement aboutir à l'émergence de formes de vie primitives.

La surface de la Terre a été sans cesse remaniée depuis sa formation notamment via les processus engagés dans la tectonique des plaques et l'érosion. Le remodelage perpétuel de la surface de la Terre a détruit l'essentiel des évidences de vie passée, ainsi les traces de vie fossiles sont extrêmement rares et altérées. Il semble ainsi peu probable de pouvoir remonter davantage dans le temps et d'identifier des traces organiques laissées par les processus physico chimiques impliqués dans l'émergence du vivant sur la Terre. Ainsi, pour tenter de trouver des traces de cette chimie prébiotique, il a été proposé de se tourner vers d'autres objets dont la surface a été moins remaniée que celle de la Terre et d'y rechercher des traces d'activités prébiotiques et/ou biologiques

ainsi que de potentiels êtres vivants contemporains. En effet, dans l'hypothèse minimaliste selon laquelle l'émergence du vivant nécessiterait seulement la présence simultanée de certains ingrédients, il suffit de trouver un objet réunissant ces ingrédients et d'y rechercher des traces passées ou présentes d'activité prébiotique et biologique. D'après nos connaissances actuelles basées sur la vie terrestre il semble que les ingrédients principaux nécessaires à l'émergence du vivant tel que nous le connaissons soient de l'énergie, des molécules organiques et un solvant organique, tel que l'eau liquide, favorable à la complexification chimique des molécules organiques (Lammer *et al.*, 2009).

La recherche d'objets abritant ces trois ingrédients concerne aussi bien des objets extérieurs à notre système solaire, comme les exoplanètes, que des objets de notre système solaire. Dans notre système planétaire plusieurs objets pouvant abriter, ou avoir connu, les conditions nécessaires à l'initiation et au maintien d'une chimie prébiotique efficace ont été identifiés : Titan, Europe et Mars. Titan et Europe sont deux satellites glacés des planètes géantes Saturne et Jupiter. Mars est l'une des planètes voisines de la Terre, et il semble que les deux planètes ont probablement été très semblables au début de leur histoire. Cette ressemblance supposée avec la Terre explique pourquoi Mars est l'objet de notre système solaire le plus étudié dans le contexte de la recherche de traces d'activité prébiotique et biologique (Brack, 1996).

La planète Mars fait aujourd'hui l'objet d'un programme d'exploration international très dynamique, dont les objectifs sont définis depuis 2001 par le MEPAG (Mars Exploration Program Analysis Group). Ce programme d'exploration a notamment pour objectif de déterminer l'habitabilité passée, présente et future de la planète Mars. A ce titre, deux nouvelles missions à vocation exobiologique vont être envoyées à la surface de Mars durant la prochaine décennie : la mission MSL 2011 (NASA) et la mission ExoMars-C 2018 (ESA/NASA). Mon travail de thèse s'inscrit dans ce contexte de recherche de traces organiques d'une éventuelle activité prébiotique et biologique, passée ou présente, à la surface de Mars et se concentre particulièrement sur la stabilité de ces éventuelles traces à la surface de la planète.

Les conditions environnementales primitives de la Terre et Mars ainsi que leurs implications sur l'émergence de la vie sont présentées dans le chapitre I. L'évolution de ces conditions à la surface de Mars et l'impact des conditions actuelles sur les traces d'activité biologique ou prébiotique sont discutées dans le chapitre II. Il apparaît ainsi que l'évolution de la matière organique soumise à des processus d'oxydation pouvant avoir lieu à la surface de Mars est mal connue. Les chapitres III et IV présentent le dispositif expérimental développé dans le cadre de ma thèse pour déterminer l'évolution de la matière organique dans des conditions oxydantes et les résultats obtenus.

ISSUES RELATED TO THIS PHD THESIS

Life should have appeared on Earth more than three billion years ago. The evidences of a primitive biological activity are very rare and controversial, but more and more clues suggest that life appeared 3.5 to 3.8 billion years ago (Mojzsis *et al.*, 1996, Schopf *et al.*, 2002, Westall, 2005). If the processes that led to the evolution of life over geological time are relatively well known, the processes that led to its emergence on Earth are still very poorly understood.

Issues related to the origin of life can be considered from two angles not necessarily contradictory: religion and science. Scientific hypotheses about the origin of life suggest in particular panspermia and chemical evolution. The panspermia theory, born in 1903, proposes that terrestrial life forms would be derived from extraterrestrial life (Arrhenius, 1903). Lithopanspermia suggests that rocks containing spores of alien life would be ejected from the orbit of their home planet after a meteoritic impact (Horneck, 2006). After travelling in space, these spores could have seeded the Earth's surface during an impact. The chemical evolution theory is based on the prebiotic chemical reactions that would complicate simple organic molecules present on a planet to lead to primitive life forms. Many studies have been conducted on this subject and show that prebiotic chemistry may be initiated in very diverse environments as the surface, the atmosphere or the bottom of ocean of satellites or planets or even at the surface of objects travelling in the interplanetary medium as dust of molecular clouds, meteorites or comets (Miller, 1953, Cottin *et al.*, 1999, Bernstein *et al.*, 2002, Simoneit, 2004, Ramirez *et al.*, 2010). One can imagine then that this chemistry could be set up on the surface of the early Earth, leading to the synthesis of chemical systems of increasing complexity to eventually lead to the emergence of primitive life forms.

The Earth's surface has been continually modified since its formation including plate tectonics and erosion. The constant remodeling of the surface of the Earth has destroyed much evidences of past life and thus the fossil traces of life are extremely rare and altered. Thus, it seems unlikely to be able to go back further in time and to identify evidences of organic matter produced by chemical and physical processes involved in the emergence of life on Earth. Thereof, to go a little more back in time it was proposed to focus on other objects whose surface was less altered than the Earth and to search for clues of prebiotic and/or biological activities as well as potential contemporary life. Indeed, assuming the minimal hypothesis that the emergence of life would just requires the simultaneous presence of particular ingredients, we just need to find an object combining these ingredients to look for traces of past or present prebiotic or biological activity.

According to our current knowledge based on terrestrial life, it seems that the main ingredients necessary for the emergence of life as we know it are energy, organic molecules and organic solvent, such as liquid water, favorable to the synthesis of complex organic molecules (Lammer *et al.*, 2009).

The search for objects hosting those three ingredients concern both objects outside our solar system, such as exoplanets, and objects of our solar system. In our planetary system, several objects that host, or have hosted, the necessary conditions for the initiation and the maintenance of an effective prebiotic chemistry have been identified: Titan, Europe and Mars. Titan and Europe are two icy satellites of giant planets Saturn and Jupiter. Mars is one of the neighboring planets of the Earth; both planets were probably very similar in their early history. This supposed similarity with Earth explains the reason why Mars is the most studied object of our solar system in the context of the search for clues of prebiotic and biological activity (Brack, 1996).

Mars is now the subject of a very dynamic international exploration program, whose objectives are defined since 2001 by the MEPAG (Mars Exploration Program Analysis Group). This exploration program has notably the goal of determining the habitability of the early, current and future Mars planet. To this purpose, two new astrobiological missions will be launched to the surface of Mars over the next decade: the MSL 2011 mission (NASA) and the ExoMars-C 2018 mission (ESA/NASA). My thesis is in line with this context of search for past or current organic clues of a potential prebiotic and biological activity on the surface of Mars and focuses particularly on the stability of those traces on the surface of the red planet.

The early environmental conditions of Earth and Mars and their implications on the emergence of life are presented in the chapter I. Evolution of those conditions at the Mars surface and the impact of the current conditions on the clues of biologic and prebiotic activities is discussed in the chapter II. It appears that evolution of organic matter submitted to oxidation processes supposed to occur at the surface of Mars is unknown. The chapter III and IV present the experimental device developed during my PhD thesis to determine organic molecules evolution under oxidative conditions and the results obtained.

CHAPITRE I : RESUME

Lorsqu'on s'intéresse à notre système solaire, on constate que la Terre et Mars partagent une caractéristique singulière : elles appartiennent toutes les deux à la zone habitable continue. Cette propriété signifie que ces deux planètes ont la capacité d'avoir abrité de l'eau liquide depuis leur formation, et leur confère ainsi une place particulière dans un contexte de recherche de traces d'activité prébiotique ou biologique dans l'univers. Ainsi, il importe de caractériser les conditions environnementales primitives de ces deux planètes afin de vérifier qu'elles aient été compatibles avec la mise en place d'une chimie prébiotique ayant conduit à l'apparition de la vie.

Les études menées dans le cadre de la détermination des conditions environnementales primitives de la surface des deux planètes semblent indiquer que ces deux planètes étaient très similaires il y a plusieurs milliards d'années. En effet, il apparaît que ces deux planètes auraient abrité de l'eau liquide à leur surface seulement quelques centaines de millions d'années après leur formation. La détermination de la composition des atmosphères primitives des deux planètes est difficile, mais il est probable que les deux atmosphères aient été relativement réductrices, mais auraient rapidement évolué en atmosphères oxydantes suite au dégazage interne. Ainsi il semble que les deux planètes aient effectivement abrité des conditions environnementales pouvant permettre l'instauration d'une chimie prébiotique. Cependant, la présence de matière organique est requise pour que cette chimie puisse être efficace.

Les apports de molécules organiques aux environnements de la Terre primitive et Mars primitif ont pu être abondants et diversifiés. En effet, il apparaît que des apports météoritiques abondants, contenant de la matière carbonée, auraient eu lieu durant le premier milliard d'années des deux planètes. De plus, une synthèse organique aurait également pu être initiée dans l'atmosphère des deux planètes, préférentiellement lorsque celles-ci étaient réductrices. Une synthèse organique hydrothermale aurait également pu avoir lieu dans des étendues d'eau liquide à la surface des deux planètes. Il convient également de déterminer quelles sont les molécules organiques caractéristiques d'une activité biologique susceptibles d'avoir résisté aux temps géologiques.

Ce chapitre met en évidence que les environnements primitifs des deux planètes étaient probablement similaires et ont pu conduire à une chimie prébiotique efficace conduisant à l'apparition de la vie sur la Terre et probablement à la surface de Mars. Ce chapitre dresse également une liste de familles de molécules organiques susceptibles d'avoir été apportées ou formées à la surface des deux planètes durant les premières centaines de millions d'années de leur histoire.

CHAPTER I: ABSTRACT

When we look at our solar system, we find that Earth and Mars share a unique feature: they belong to the continuously habitable zone. This property means that these two planets are capable of hosting liquid water since their formation, and thus confer a special place in the context of the search for clues of prebiotic and biological activity in the universe. Thus, it is important to characterize the primitive environmental conditions of these planets in order to check whether they were compatible with the establishment of a prebiotic chemistry that led to the emergence of life.

Studies conducted in the context of determining the primitive environmental conditions of the surface of the two planets suggest that these planets were very similar several billion years ago. Indeed, it appears that early Earth and early Mars have hosted liquid water on their surface only few hundred million years after their formation. Determining the composition of the early atmosphere of the two planets is difficult, but it is likely that the atmospheres were relatively reduced, but have evolved rapidly in an oxidizing atmosphere after the crust degassing. Thus it seems that the early Earth and early Mars have hosted environmental conditions that could allow the initiation of prebiotic chemistry. However, the presence of organic matter is required to initiate this chemistry.

The provision of organic molecules to the early Earth and early Mars environments may have been abundant and diverse. Indeed, it appears that abundant meteoritic infall, containing carbonaceous material, would have occurred during the first billion years of the two planets. In addition, an organic synthesis could also have been initiated in the atmosphere of the planets, preferably when they were reducing. Hydrothermal organic syntheses could also occur in liquid water expanses on the surface of the planets. We should also identify the organic molecules characteristic of biological activity that may have been preserved over geological time.

This chapter helps to highlight that the pristine environments of Earth and Mars were probably similar and could lead to an effective prebiotic chemistry leading to the emergence of life on Earth and possibly on the surface of Mars. This chapter provides a list of organic molecules whose could have been brought or formed on the surface of the two planets during the first few hundred million years of their history.

CHAPITRE I : CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES A LA SURFACE DE LA TERRE ET DE MARS PRIMITIVES : IMPLICATION SUR L'EMERGENCE DE LA VIE

Notre Soleil et son disque protoplanétaire composé approximativement de 99,5% de gaz (hydrogène, hélium, eau et monoxyde de carbone,...) et de 0,5% de particules solides (principalement constituées de silicates, de métaux et de glaces) ont été formés il y a 4,65 milliards d'année (Chambers, 2004). Les planètes auraient été formées par accrétion des particules du disque protoplanétaire jusqu'à la formation de planétésimaux puis d'embryons planétaires. En fonction de leur distance au Soleil et donc de la température du milieu environnant ces particules auraient conservé une part plus ou moins importante de matériau volatil. Ainsi les embryons planétaires formés près du Soleil auraient été appauvris en éléments volatils, aboutissant à la formation de planètes essentiellement rocheuses et métalliques (futurs planètes telluriques), alors que ceux formés loin du Soleil auraient été riches en éléments volatils, aboutissant à la formation de planètes essentiellement gazeuses et glacées (futurs planètes géantes).

Les quatre planètes telluriques devaient avoir des compositions similaires au début de leur histoire. Or on constate aujourd'hui qu'elles sont très différentes, elles ont vraisemblablement connu des évolutions très différentes depuis leur formation. Ces divergences résultent probablement de paramètres tels que la distance Soleil, leur rayon équatorial, l'activité de leur noyau ou bien l'occurrence d'impacts catastrophiques (Tableau I-1).

Planète	Distance au Soleil (UA)	Rayon équatorial (m_{Terre})	Masse (M_{Terre})	Température moyenne de surface (K)	Pression de surface (bar)	Composition atmosphérique
Mercur	~ 0,39	0,383	0,055	442	10^{-15}	O ₂ , N ₂ , H ₂
Venus	~ 0,72	0,949	0,815	735	93	CO ₂ , N ₂ , SO ₂
Terre	1	1	1	288	1	N ₂ , O ₂ , Ar
Mars	1,52	0,533	0,107	210	$6 \cdot 10^{-3}$	CO ₂ , N ₂ , Ar

Tableau I-1 : Quelques caractéristiques des quatre planètes telluriques. La couleur rouge signifie que la planète n'a jamais fait partie de la zone habitable du système solaire, contrairement aux planètes représentées par la couleur verte. La couleur jaune signifie que la planète a fait partie de la zone habitable au début de son histoire mais n'en fait plus partie actuellement.

La distance au Soleil d'une planète est un paramètre clé qui conditionne en partie l'appartenance de la planète à la zone habitable de son système planétaire. Cette zone habitable

définie notamment grâce à des notions de transfert radiatif, est une région d'un système planétaire dans laquelle une planète peut potentiellement abriter la vie.

I.1- NOTION DE ZONE HABITABLE : PARTICULARITE DE LA TERRE ET DE MARS

La zone habitable d'un système solaire est définie comme la région dans laquelle l'eau liquide peut être stable à la surface d'une planète ce qui est une condition nécessaire mais non suffisante à la présence de vie sur une planète (Hart, 1979, Kasting *et al.*, 1993). L'étendue de la zone habitable dépend en particulier de l'énergie incidente de l'étoile, de la densité et de la composition de l'atmosphère de la planète et de son albédo.

La limite interne de la zone habitable de notre système solaire est actuellement estimée à 0,84 UA (Kasting *et al.*, 1993). Cette limite est définie par une planète ayant un très fort albédo lui permettant de réfléchir efficacement le rayonnement incident. En dessous de 0,84 UA, l'effet de serre provoqué par la vapeur d'eau elle-même serait suffisant pour vaporiser rapidement la totalité d'un réservoir d'eau liquide équivalent aux océans terrestres. Toutefois ce modèle n'inclut pas l'effet des nuages de vapeur d'eau qui ont un fort albédo, et permettraient ainsi de diminuer cette limite interne.

La limite externe de la zone habitable est définie comme la limite au-delà de laquelle la température de surface d'une planète est inférieure à 0°C quelle que soit la concentration en CO₂ atmosphérique. C'est-à-dire que l'eau ne peut être présente à la surface de la planète qu'à l'état solide. Au-delà d'une pression de 8 bars de CO₂, la diffusion du rayonnement incident par le CO₂ devient trop importante et conduit à une diminution de la température de surface. La limite externe dans notre système solaire serait actuellement située à environ 1,67 UA du Soleil (Kasting *et al.*, 1993). De plus la formation de nuage de CO₂ pourrait conduire au réchauffement de la planète (Forget and Pierrehumbert, 1997), ainsi en considérant la présence de ces nuages la limite externe de la zone habitable peut être étendue jusqu'à 2,4 UA. Cependant cette valeur correspond à une large couverture de ces nuages, ce qui est en désaccord avec certains travaux montrant que ces nuages seraient instables et isolés (Mischna *et al.*, 2000).

Aujourd'hui, seules la Terre et Mars sont incluses dans la zone habitable de notre système solaire. Cependant, l'atmosphère de Mars est actuellement très ténue ce qui ne permet pas de

générer un effet de serre suffisant pour maintenir des températures de surface positives (Tableau I-1). Ainsi l'eau liquide n'est actuellement pas thermodynamiquement stable à la surface de Mars.

L'étendue de cette zone habitable a varié au cours du temps, en particulier grâce à l'augmentation de l'énergie émise par le Soleil. On estime qu'il y a 4,5 milliards d'années le Soleil n'émettait que 70 à 75% de son rayonnement actuel (Gough, 1981, Gilliland, 1989). La zone habitable devait donc être plus proche du Soleil il y a 4,5 milliards d'années qu'actuellement, les modèles prédisent qu'elle s'étendait entre 0,7 UA et 1,8 UA (en considérant la présence de nuages de CO₂), en conséquence Vénus aurait fait partie de la zone habitable au début de l'histoire du système solaire (Figure I-1).

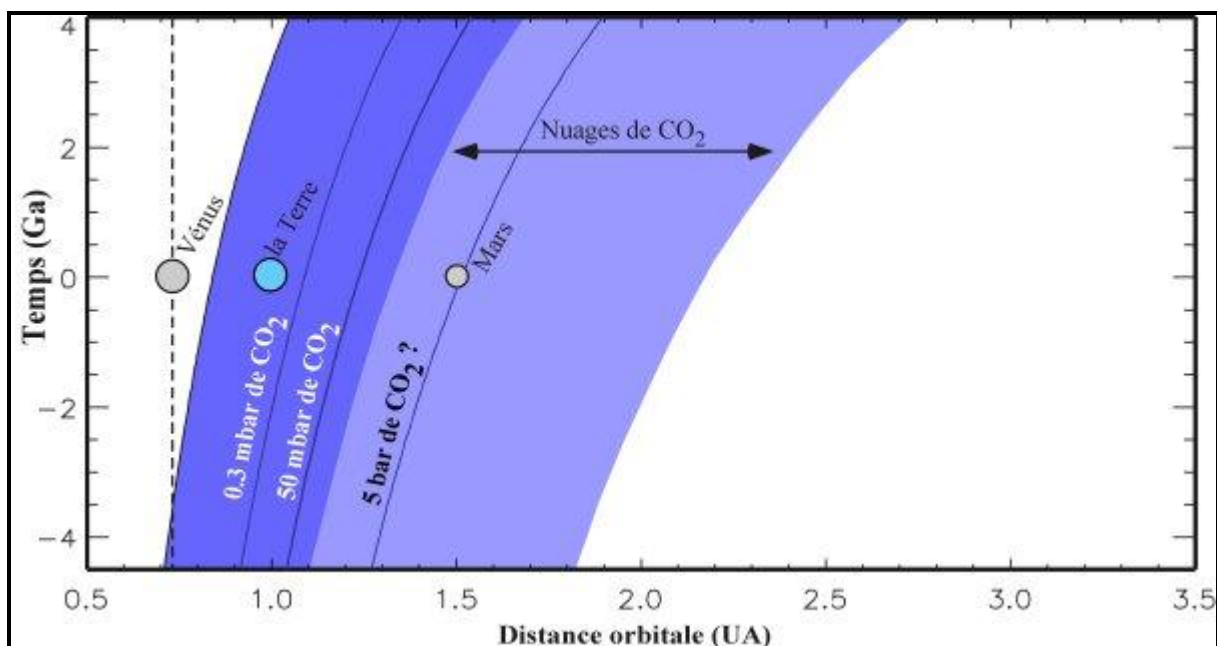


Figure I-1 : Evolution de l'étendue de la zone habitable en fonction du temps (Ga). En bleu foncé est représenté la zone habitable et en bleu clair, la zone habitable en considérant la formation de nuages de CO₂. Source : F.Selsis (communication SFE : L'habitabilité : le point de vue de l'astronome)

La zone habitable continue est la zone dans laquelle l'eau liquide est susceptible d'être présente à la surface des planètes depuis la formation du système solaire. La limite interne de la zone habitable continue est la même qu'actuellement, c'est-à-dire 0,84 UA du Soleil. La limite externe correspond à la limite externe de la zone habitable il y a 4,5 milliards d'années, c'est-à-dire environ 1,8 UA du Soleil (en considérant la formation de nuages de CO₂).

Les planètes Terre et Mars sont incluses dans la zone habitable continue. C'est-à-dire que dans des conditions de température et de pression particulières, la Terre et Mars auraient pu maintenir de l'eau liquide à leur surface depuis leur formation. Leur appartenance à la zone habitable

continue fait de ces deux planètes des objets particulièrement intéressants pour comprendre les conditions nécessaires à l'apparition de la vie ainsi que les processus physico-chimiques mis en jeu et rechercher des traces de vie passée ou présente.

I.2- CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES PRIMITIVES COMPAREES DE LA TERRE ET MARS

Le champ magnétique terrestre serait apparu il y a 3,9 à 3,2 milliards d'années et existe toujours actuellement (Tarduno *et al.*, 2007). Sur Mars le champ magnétique se serait développé bien plus rapidement et aurait également cessé prématurément il y a 3,9 milliards d'années (Acuna *et al.*, 1999, Dehant *et al.*, 2007). La possible absence de champ magnétique terrestre pendant les 600 premiers millions d'années de la planète n'a probablement pas stoppé les processus physico-chimiques impliqués dans l'émergence du vivant étant donné les traces de vie très primitive datant de 3,5 à 3,8 milliards d'années. La présence d'un champ magnétique très tôt dans l'histoire de Mars a pu contribuer au maintien de conditions environnementales favorables à une chimie prébiotique et à son évolution jusqu'à l'apparition de la vie. De nombreux travaux ont été menés afin de déterminer quelles étaient les conditions environnementales primitives à la surface de la Terre et Mars, notamment la nature de l'atmosphère et la potentielle présence d'eau liquide. Ces conditions ont permis l'émergence de la vie sur la Terre.

I.2.A- L'ATMOSPHERE

La composition des atmosphères primitives de la Terre et de Mars ont été affectées par les mêmes processus : l'apport de gaz via le dégazage interne et les impacts météoritiques et cométaires.

- Le cas de la Terre

L'atmosphère de la Terre a beaucoup évolué depuis sa formation et il est très difficile de déterminer sa composition primitive. Dans les années 1950, l'atmosphère primitive de la Terre était décrite comme très réductrice (Landsberg, 1953). De plus les travaux de Miller ont montré qu'une atmosphère réductrice (riche en méthane et ammoniac) était très favorable à la synthèse prébiotique de molécules telles que des acides aminés (Miller, 1953). L'hypothèse d'une atmosphère

primitive réductrice est encore aujourd'hui d'actualité. En effet, la surface de la Terre primitive devait avoir une composition de type météoritique suite à l'accrétion. En supposant que les objets impliqués dans l'accrétion de la Terre ainsi que les météorites impactant la surface de la planète primitive avaient une composition semblable aux météorites actuelles, c'est-à-dire majoritairement constituées d'éléments réducteurs tels que le méthane, le dihydrogène et l'ammoniac, le dégazage produit par le volcanisme aurait conduit à la formation d'une atmosphère réductrice (Shaw, 2008). La teneur en dihydrogène dans l'atmosphère primitive est sujette à débat, car en effet cette molécule est apportée lors des impacts et dégazée de l'intérieur de la planète, mais elle est très légère ce qui la rend particulièrement sujette à l'échappement de l'atmosphère (Kasting *et al.*, 1993, Catling, 2006, Tian *et al.*, 2006). Les derniers résultats suggèrent que l'atmosphère terrestre primitive aurait pu contenir jusqu'à 30 % de H₂ rendant la synthèse atmosphérique de composés prébiotiques plus favorable (Tian *et al.*, 2005). Cependant il semble que le méthane et l'ammoniac aient été rapidement dégradés dans l'atmosphère à cause du rayonnement UV très énergétique traversant l'atmosphère primitive en l'absence de couche d'ozone, on estime que l'atmosphère primitive de la Terre aurait été réductrice pendant environ 100 millions d'années avant de devenir oxydante. La composition de l'atmosphère aurait alors été dominée par les gaz issus du volcanisme recyclant la croûte basaltique nouvellement formée et injectant des gaz comme la vapeur d'eau, le diazote et le dioxyde de carbone. Néanmoins l'apport de gaz réduits via les impacts météoritiques et cométaires est continu depuis la formation de la Terre (Levine *et al.*, 1982, Kasting *et al.*, 1993, Shaw, 2008). On estime que 50 % des éléments volatiles piégés dans la croûte de la Terre auraient été dégazés pendant les 500 premiers millions d'années d'existence de la planète (Shaw, 2008).

La concentration en dioxygène dans l'atmosphère de la Terre a considérablement augmenté il y a 2,2 à 2,4 milliards d'années (Catling and Claire, 2005). Cette augmentation de la concentration en dioxygène dans l'atmosphère terrestre serait le résultat d'une activité photosynthétique. L'accumulation de dioxygène dans l'atmosphère aurait conduit à la formation d'ozone qui absorbe très efficacement les longueurs d'ondes UV les plus énergétiques émises par le Soleil.

• Le cas de Mars

Les conditions environnementales actuelles à la surface de Mars ne permettent pas la stabilité de l'eau liquide à la surface de Mars. Cependant il semble que les conditions environnementales de la surface de Mars n'étaient pas les mêmes au début de l'histoire de la planète, en effet on retrouve des traces laissées par de l'eau liquide il y a plusieurs milliards d'années (Bibring *et al.*, 2006). Ainsi l'atmosphère primitive de la planète aurait du engendrer un effet de serre

suffisamment efficace pour permettre à l'eau liquide de demeurer stable à la surface de la planète pendant plusieurs centaines de millions d'années. De même que dans le cas de la Terre deux théories sur la composition de son atmosphère ont été proposées pour expliquer la présence de traces d'eau liquide à la surface de la planète : une atmosphère réductrice et une atmosphère oxydante. Cependant des travaux récents remettent en cause la conclusion selon laquelle l'eau liquide a été stable à la surface de la planète et sont donc en désaccord avec les hypothèses sur la composition atmosphérique passée de Mars décrites dans cette section (Kerr, 2008).

L'hypothèse la plus couramment admise est celle d'une atmosphère primitive dense et oxydée dominée par le CO₂ et contenant également du N₂, CO et H₂ tous issus du dégazage de la planète notamment via le volcanisme (Heinrich *et al.*, 2007). Le volcanisme aurait été très intense dès la fin de l'accrétion de Mars puis aurait rapidement décliné pendant les premières centaines de millions d'années de la planète (Carr and Head III, 2010). C'est durant le Noachian (les 800 premiers millions d'années de la planète) que la majorité de l'édifice volcanique le plus important de la surface de Mars, le dôme du Tharsis, se serait formé. Le dôme du Tharsis est un soulèvement volcanique de plusieurs kilomètres d'épaisseur contenant les quatre principaux volcans de la planète dont la formation aurait éjecté l'équivalent de 1,5 bar de CO₂ dans l'atmosphère de la planète (Phillips *et al.*, 2001). Une telle atmosphère pourrait permettre un effet de serre suffisant pour expliquer les traces géomorphologiques laissées par l'eau liquide à la surface de la planète, en effet si l'atmosphère martienne était composée de 0,1 bar de CO₂, des nuages de CO₂ auraient pu se former et réchauffer suffisamment la surface de la planète (Forget and Pierrehumbert, 1997). Ce dégazage aurait d'ailleurs permis d'éjecter l'équivalent d'un océan d'eau liquide global de 120 m de profondeur. Des simulations théoriques prenant en compte le « weathering » chimique, le stockage dans le sol, la formation des calottes polaires et l'échappement suggèrent que la pression à la surface de Mars était d'environ 1 bar à la fin du bombardement intense qu'a connu la planète (Haberle *et al.*, 1994). Cependant cette hypothèse aurait conduit à la formation d'importante quantité de carbonates ce qui n'a pas été mis en évidence à ce jour, malgré les quelques détections localisées de carbonates (Ehlmann *et al.*, 2008, Boynton *et al.*, 2009).

Une autre hypothèse, beaucoup moins répandue, serait que l'atmosphère primitive de Mars aurait été réductrice, à l'image du schéma de l'atmosphère primitive terrestre (Shaw, 2008). Le dégazage de la planète aurait dans un premier temps enrichi l'atmosphère de gaz comme la vapeur d'eau, le méthane et l'ammoniac. A l'image de l'atmosphère actuelle de Titan, une chimie organique basée sur la photolyse du méthane et de l'ammoniac aurait pu conduire à la formation de composés organiques complexes qui auraient pu alors se solubiliser dans de potentielles étendues d'eau liquide

présentes à la surface de Mars. La présence de ces composés organiques aurait abaissé la température de solidification des étendues d'eau. Ainsi de l'eau liquide aurait pu être stable à la surface de la planète sans nécessiter une pression de surface élevée. La vapeur d'eau, le méthane et l'ammoniac produits par le dégazage interne de la planète par le volcanisme et des systèmes hydrothermaux, sont des gaz à effet de serre. Ces gaz ont pu permettre une température de surface supérieure à la température de solidification des étendues d'eau. Ensuite, la planète, devenant rapidement peu active, n'aurait plus produit suffisamment de gaz pour permettre le maintien de l'eau liquide. La vapeur d'eau aurait été photolysée et la planète aurait perdu une grande partie de son hydrogène libérant ainsi de l'oxygène disponible pour oxyder la surface et conduire à la formation d'importantes quantités de CO₂.

I.2.B- L'EAU LIQUIDE

De nombreux impacts météoritiques ou cométaires, comme l'impact cataclysmique qui a conduit à la formation de la Lune 50 à 120 millions d'années après la formation de la Terre (Halliday, 2004), ont probablement empêché la cristallisation de la croûte et contribué à la formation de grande quantité de magma à la surface des deux planètes durant les premières dizaines de millions d'années de leur histoire. La croûte et l'atmosphère des deux planètes se seraient ensuite peu à peu refroidies permettant la condensation d'espèces volatiles à la surface, comme l'eau.

- Le cas de la Terre

Les premières centaines de millions d'années de la planète ont été témoins d'un bombardement très intense. D'après l'analyse du rapport D/H de l'eau des océans actuels et les modèles d'accrétion, c'est principalement durant l'accrétion de la Terre que la planète a incorporé l'eau apportée par les météorites et les comètes (respectivement 90 et 10 %) (Dauphas *et al.*, 2000, Morbidelli *et al.*, 2000). Ensuite l'eau aurait été éjectée de la roche par dégazage et se serait peu à peu accumulée à la surface de la planète.

La surface de la Terre est sans cesse remaniée par la tectonique des plaques et l'érosion, en effet 99% de la surface de la Terre est âgée de moins de 2 milliards d'années. Ainsi la surface de la Terre n'a conservé que de rares traces peu altérées datant de sa formation. Les zircons (silicates de zirconium) sont des silicates extrêmement résistants vis-à-vis des différents processus géochimiques interagissant avec la croûte terrestre, ils conservent ainsi des informations précieuses sur les conditions environnementales contemporaines de leur formation. Des zircons formés entre 3,9 et 4,4

milliards d'années ont pu être préservés dans des roches plus jeunes comme dans les « Jack Hills » en Australie.

En 2001, alors qu'on pensait que la Terre primitive avait été recouverte d'un océan de magma, l'analyse de zircons formés il y a environ 4,3 Ga a conduit à une conclusion surprenante : l'eau liquide aurait été présente à la surface de la Terre quelques centaines de millions d'années après sa formation. En effet, l'abondance de l'isotope 18 de l'oxygène contenu dans ces zircons suggère la présence d'une hydrosphère en interaction avec une croûte continentale très tôt dans l'histoire de la Terre (Mojzsis *et al.*, 2001, Wilde *et al.*, 2001, Cavosie *et al.*, 2005, Bonnet and Woltjer, 2008). De plus, l'étude de la température de cristallisation de zircons âgés de 4 à 4,35 milliards d'années provenant également des « Jack Hills » a confirmé les résultats obtenus avec l'isotope 18 de l'oxygène. Les températures de formation de ces zircons présentent peu de variabilité entre les cristaux formés au centre ou au bord des zircons, ce qui pourrait être caractéristique d'une cristallisation en présence d'eau (Figure I-2) (Watson and Harrison, 2005, 2006, Harrison and Schmitt, 2007). Ces résultats sont largement acceptés mais sont cependant encore débattus (Glikson, 2006, Nutman, 2006).

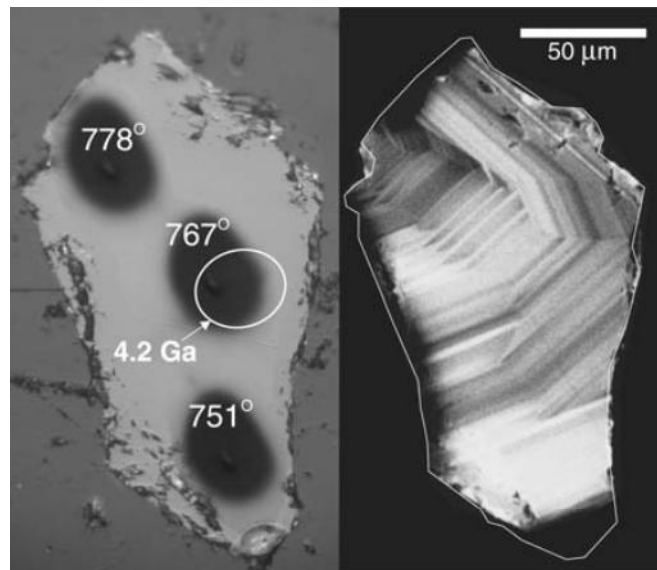


Figure I-2 : A gauche, une image de la lumière réfléchiée par un fragment de zircon. Le cercle représente une zone qui a été datée à 4,2 milliards d'années. Les ovoïdes sombres sont les zones dont la température de cristallisation a été calculée (en °C). A droite, une image par cathodoluminescence du même fragment de zircon. Cette image met en évidence la croissance du zircon par couches successives. Source : Watson and Harrison (2005)

Des preuves indiscutables de la présence d'un océan primitif à la surface de la Terre proviennent de l'analyse de roches plus jeunes et mieux préservées. Ces roches prélevées dans des « greenstone belt » (alternance de roches volcaniques et sédimentaires) en Afrique du Sud

(Barbeton) et en Australie (Pilbara) ont été formées il y a 3,5 à 3,2 milliards d'années. Elles témoignent du volcanisme intense qui avait lieu à cette époque et suggèrent la présence de sources hydrothermales, et donc la présence d'un océan (Westall, 2005).

Ainsi, en moins d'un milliard d'années des étendues d'eau liquide étaient vraisemblablement présentes à la surface de la planète Terre.

- Le cas de Mars

La surface de la planète Mars a été beaucoup moins remaniée que le surface de la Terre, en effet environ 50% de la surface de Mars est âgée de plus de 3,8 milliards d'années. Il semble qu'il y ait eu une courte activité tectonique à l'échelle de la planète durant le Noachian suivie d'épisodes d'activité tectonique localisées jusqu'à très récemment dans l'histoire de la planète (Connerney *et al.*, 1999, Anderson *et al.*, 2004, Connerney *et al.*, 2005, Dohm *et al.*, 2008). Cette activité tectonique a conduit à la formation de failles et de rifts mais n'a pas permis de renouveler la surface de la planète à grande échelle. L'analyse de la surface de Mars permet donc de remonter aux conditions environnementales ayant eu cours durant les premiers millions d'années de la planète.

La planète Mars est aujourd'hui aride, mais la détection de certains minéraux suggère que l'eau liquide aurait été stable à la surface de Mars pendant les premières centaines de millions d'années de la planète. Les instruments OMEGA et CRISM embarqués à bord de la sonde Mars Express (ESA) et de la sonde Mars Reconnaissance Orbiter (NASA) ont permis la détection de phyllosilicates, une famille de minéraux hydratés dont la formation nécessite une longue interaction entre des roches magmatiques et de l'eau liquide (Poulet *et al.*, 2005, Bibring *et al.*, 2006, Carter *et al.*, 2010).

Des sulfates, d'autres minéraux hydratés, ont également été détectés par OMEGA à la surface de Mars (Arvidson *et al.*, 2005, Gendrin *et al.*, 2005, Langevin *et al.*, 2005). La formation de sulfates nécessite une interaction avec de l'eau liquide. L'une des hypothèses les plus probables suggère que les sulfates présents à la surface de Mars auraient été formés par précipitation après évaporation d'eau liquide riche en sulfure (Bibring *et al.*, 2005, Mangold *et al.*, 2008). La précipitation de sulfates peut être un processus rapide, ainsi la présence de sulfate n'implique pas la présence d'eau liquide stable sur de longues périodes géologiques. Certaines zones riches en sulfates abritent également de l'hématite grise, un minéral formé par des processus impliquant de l'eau liquide (Christensen *et al.*, 2000a, Christensen *et al.*, 2000b, Christensen *et al.*, 2001a, Christensen *et al.*, 2001b, Catling and Moore, 2003, Glotch and Rogers, 2007, Mangold *et al.*, 2008).

Les phyllosilicates et les sulfates (et probablement l'hématite grise) n'auraient pas été formés pendant les mêmes périodes (Poulet *et al.*, 2005, Bibring *et al.*, 2006). Il semble en effet que les argiles aient été formées avant les sulfates. Les sulfates auraient été formés après un changement global des conditions environnementales à la surface de Mars probablement dû au volcanisme intense et à la perte progressive de l'atmosphère il y a 3,5 à 3,9 milliards d'années.

Il semble que l'eau liquide ait été stable à la surface de la Terre et de Mars très tôt dans leur histoire. La présence d'eau liquide stable est une condition nécessaire pour que la chimie prébiotique puisse conduire à l'émergence du vivant.

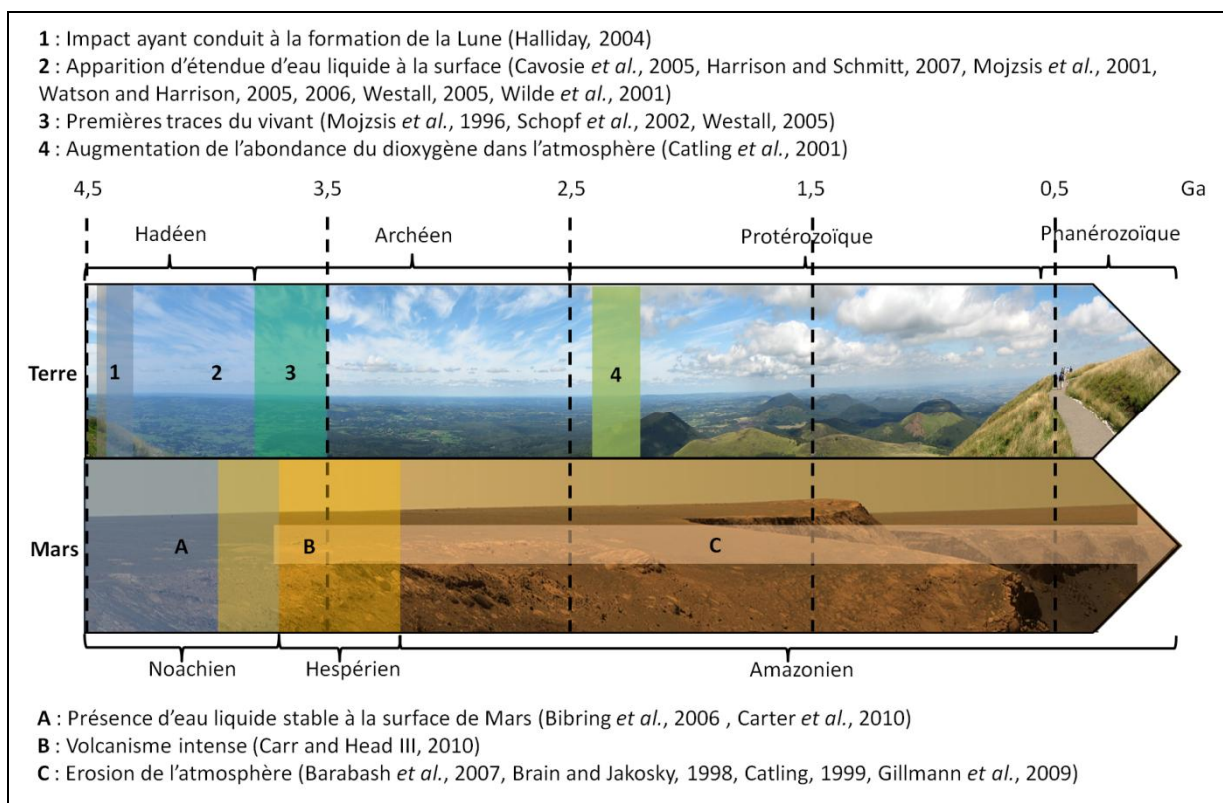


Figure I-3 : Chronologie de quelques particularités de la Terre et Mars (Kulikov et al., 2007).

D'après nos connaissances actuelles, basées sur ce que nous savons de la vie terrestre, des conditions nécessaires à l'apparition et au maintien de la vie sont la présence simultanée d'énergie, d'eau liquide et de molécules organiques. Nous avons vu que la Terre primitive et Mars primitif ont connu très tôt des conditions environnementales permettant la stabilité de l'eau liquide à leur surface (Figure I-3). La présence de ces étendues d'eau liquide prouve également la présence de sources d'énergie à la surface des deux planètes primitives. Ainsi pour initier une chimie prébiotique à la surface des deux planètes la présence de molécules organiques est primordiale.

I.3- ORIGINE ET EVOLUTION DES COMPOSES ORGANIQUES A LA SURFACE DE LA TERRE ET MARS : IMPLICATIONS POUR LA CHIMIE PREBIOTIQUE ?

La chimie prébiotique est l'ensemble des réactions chimiques qui conduisent à la formation de molécules organiques utilisées par le vivant. La synthèse prébiotique est couramment divisée en plusieurs étapes, fonctions du degré de complexité des molécules organiques résultantes (Pascal *et al.*, 2006) :

- la synthèse des composants élémentaires du vivant comme les acides aminés, les bases nucléiques, les nucléosides, les nucléotides, ...
- la formation de polymères à partir de ces composants élémentaires du vivant comme des peptides et des acides nucléiques
- l'émergence d'architectures supramoléculaires incluant la formation de membrane

La chimie prébiotique pourrait aboutir à l'émergence d'une activité biologique (Figure I-4). Toutes les formes de vie à la surface de la Terre partagent les mêmes molécules élémentaires comme les acides aminés ou les nucléobases, ainsi que les mêmes molécules de l'information. Il semble donc que ces molécules aient été rapidement formées lors l'évolution chimique.

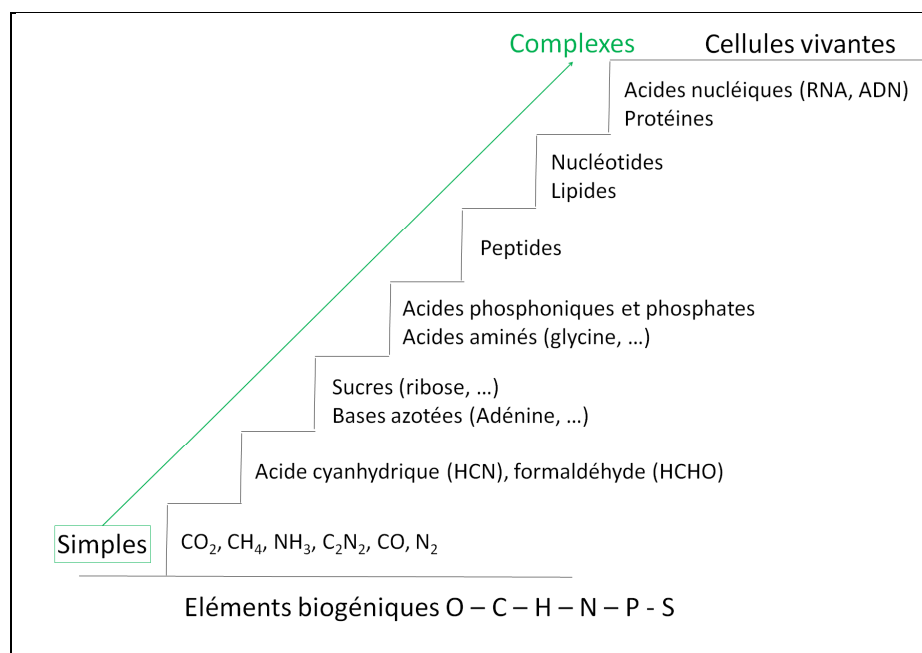


Figure I-4 : Figure représentant l'évolution chimique supposée de molécules simples vers des molécules complexes utilisées par le vivant et aboutissant à l'apparition de formes de vie primitive (Pierazzo and Chyba, 2006).

La nature et l'efficacité de la chimie prébiotique dépend principalement de la composition des milieux étudiés, des interactions multiphasiques, des sources d'énergie et de la température. Des milieux très différents permettent la mise en place d'une chimie prébiotique comme le milieu interplanétaire, l'atmosphère d'une planète ou d'un satellite, des étendues liquides de solvants organiques...

Dans notre système solaire plusieurs objets sont susceptibles d'abriter ou d'avoir abrité des milieux permettant la synthèse des « briques » du vivant. Les objets tels que les comètes et les météorites sont connus pour contenir des quantités non négligeables de molécules organiques. Certains satellites, comme Titan, sont le lieu d'une chimie prébiotique efficace dans l'atmosphère et probablement dans des étendues liquide de solvants organiques, par exemple dans des étendues d'un mélange ammoniac-eau à la surface de Titan (Poch *et al.*, 2011). A l'image de l'évolution chimique qui a probablement eut lieu à la surface de la Terre primitive, l'eau liquide semble être un solvant particulièrement adapté à la synthèse de molécules organiques complexes, à ce titre la Terre et Mars sont les deux objets du système solaire les plus étudiés. La Terre possède aujourd'hui encore une atmosphère dense et des océans qui sont des milieux favorables à la chimie prébiotique. Sur Mars, les conditions environnementales actuelles ne sont plus favorables à une chimie prébiotique efficace, l'atmosphère étant ténue et la surface dépourvue d'eau liquide ; mais une chimie prébiotique productive a pu avoir lieu durant les premières centaines de million d'années de la planète.

Les composants élémentaires du vivant ont donc pu être synthétisés dans le milieu interstellaire ou interplanétaire puis apportés à la surface de la Terre et Mars via les impacts météoritiques et cométaires, ce qui constitue des apports exogènes de molécules organiques. Ces composants élémentaires du vivant ont également pu être produits dans l'environnement de la Terre primitive et Mars primitif (apports endogènes). Les molécules organiques élémentaires du vivant ont pu ensuite évoluer vers des molécules organiques plus complexes comme des polymères dans l'environnement primitif des deux planètes.

I.3.A- APPORTS EXOGENES DES "BRIQUES" DU VIVANT

Les planètes telluriques sont perpétuellement sujettes à des apports exogènes de molécules organiques et ce depuis leur formation. Ces molécules organiques sont formées dans le milieu interstellaire ou interplanétaire à la surface de grains silicatés (Bernstein *et al.*, 2002, Cottin *et al.*, 2003, Bernstein *et al.*, 2004, Elsila *et al.*, 2007, Danger *et al.*, 2009), ces grains ont ensuite pu être incorporés dans des comètes ou des météorites. Ainsi après avoir séjourné dans un nuage

moléculaire et dans notre système solaire les molécules organiques peuvent ensemercer la surface de planètes telluriques via les impacts de différents objets comme des IDPs (Interplanetary Dust Particles), micrométéorites, météorites ou comètes (Anders, 1989, Maurette *et al.*, 2000, Quirico *et al.*, 2005).

Les plus petites particules (~ 0,1 µm) proviennent vraisemblablement du milieu interstellaire, elles seraient donc analogues aux grains formant les nuages moléculaires qui en s'effondrant sur eux-mêmes conduisent à la formation de systèmes planétaires. Les particules plus massives (~ 10 µm) sont probablement d'origine interplanétaires, d'ailleurs elles sont majoritairement issues de l'érosion d'objets plus massifs comme des astéroïdes ou des comètes (Quirico *et al.*, 2005) et ces particules sont divisées en deux groupes en fonction de leur masse :

- les plus légères sont appelées Stratospheric IDPs (elles sont si légères qu'on les trouve principalement dans la stratosphère)

- les plus lourdes sont appelées micrométéorites (elles ont suffisamment lourdes pour avoir atteint la surface de la Terre)

Les objets plus lourds sont des météorites, des astéroïdes et des comètes avec des diamètres variant du millimètre à la dizaine de kilomètres. Selon leur origine et leur histoire tous ces objets auront différentes abondances en molécules organiques.

- Abondance en matière organique des objets incidents

Les particules pouvant entrer en collision avec la Terre ou Mars ont toutes des origines et des trajectoires différentes. Elles ont ainsi connu différents cycles thermiques, et renferment donc des molécules organiques d'abondance et de nature variées (Botta and Bada, 2002, Schmitt-Kopplina *et al.*, 2010). La détermination de la fraction organique contenue dans les différents objets extraterrestres peut être réalisée selon plusieurs approches. Les particules les plus légères (IDPs) peuvent être collectées dans la stratosphère puis analysées en laboratoire, les micrométéorites peuvent être prélevées à la surface de la Terre, puis analysées en laboratoire. Les résidus de météorites ou comètes peuvent également être analysés après impact. Et finalement des méthodes d'observation, d'exploration *in situ* et de simulations expérimentales sont utilisées pour déterminer la fraction organique des météorites et des comètes dans le milieu interplanétaire (Cottin *et al.*, 1999).

Les IDPs seraient des fragments d'astéroïdes ou de comètes collectés dans la stratosphère terrestre de diamètre de l'ordre de la dizaine de micromètres (Figure I-5). Elles sont suffisamment légères pour être doucement ralenties sans être complètement altérées par le chauffage lors de leur entrée dans l'atmosphère. Ces particules contiennent des abondances en matière organique très variables selon leur origine, variant de quelques pourcents à 90 % en volume (Flynn *et al.*, 2004).

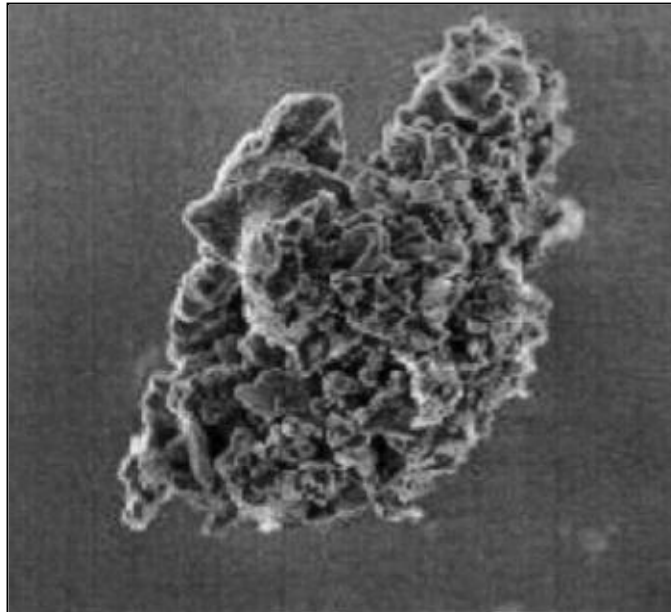


Figure I-5 : Image au microscope électronique d'une IDP d'environ 10 µm de diamètre (Flynn *et al.*, 2004).

De nombreuses techniques analytiques ont été mises en œuvre pour identifier les fonctions organiques présentes dans les IDPs comme la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie XANES. Ces techniques d'analyse ont permis de mettre en évidence la présence de groupements carbonyles (C=O) ainsi que d'hydrocarbures aliphatiques (Flynn *et al.*, 2004).

Les particules légèrement plus lourdes que les IDPs, les micrométéorites, sont collectées à la surface de la Terre principalement dans l'Antarctique où il est plus facile de les distinguer dans la neige et la glace. La composition de la plupart des micrométéorites semble similaire aux chondrites carbonées, une classe de météorite rare et riche en molécules organiques. L'abondance moyenne en matière organique dans les micrométéorites serait voisine de 8 % en masse (Engrand *et al.*, 1994, Maurette, 1998). La matière organique présente dans ces micrométéorites serait dominée par les acides aminés et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Brinton *et al.*, 1998, Clemett *et al.*, 1998, Glavin *et al.*, 2004).

Les météorites collectées à la surface de la Terre sont de nature très diverse. D'ailleurs certaines d'entre elles sont vraisemblablement le résidu d'un impact cométaire. Ces météorites

peuvent provenir de la ceinture de Kuiper et être ainsi des résidus de l'accrétion des planètes telluriques et être indifférenciées ou bien être des fragments de planétésimaux suffisamment massif pour avoir initié les processus de différenciation. Elles témoignent donc toutes de différents stades de l'évolution de la matière dans notre système solaire. Selon leur origine et leur nature les météorites peuvent contenir de 0,2% à quelques % de matière organique. La matière organique météoritique peut être séparée en deux groupes : la matière organique soluble (1 – 40 % de la matière organique) et la matière organique insoluble (60 – 99 % de la matière organique) (Hayes, 1967, Alexander *et al.*, 2007). La fraction insoluble des molécules organiques des chondrites, les météorites les plus primitives, est composée de macromolécules de type kérogène, libérant des HAP par hydrolyse (Botta and Bada, 2002, Sephton *et al.*, 2005). La fraction soluble des molécules organiques des chondrites contient principalement des acides aminés, des acides carboxyliques, des hydrocarbures ou des nucléobases (Botta and Bada, 2002, Huang *et al.*, 2005, Martins *et al.*, 2006, Martins *et al.*, 2008). Des di-peptides ont été mis en évidence dans la météorite de Murchison (Meierhenrich *et al.*, 2004). En plus de l'abondance des chondrites en matière organique, il est intéressant de noter la très grande diversité de molécules détectées dans ces météorites, (Schmitt-Kopplina *et al.*, 2010).

Les micrométéorites semblent contenir des abondances en molécules organiques plus élevées que les météorites. Cependant la diversité de molécules organiques semble plus grande dans les météorites que dans les micrométéorites.

Pour déterminer la quantité de molécules organiques d'origine exogène arrivant à la surface de la Terre et Mars il faut connaître les flux météoritiques et cométaires à la surface de la Terre et Mars. Ce flux dépend principalement du flux de matériau extraterrestre au niveau de la haute atmosphère de la Terre, de leur ablation lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre et de leur abondance en molécules organiques. On imagine donc que la détermination du flux de molécules organiques exogènes à la surface de la Terre primitive et Mars primitif n'est pas aisée.

- Flux actuel de matière organique à la surface de la Terre et de Mars

Actuellement la distribution en taille du flux d'objets extraterrestres serait une fonction bimodale de la masse de ces particules (Anders, 1989). Le flux de matière exogène dans la haute atmosphère de la Terre serait maximal pour des objets d'environ 10^{-5} g et tendrait vers un maximum pour les plus gros objets (Figure I-6).

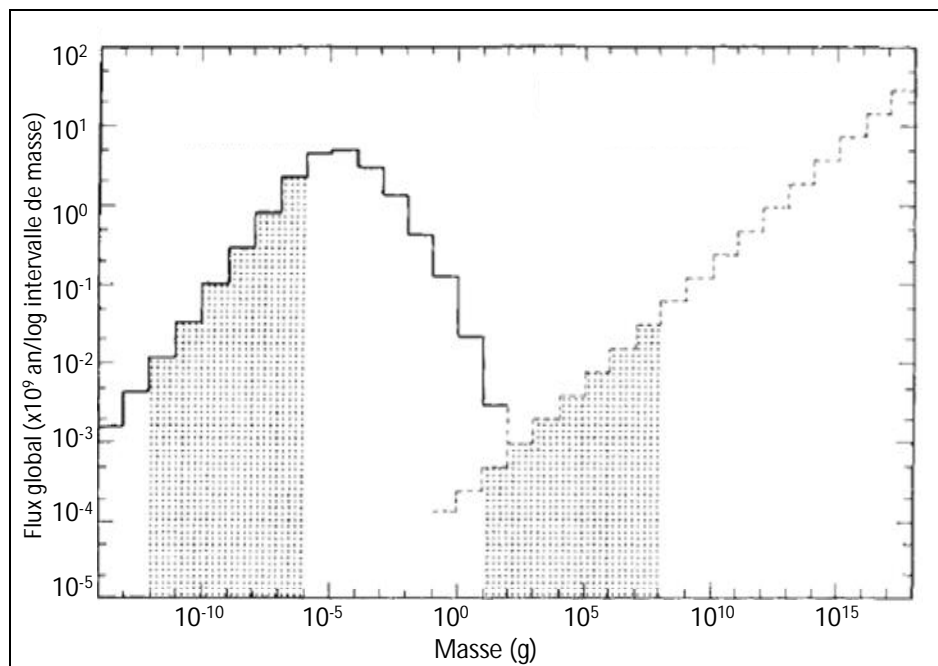


Figure I-6 : Flux actuel de particules apportées à la Terre en fonction de leur masse (Anders, 1989). Les parties grisées représentent les particules qui « survivraient » à la traversée de l'atmosphère.

Seule une fraction de la masse incidente atteint intacte la surface de la planète. En effet l'entrée dans l'atmosphère d'une planète provoque un échauffement qui abrase l'objet incident. La fraction de la masse inaltérée est fortement dépendante de la taille, la densité, la vitesse et l'angle d'incidence de l'objet et de la densité de l'atmosphère de la planète (Rogers *et al.*, 2005). Anders (1989) a estimé que deux classes de masse d'objets pourraient entrer dans l'atmosphère de la Terre en sauvegardant une fraction inaltérée de matière organique et donc conduire à l'enrichissement de la surface terrestre actuelle :

- entre 10^{-12} et 10^{-6} g : dans cet intervalle les particules seraient suffisamment légères pour être progressivement ralenties par l'atmosphère terrestre actuelle et préserver une fraction importante de la matière organique qu'elles contiennent. Les particules plus légères ne protégeraient pas suffisamment la matière organique du rayonnement UV ce qui les détruirait. Les particules plus lourdes seraient davantage chauffées lors de leur entrée dans l'atmosphère. Les silicates contenus dans des particules de masse supérieures à 10^{-6} g pourraient entrer en ébullition lors de l'entrée dans l'atmosphère, ce résultat est très dépendant de la densité, de la vitesse et de l'angle d'entrée de la particule.

- entre 10 et 10^8 g : dans cet intervalle de masse, les objets seraient abrasés lors de leur entrée dans l'atmosphère mais une fraction subsisterait non altérée en leur cœur. Les particules de

taille inférieure seraient totalement détruites par abrasion lors de leur entrée dans l'atmosphère. Les objets de taille supérieure exploseraient lors de leur entrée dans l'atmosphère terrestre actuelle.

Anders (1989) a estimé que la première classe de particule contribuerait davantage à l'enrichissement de la surface de la Terre en matériau d'origine extraterrestre intact que la classe des météores. Les particules de masses comprises entre 10^{-12} et 10^{-6} g contribueraient actuellement à un apport de $3,2 \cdot 10^6$ kg/an tandis que les objets de la deuxième classe de taille apporteraient $1,9 \cdot 10^2$ à $2,9 \cdot 10^3$ kg/an de matériau extraterrestre intact à la surface de la Terre en considérant 99,4 ou 90 % d'ablation lors de l'entrée dans l'atmosphère.

Avec une pression de surface d'environ 6 mbars, l'atmosphère actuelle de Mars est très ténue. Les objets d'origine extraterrestre rentrant dans l'atmosphère sont donc moins abrasés que dans le cas de la Terre, ainsi des particules plus lourdes peuvent atteindre la surface de Mars sans être complètement altérées (Figure I-7).

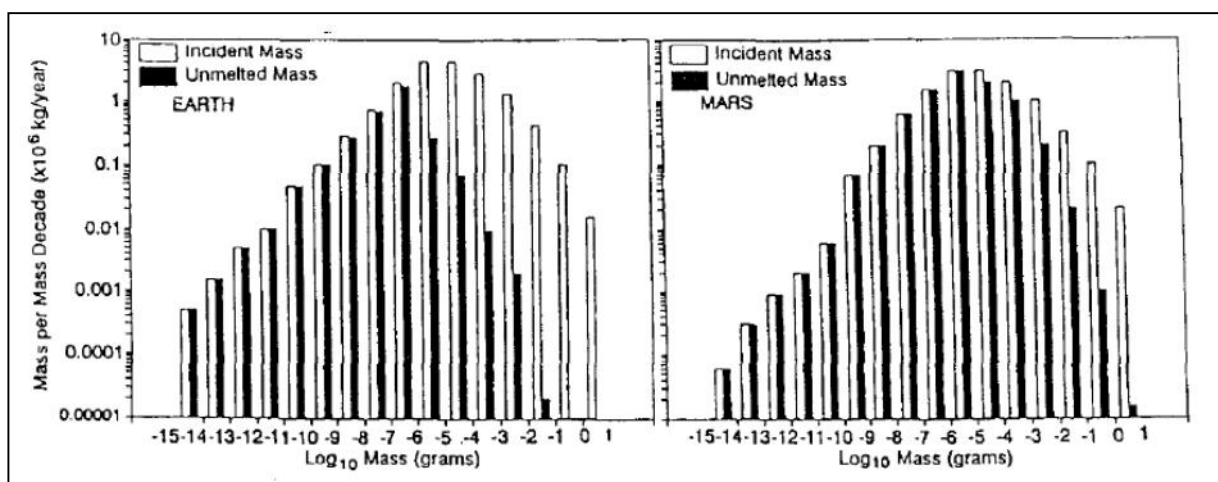


Figure I-7 : Flux de particules vers les planètes Terre et Mars (la Terre à gauche et Mars à droite). En blanc est représenté le flux incident dans la haute atmosphère et en noir le flux à la surface des deux planètes (Flynn, 1996).

Flynn (1996) estime que le flux de matériau extraterrestre non altéré à la surface de Mars est trois fois supérieur au flux atteignant la surface de la Terre. Compte tenu du diamètre de Mars par rapport à celui de la Terre, Flynn (1996) suggère que la concentration en matériau intact serait 12 fois supérieure à la surface de Mars qu'à la surface de la Terre. On peut imaginer une conclusion similaire pour la classe des objets plus lourds. Ainsi donc la surface de Mars serait plus enrichie en matière organique exogène que la Terre via les impacts micrométéoritiques, météoritiques et cométaires.

Le flux décrit par Anders (1989) serait valable pour les dernières 3,6 milliards d'années, le flux de matière exogène à la surface de la Terre et de la Lune ayant peu varié depuis cette époque (Shoemaker, 1998).

- Flux de matière organique à la surface de la Terre primitive et Mars primitif

Durant les 900 premiers millions d'années du système solaire le bombardement météoritique était bien plus intense comme en témoigne la surface fortement cratérisée de la Lune et l'analyse d'échantillons lunaires (Figure I-8).

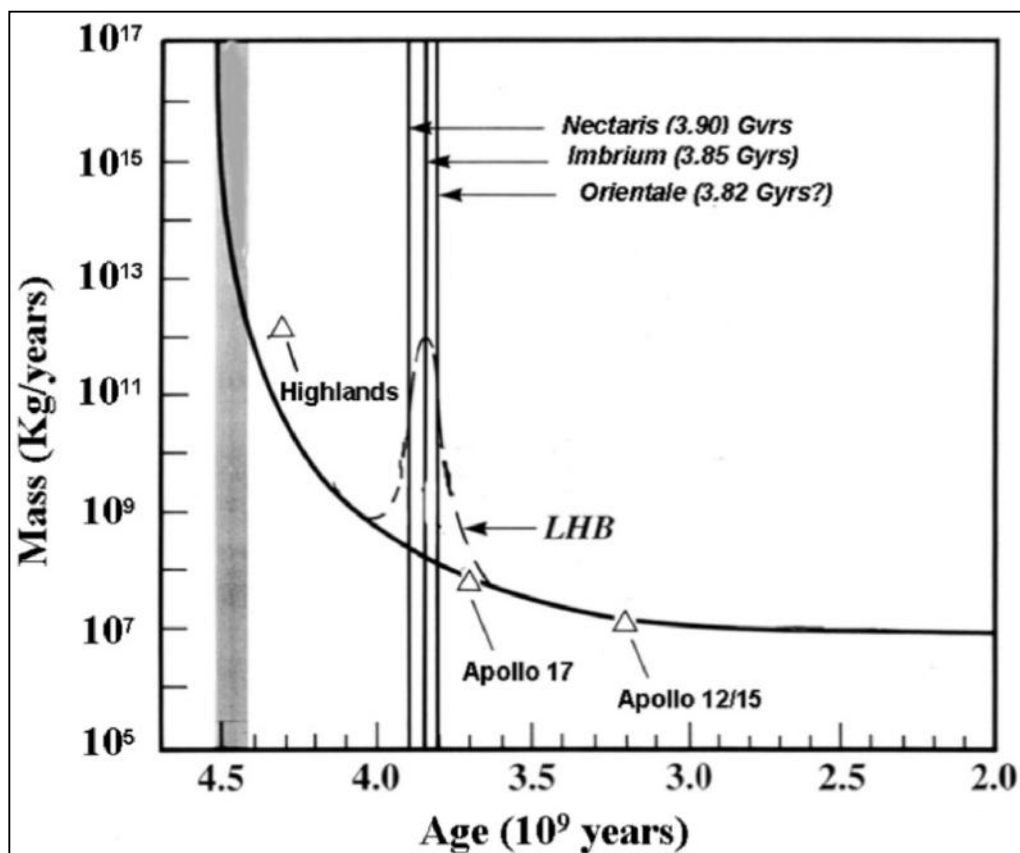


Figure I-8 : Taux d'accrétion à la surface de la Lune en kg/an déterminé grâce aux cratères d'impact et à l'analyse d'échantillon lunaires (Koeberl, 2006, Bonnet and Woltjer, 2008). Les triangles proviennent de l'analyse d'échantillons lunaires. Les trois barres verticales correspondent à l'âge des trois principaux bassins d'impacts de la Lune. LHB signifie Late Heavy Bombardment c'est-à-dire bombardement intensif tardif en français.

Après la formation de notre système planétaire, le nombre de collision entre des planétésimaux et les planètes telluriques a progressivement diminué. Puis, environ 500 à 600 millions d'années après la formation du système solaire, les planètes Jupiter et Saturne seraient entrées en résonance (Tsiganis *et al.*, 2005). Ce phénomène aurait modifié l'orbite des deux planètes géantes perturbant ainsi l'ensemble des objets du système solaire, notamment les objets de la

ceinture d'astéroïdes et du disque trans-neptunien (Gomes *et al.*, 2005, Michel and Morbidelli, 2007). L'orbite de nombreux astéroïdes et comètes aurait alors été modifiée, ce qui aurait provoqué le Bombardement Intensif Tardif (BIT ou LHB en anglais) des planètes telluriques qui aurait duré 20 à 200 millions d'années (Dalrymple and Ryder, 1996, Gomes *et al.*, 2005, Strom *et al.*, 2005). Le flux météoritique et cométaire aurait ensuite progressivement diminué jusqu'à atteindre, il y a 3,6 milliards d'années, un flux comparable au flux contemporain compris entre 10^7 et 10^8 kg/an (Shoemaker, 1998). Ce modèle est majoritairement accepté mais il reste cependant encore débattu tout comme l'existence du LHB (Chapman *et al.*, 2007).

Ainsi la Terre et Mars auraient été continuellement bombardées depuis le début de leur histoire par des objets de taille très diverse, mais le flux a pu être 10^4 fois plus intense durant les 900 premiers millions d'années du système solaire qu'actuellement. A partir des données lunaires il est impossible de déterminer si ce profil de flux en fonction du temps a été le même pour tous les objets susceptibles d'impacter la Terre et Mars (les IDPs, les micrométéorites, les météorites et les comètes). Chyba et Sagan (1992) ont calculé le flux de carbone exogène à la surface de la Terre primitive en supposant que l'atmosphère de la Terre était alors composée de 10 bars de CO_2 (Figure I-9). Les travaux de Chyba et Sagan (1992) ne prennent pas en compte le bombardement intensif tardif étant donné que cette hypothèse n'a émergé que récemment. Ils ont distingué les apports de IDPs, météoritiques et cométaires. De plus ils ont modélisé le flux de « airbursts », des fragments des objets incidents projetés lors de l'entrée dans l'atmosphère. Les IDPs étant des fragments de météorites ou de comète, Chyba et Sagan (1992) ont fait l'hypothèse que le flux d'IDP avait la même évolution temporelle que les comètes et les météorites.

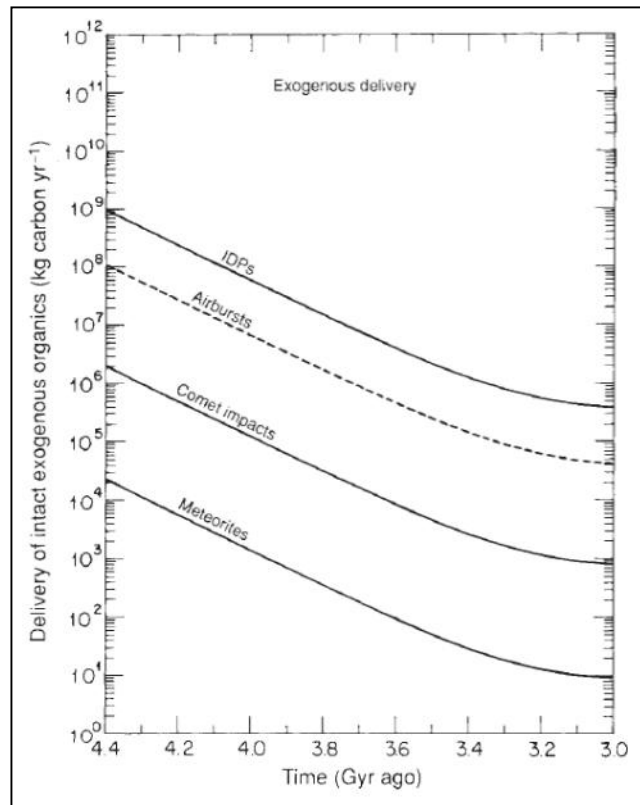


Figure I-9 : Flux de molécules organiques à la surface de la Terre en fonction du temps en $\text{kgC}\cdot\text{an}^{-1}$ (Chyba and Sagan, 1992). Les « airbursts » sont des fragments d'objets incidents formés lors de leur entrée dans l'atmosphère. Ces calculs ont été faits en supposant que l'atmosphère de la Terre primitive était composée de 10 bars de CO_2 pendant les 700 premiers millions d'années de la Terre.

D'après les simulations de Chyba et Sagan (1992), le flux exogène de matière organique était 10^3 fois supérieur à la surface de la Terre il y a 4,5 milliards d'années qu'il y a 3,0 milliards d'années quel que soit l'objet incident. A l'image des résultats obtenus avec la Terre on peut imaginer que le flux exogène de matière organique était de plusieurs ordres de grandeur supérieur à la surface de Mars primitif qu'actuellement.

Ainsi les planètes Terre et Mars ont toujours été sujettes à un apport de matière organique exogène. Cette matière organique exogène est principalement sous la forme de HAP et d'acides aminés. D'autres molécules comme des acides carboxyliques ou des nucléobases seraient également apportées via les impacts météoritiques et cométaires. Ainsi les flux exogènes ont pu enrichir la surface de la Terre et de Mars en molécules élémentaires du vivant. Ces apports devaient être d'autant plus importants pendant les 900 premiers millions d'années de l'histoire du système solaire. Durant une grande partie de cette époque la Terre et Mars abritaient toutes deux des conditions environnementales propices à l'initiation d'une chimie prébiotique productive et à une probable émergence du vivant.

I.3.B- APPORTS ENDOGENES DE MOLECULES ELEMENTAIRES DU VIVANT

Nous venons de voir que les surfaces de la Terre primitive et de Mars primitif étaientensemencées par d'importantes quantités de molécules organiques synthétisées dans le milieu interstellaire ou interplanétaire via les impacts météoritiques et cométaires. Les atmosphères des deux planètes étaient alors plus denses qu'actuellement et étaient vraisemblablement composées de gaz oxydants avec des épisodes tantôt dominés par le dégazage de gaz oxydants tantôt dominés par le dégazage de gaz réducteurs. La surface des deux planètes était probablement recouverte de multiples étendues d'eau liquide. C'est dans ces conditions que l'on imagine qu'une synthèse *in situ* de molécules organiques a pu être initiée et a pu conduire potentiellement à l'émergence de formes de vie primitives dans l'atmosphère ou dans les océans. Ces synthèses devaient probablement être similaires sur les deux planètes étant donné que leurs conditions environnementales étaient probablement très semblables. Les premières étapes de la chimie prébiotique à la surface de ces planètes ont probablement conduit à la formation de molécules organiques élémentaires du vivant. Ces molécules organiques sont relativement aisées à synthétiser de façon abiotique, en témoigne la présence de ces molécules dans des objets interplanétaires.

Les premières simulations en laboratoire des apports endogènes de molécules organiques ont été initiées par l'expérience de Miller. Cette expérience consistait à appliquer une décharge électrique dans un mélange gazeux contenant du méthane, de l'ammoniac, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau en équilibre avec de l'eau liquide. Cette décharge, simulant un orage sur la Terre primitive, a permis de former plusieurs molécules comme l'acide cyanhydrique (HCN), le formaldéhyde (HCHO) et quelques acides aminés produits par la synthèse de Strecker en milieu aqueux à partir des molécules synthétisées en phase gazeuse par la décharge (Miller, 1953, Miller, 1957). Cependant comme nous l'avons vu dans la partie I.2.b, l'atmosphère primitive de la Terre et de Mars aurait été réductrice durant la première centaine de millions d'années suivant leur formation, ainsi les synthèses organiques décrites par Miller auraient été efficaces durant un intervalle de temps limité (Chyba, 2005, Tian *et al.*, 2005, Shaw, 2008). Heinrich *et al.* (2007) a testé expérimentalement la capacité d'une atmosphère moyennement réductrice et d'une atmosphère moyennement oxydante à former des composés organiques. Il a donc testé deux mélanges gazeux :

- atmosphère « moyennement » réductrice : 91,79 % de N₂, 5,89 % de H₂, 2,21 % de CO et 0,11 % de CO₂ avec une pression totale de 0,54 bar

- atmosphère « moyennement » oxydante : 45,5 % de N₂, 0,1 % de H₂, 27,2 % de CO et 27,2 % de CO₂ avec une pression totale de 0,79 bar

Il a exposé ces mélanges gazeux à une décharge continue, formant ainsi un plasma froid afin de simuler la chimie induite par les particules énergétiques. Les produits formés lors des expériences sont ensuite analysés par CPG-SM (Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse). Le résultat le plus marquant est la différence de « productivité » entre les deux mélanges de gaz. Le mélange gazeux moyennement oxydant a uniquement initié la formation d'acide cyanhydrique (HCN). Le plasma froid initié dans le mélange gazeux moyennement réducteur a également conduit à la formation de HCN mais avec une efficacité 100 fois supérieure. De plus plusieurs autres composés ont été produits comme des cyanogènes, de l'acétonitrile (CH_3CN), d'autres nitriles, et de rares alcènes et alcynes. A partir de ses données expérimentales, Heinrich *et al.* (2007) estime que ces deux mélanges gazeux pourraient avoir contribué à enrichir un océan primitif. Il a déterminé une concentration de molécules organiques de $4,1 \cdot 10^{-4}$ à $2,4 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ dans un océan de 10 m de profondeur et des concentrations variant de $1,4 \cdot 10^{-6}$ à $7,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ pour un océan de 3 km de profondeur.

Ainsi la synthèse de molécules organiques composantes élémentaires du vivant ne serait pas très efficace dans les atmosphères de la Terre primitive et de Mars primitif car elles ne seraient pas suffisamment réductrices. Les océans primitifs apparaissent également comme des milieux très propices à la synthèse prébiotique et plus particulièrement les systèmes hydrothermaux, milieux réducteurs où les apports en énergie thermique sont continus.

Les premières sources hydrothermales terrestres ont été mises en évidence en 1977. Elles sont la conséquence de la tectonique des plaques. L'eau des océans pénètre dans des fractures et s'approche de la chambre magmatique puis elle est de nouveau injectée dans les océans mais elle est plus chaude (jusqu'à 400 °C) et enrichie en métaux lourds et molécules inorganiques (Russell and Arndt, 2005). Les principaux gaz qui s'échappent des sources hydrothermales sont le H_2 , le N_2 , le CO , le CH_4 , le SO_2 , le H_2S et le CO_2 , ce qui en fait des milieux réducteurs très propices aux synthèses prébiotiques. De plus, les systèmes hydrothermaux sont sans cesse alimentés en énergie thermique par le magma et contiennent des concentrations en ions métalliques très élevées ce qui permet de catalyser les réactions chimiques (Yamazaki-Nishida *et al.*, 1995). De nombreuses molécules organiques ont été détectées dans des fluides hydrothermaux, ces molécules sont principalement des hydrocarbures aliphatiques (C9-C14), des composés aromatiques (C6-C16) et des acides carboxyliques (C8-C18) (Holm and Charlou, 2001, Konn *et al.*, 2009). Plusieurs simulations en laboratoire dans un milieu reproduisant la composition et la température des fluides hydrothermaux ont été réalisées et montrent la synthèse de molécules organiques d'intérêt prébiotique comme des acides aminés protéiques ou non protéiques comme par exemple la glycine, l'alanine et la sarcosine

ou encore des sucres (Hennet *et al.*, 1992, Yanagawa and Kobayashi, 1992). D'autres simulations expérimentales montrent l'oligomérisation d'acides aminés dans des conditions hydrothermales (formation de peptides à partir d'acides aminés), c'est-à-dire que des peptides autrement dit de petites protéines pourraient être formés dans les océans lorsque les molécules sont rapidement éjectées des fluides hydrothermaux très chauds vers les eaux environnantes bien plus froides (Ogasawara *et al.*, 2000, Tsukahara *et al.*, 2002).

I.3.C- APPORTS ENDOGENES DE POLYMERES DE « BRIQUES » DU VIVANT

Nous avons vu que les composants élémentaires tels que les acides aminés et les acides nucléiques étaient formés relativement facilement dans des conditions environnementales prébiotiques. Les étapes suivantes de la complexification de la matière sont quant à elles bien moins comprises. Il semble que trois familles de molécules soient indispensables pour initier cette évolution jusqu'à un organisme vivant : les molécules de l'information (type acides nucléiques (ARN, ADN, ...)), les molécules catalytiques (type peptides) et les molécules de compartimentation (type acides gras, ...). Ces trois familles de molécules sont communes à la plupart des formes de vie connues à la surface de la Terre. Cependant on ignore si ces molécules existaient et avaient le même rôle au sein des formes de vie primitives.

De nombreux travaux sont menés pour tenter de synthétiser ces macromolécules de façon abiotique et de comprendre comment elles ont pu jouer leur rôle de porteur d'information, de catalyseur et de compartiments dans des conditions environnementales primitives. Si la synthèse de peptides ou de vésicules dans des conditions prébiotiques a été réalisée depuis longtemps, la synthèse d'acides nucléiques dans des conditions prébiotiques n'a vraisemblablement été réussie que récemment (Deamer and Barchfeld, 1982, Bujdák *et al.*, 1995, Powner *et al.*, 2009).

Les processus qui ont permis de faire la transition entre les macromolécules et un métabolisme sont encore très mal compris, mais il apparaît que ces évolutions ont dû être rapides étant donné que les plus anciennes traces de vie terrestre datent de 3,5 à 3,8 milliards d'années (Nisbet and Sleep, 2001, Westall, 2005). Une autre approche, préférée des biologistes, est de rechercher des caractéristiques partagées par tous les êtres vivants terrestres afin de contraindre les caractéristiques du premier ancêtre commun.

I.4- LES BIOMARQUEURS MOLECULAIRES : LES TRACES « ORGANIQUES » DU VIVANT

La recherche des premières traces de vie à la surface de la Terre est une tâche difficile. En effet les roches datant des premières centaines de millions d'années de la planète sont rares et altérées. Les potentielles premières traces de vie à la surface de la Terre proviennent de l'analyse de matière carbonée emprisonnée dans des roches âgées de plus de 3,75 milliards d'années provenant du Groenland (« Isua Greenstone Belt ») qui a mis en évidence une anomalie isotopique du carbone et des résidus de microfossiles (Pflug and Jaeschke-Boyer, 1979, Mojzsis *et al.*, 1996, Rosing, 1999). Cependant des études plus récentes ont remis en question ces résultats et mettent en cause une contamination des échantillons (van Zuilen *et al.*, 2002). Seule l'analyse isotopique effectuée par Mojzsis *et al.* (1996) n'a pas été remise en question.

L'analyse de roches plus jeunes provenant d'Afrique du Sud (« Barberton greenstone belt ») et d'Australie (« Pilbara greenstone belt ») contenant des kérogènes a également mis en évidence la présence de longues chaînes aliphatiques probablement traces d'une activité biologique datant de 3,2 à 3,5 Ga (Derenne *et al.*, 2008). Derenne *et al.* (2008) ont effectué de nombreuses analyses, moléculaires et isotopiques, afin d'écartier d'autres hypothèses que des traces d'activité biologique sur l'origine de ces molécules.

Certaines molécules organiques ne peuvent avoir qu'une origine biologique, ces molécules sont à l'évidence des molécules vivement recherchées dans les vestiges du lointain passé de la Terre afin de trouver des preuves indiscutables de vie. Chaque organisme vivant terrestre synthétise des molécules organiques qui peuvent être caractéristiques de son métabolisme. Parmi les molécules organiques synthétisées par le vivant on retrouve des acides aminés et des acides nucléiques. Mais comme nous l'avons vu précédemment ces molécules peuvent également être synthétisées dans des conditions abiotiques, on les retrouve par exemple plus ou moins abondamment dans des météorites. Parmi les molécules synthétisées par le vivant les molécules impliquées dans la formation des membranes sont les plus résistantes à la dégradation. En effet, elles permettent d'isoler les cellules de leur environnement. Ces molécules sont souvent des lipides ou des biopolymères lipidiques connus pour être résistants à la dégradation sur de longues périodes géologiques (Eglinton *et al.*, 1964). Les membranes lipidiques sont constituées d'une tête hydrophile et d'une chaîne d'hydrocarbure hydrophobe (Figure I-10).

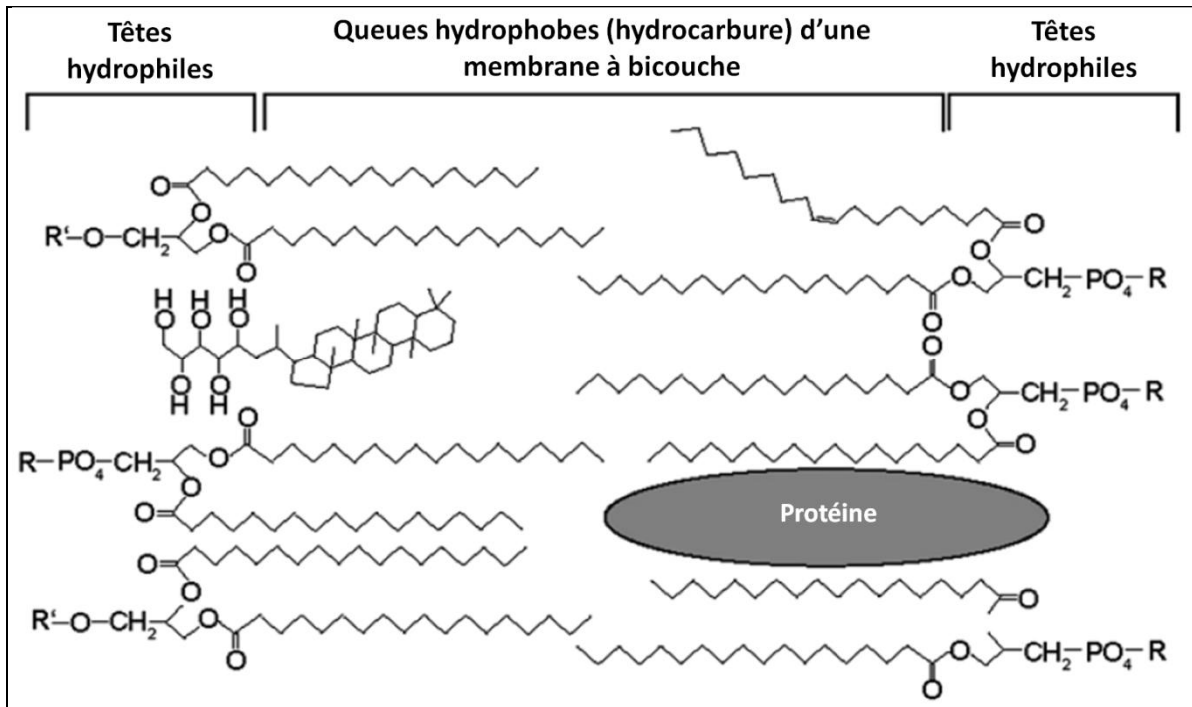


Figure I-10 : Exemples de lipides synthétisés par des organismes vivants terrestres (Eigenbrode, 2008).

On peut distinguer les trois domaines du vivant (archées, bactéries et eucaryotes) grâce aux lipides de leur membrane. Une fois que les organismes sont morts les molécules organiques les constituant subissent des processus de diagenèse. Ces processus conduisent souvent à l'oxydation complète des molécules en CO₂, mais lorsque les molécules sont rapidement incorporées dans des macromolécules de type kérogène ou adsorbées sur un minéral elles peuvent évoluer en molécules filles résistantes caractéristiques de la molécule mère et ainsi constituer des traces de vie fossilisées (Eigenbrode, 2008, Summons *et al.*, 2008). Selon les conditions d'oxydation dans lesquelles se déroulent les processus de diagenèse les molécules organiques peuvent être préservées sous différentes formes (Figure I-11).

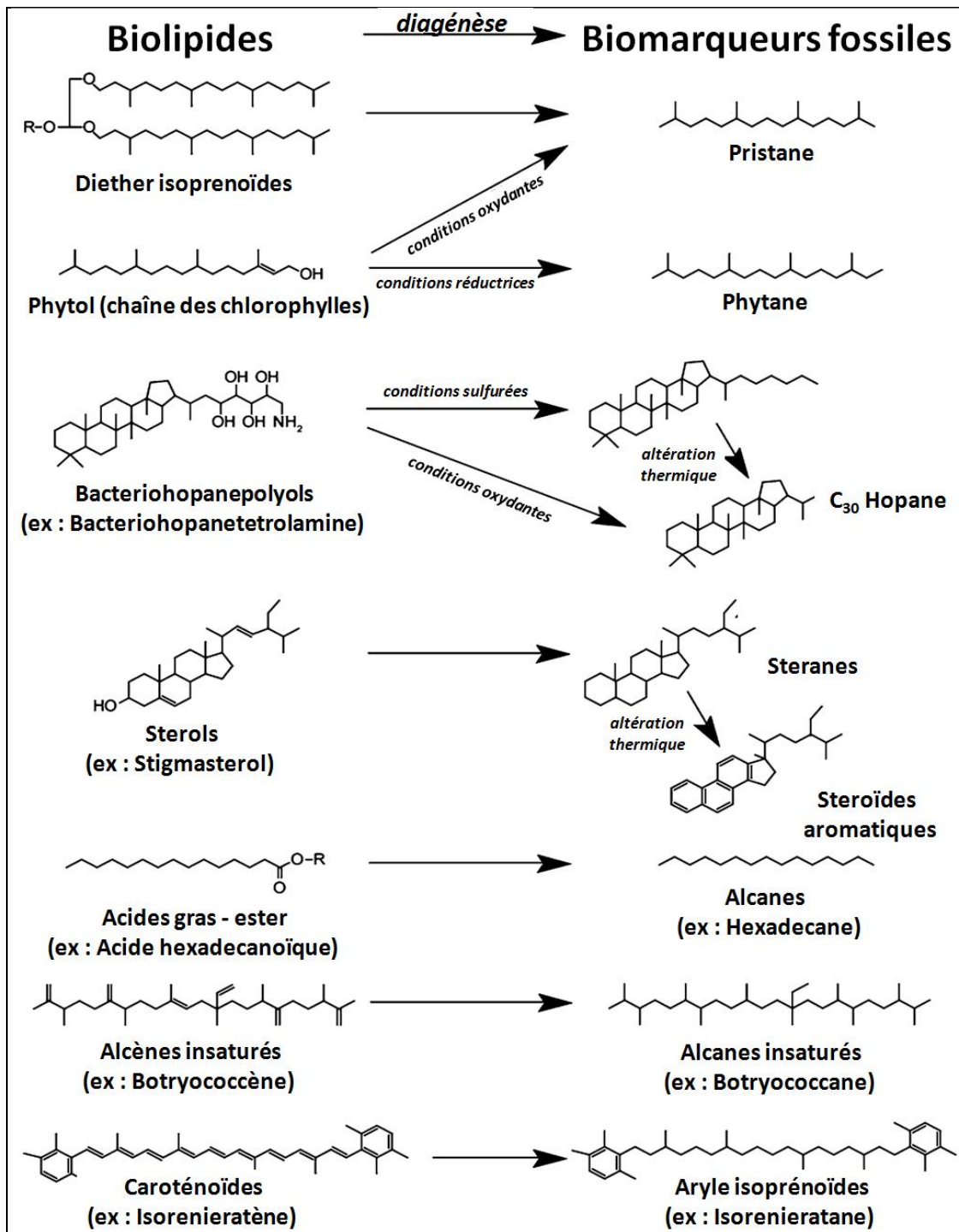


Figure I-11 : Transformation des lipides synthétisés par le vivant durant des processus de diagénèse et thermiques en leurs dérivés géochimiques (Eigenbrode, 2008).

Les plus anciens biomarqueurs organiques, (des molécules organiques ne pouvant résulter que d'une activité biologique) auraient été détectés dans des terrains âgés de 2,78 à 2,45 milliards d'années (Brocks *et al.*, 1999, Summons *et al.*, 1999, Brocks *et al.*, 2003a). Ces biomarqueurs témoigneraient donc d'une activité biologique primitive. Les roches analysées contiennent en

moyenne entre 1 et 20 ppm d'hydrocarbures saturés, mais cette valeur peut atteindre localement 1 000 ppm. L'abondance des hydrocarbures aromatiques est comprise entre 1 et 30 ppm. Les molécules organiques détectées sont nombreuses et de nature chimique variée, témoignant d'une richesse du vivant. L'analyse a révélé la présence d'alcane, de monométhyl-alcane, de cyclohexyl-alcane, d'isoprénoïdes acycliques, de diamondoïdes, de terpanes tri ou pentacycliques, de stéranes, de stéroïdes aromatiques et d'hydrocarbures aromatiques (Figure I-12). La présence d'hopananes et de stéranes a été interprétée comme la présence de cyanobactéries et d'eucaryotes (Brocks *et al.*, 2003b). Cependant l'origine des molécules organiques détectées est remise en question, l'étude des anomalies isotopiques du carbone suggère que les molécules organiques auraient été formées bien après les roches et contaminé les roches plus âgées (Rasmussen *et al.*, 2008).

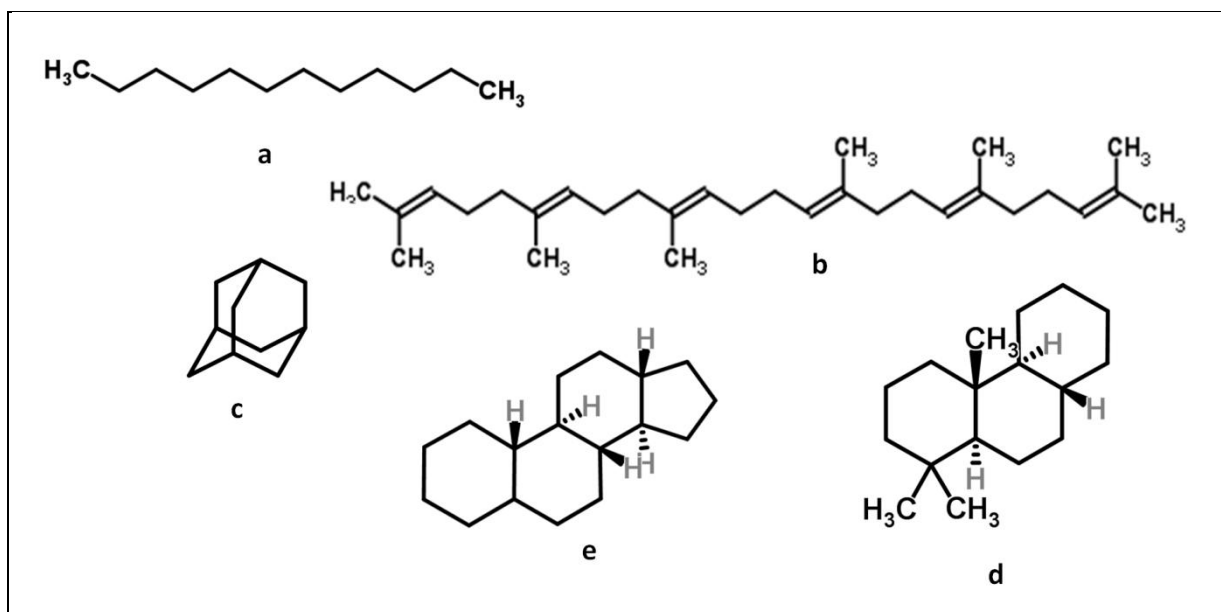


Figure I-12 : Formule demi développée d'un alcane (le dodécane (C₁₂H₂₆)) (a), un isoprénoïde acyclique (le squalène (C₃₀H₅₀)) (b), un diamondoïde (c), un terpane tricyclique (podocarpane (C₁₇H₃₀)) (d), un stérane (le stérane (C₁₇H₁₄)) (e).

La présence de vie passée peut être mise en évidence grâce à la détection de molécules organiques caractéristiques du vivant. Certaines de ces molécules sont très résistantes et peuvent témoigner du métabolisme de potentielles formes de vie primitives.

I.5- BILAN DE LA MATIERE ORGANIQUE A LA SURFACE DE LA TERRE ET DE MARS PRIMITIFS

La surface de la Terre et la surface de Mars ont été enrichies en molécules organiques par des sources exogènes et endogènes depuis leur formation. Les sources endogènes englobent la formation des composants élémentaires de la vie tels que les acides aminés et les acides nucléiques, la formation de macromolécules prébiotiques et de biomarqueurs moléculaires. Durant les premières centaines de millions d'années les conditions environnementales à la surface des deux planètes étaient favorables à une chimie prébiotique pouvant conduire à l'émergence du vivant. A la surface de la Terre ces conditions ont permis l'apparition de la vie et il est probable qu'il en ait été de même à la surface de la planète Mars. Afin de mieux comprendre les processus qui aboutissent à l'émergence du vivant de nombreuses recherches de traces organiques de chimie prébiotique et d'organismes fossiles sont conduites à la surface de la Terre et ces recherches s'étendent désormais à la surface de Mars. La surface de la Terre a été beaucoup remaniée depuis sa formation et n'a probablement pas pu sauvegarder de traces datant des époques primitives. La surface de Mars a sauvegardé de nombreuses traces géomorphologiques datant des premiers 700 premiers millions d'années suivant sa formation. On pourrait donc trouver à sa surface des traces d'une activité prébiotique ou biologique passée ou présente. Parmi les traces susceptibles d'être mises en évidence dans l'environnement martien nous nous intéressons principalement aux traces organiques. Dans ce premier chapitre nous avons pu mettre en évidence les différentes sources de molécules organiques à la surface d'une planète. Ces sources permettent de dresser une liste de familles chimiques de molécules susceptibles d'être présentes à la surface de Mars. Ces molécules ont pu être apportées par des sources exogènes et des sources endogènes (Tableau I-2).

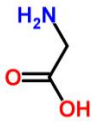
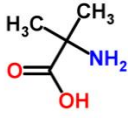
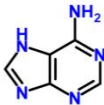
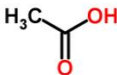
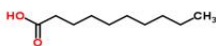
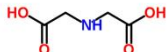
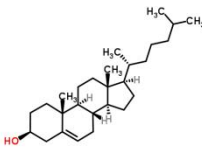
	Exemple de formule chimique	Apport météoritiques et cométaires	Apport endogène (chimie prébiotique)	Molécules organiques synthétisées par le vivant (vie terrestre)
Acides aminés		✓	✓	✓
	Glycine			
Acides aminés non protéiques		✓	✓	✓
	Acide amino isobutyrique (AIB)			
Bases azotées		✓	✓	✓
	Adénine			
Acides carboxyliques à chaîne courte		✓	?	?
	Acide acétique			
Acides carboxyliques à longue chaîne aliphatique (acides gras)		✓	?	✓
	Acide décanoïque			
Peptides		✓	✓	✓
	Diglycine			
Lipides (hors acides gras)		✗	✗	✓
	Cholesterol			

Tableau I-2 : Familles de molécules organiques susceptibles d'être présentes à la surface de Mars.

Le Tableau I-2 présente une liste non exhaustive de famille chimique de molécules organiques susceptibles d'être actuellement présentes à la surface de Mars. La surface de Mars est

continuellementensemencée par des molécules d'origine exogène (micrométéorites, comètes, ...) et potentiellement par des sources endogènes (chimie prébiotique, ou activité biologique).

Dans le but de comprendre les processus physico-chimiques et biologiques mis en jeu dans l'émergence du vivant, deux missions d'exploration *in situ* de la surface de Mars, la mission Viking (NASA, 1976) et la mission Phoenix (NASA, 2008) disposaient notamment d'instruments supposés capables d'identifier des molécules organiques ou une activité biologique présente dans le sol martien. Cependant ces deux missions n'ont pas détecté de molécules organiques dans le sol martien. Ainsi depuis quelques années la question de la stabilité des molécules organiques dans l'environnement actuel de la surface de Mars est devenue décisive. En effet il apparaît que les conditions actuelles à la surface de Mars sont très différentes des conditions environnementales régnant à sa surface il y a 4 milliards d'années et seraient désormais susceptibles de détruire les traces d'activités prébiotiques ou biologiques présentes dans le sol martien. Mon travail de thèse consiste donc à caractériser l'évolution de la matière organique dans les conditions environnementales martiennes actuelles. Ce travail permettra de déterminer de nouvelles espèces susceptibles d'être stables et identifiables dans l'environnement martien et ainsi préparer la future recherche *in situ* de molécules organiques à la surface de Mars.

Dans un premier temps, il importe de déterminer quels sont les processus physico-chimiques susceptibles de conduire à l'évolution de la matière organique à la surface de Mars, c'est l'objet du Chapitre II.

RÉFÉRENCES

- Acuna, M. H., Connerney, J. E. P., F., N., Ness, Lin, R. P., Mitchell, D., Carlson, C. W., Mcfadden, J., Anderson, K. A., Rā"Me, H., Mazelle, C., Vignes, D., Wasilewski, P. & Cloutier, P. (1999) Global Distribution of Crustal Magnetization Discovered by the Mars Global Surveyor MAG/ER Experiment. *Science*, 284, 790-793.
- Alexander, C. M. O. D., Fogel, M., Yabuta, H. & Cody, G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4380-4403.
- Anders, E. (1989) Pre-biotic organic matter from comets and asteroids. *Nature*, 342, 255-257.
- Anderson, R. C., Dohm, J. M., Haldemann, A. F. C., Hare, T. M. & Baker, V. R. (2004) Tectonic histories between Alba Patera and Syria Planum, Mars. *Icarus*, 171, 31-38.
- Arrhenius, S. (1903) Die Verbreitung des Lebens im Weltenraum. *Die Umschau*, 7, 481-485.
- Arvidson, R. E., Poulet, F., Bibring, J.-P., Wolff, M., Gendrin, A., Morris, R. V., Freeman, J. J., Langevin, Y., Mangold, N. & Bellucci, G. (2005) Spectral Reflectance and Morphologic Correlations in Eastern Terra Meridiani, Mars. *Science*, 307, 1591-1594.
- Bernstein, M. P., Ashbourn, S. F. M., Sandford, S. A. & Allamandola, L. J. (2004) The Lifetimes of Nitriles (CN) and Acids (COOH) during Ultraviolet Photolysis and Their Survival in Space. *The Astrophysical Journal*, 365.
- Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W. & Allamandola, L. J. (2002) Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, 416, 401-403.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gendrin, A., Gondet, B., Poulet, F. O., Berthā©, M., Soufflot, A., Arvidson, R., Mangold, N., Mustard, J., Drossart, P. & Team, T. O. (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, P., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P. & Forget, F. (2006) Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science*, 312, 400-404. doi: 10.1126/science.1122659.
- Bonnet, R.-M. & Woltjer, L. (2008) A Brief History of the Earth. *Surviving 1,000 Centuries*. Praxis.

- Botta, O. & Bada, J. L. (2002) Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics*, 23, 411-467.
- Boynton, W. V., Ming, D. W., Kounaves, S. P., Young, S. M. M., Arvidson, R. E., Hecht, M. H., Hoffman, J., Niles, P. B., Hamara, D. K., Quinn, R. C., Smith, P. H., Sutter, B., Catling, D. C. & Morris, R. V. (2009) Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site. *Science*, 325, 61-64.
- Brack, A. (1996) Why exobiology on Mars? *Planetary and Space Science*, 44, 1435-1440.
- Brinton, K. L. F., Engrand, C. C., Glavin, D. P., Bada, J. L. & Maurette, M. (1998) A Search for Extraterrestrial Amino Acids in Carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 413-424.
- Brocks, J. J., Buick, R., Logan, G. A. & 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. doi:10.1016/S0016-7037(03)00208-4.
- Brocks, J. J., Buick, R., Summons, R. E. & 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. & Summons, R. E. (1999) Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science*, 285, 1033-1036.
- Bujdák, J., Faybíkóvá, K., Eder, A., Yongyai, Y. & Rode, B. M. (1995) Peptide chain elongation: A possible role of montmorillonite in prebiotic synthesis of protein precursors. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 25, 431-441.
- Carr, M. H. & Head Iii, J. W. (2010) Geologic history of Mars. *Earth and Planetary Science Letters Mars Express after 6 Years in Orbit: Mars Geology from Three-Dimensional Mapping by the High Resolution Stereo Camera (HRSC) Experiment*, 294, 185-203.
- Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P. & Murchie, S. (2010) Detection of Hydrated Silicates in Crustal Outcrops in the Northern Plains of Mars. *Science*, 328, 1682-1686.
- Catling, D. C. (2006) Comment on "A Hydrogen-Rich Early Earth Atmosphere". *Science*, 311, 38.

- Catling, D. C. & Claire, M. W. (2005) How Earth's atmosphere evolved to an oxic state: A status report. *Earth and Planetary Science Letters*, 237, 1-20.
- Catling, D. C. & Moore, J. M. (2003) The nature of coarse-grained crystalline hematite and its implications for the early environment of Mars. *Icarus*, 165, 277-300.
- Cavosie, A. J., Valley, J. W., Wilde, S. A. & E.I.M.F (2005) Magmatic $\delta^{18}\text{O}$ in 4400-3900 Ma detrital zircons: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean. *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 663-681.
- Chambers, J. E. (2004) Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 223, 241-252.
- Chapman, C. R., Cohen, B. A. & 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., Malin, M., Morris, D., Bandfield, J., Lane, M. & Edgett, K. (2000a) The Distribution of Crystalline Hematite on Mars from the Thermal Emission Spectrometer: Evidence for Liquid Water. *Annual Lunar and Planetary Science Conference*, 31.
- 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., Morris, R. V., Pearl, J. C., Pearson, R., Roush, T. L., Ruff, S. W. & Smith, M. D. (2000b) 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., Bandfield, J. L., Hamilton, V. E., Ruff, S. W., Kieffer, H. H., Titus, T. N., Malin, M. C., Morris, R. V., Lane, M. D., Clark, R. L., Jakosky, B. M., Mellon, M. T., Pearl, J. C., Conrath, B. J., Smith, M. D., Clancy, R. T., Kuzmin, R. O., Roush, T., Mehall, G. L., Gorelick, N., Bender, K., Murray, K., Dason, S., Greene, E., Silverman, S. & Greenfield, M. (2001a) Mars Global Surveyor Thermal Emission Spectrometer experiment: Investigation description and surface science results. *J. Geophys. Res.*, 106, 23823-23871.
- Christensen, P. R., Morris, R. V., Lane, M. D., Bandfield, J. L. & Malin, M. C. (2001b) Global mapping of Martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early Mars. *Journal of Geophysical Research*, 106, 23873-23886.
- Chyba, C. & 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. (2005) Rethinking Earth's Early Atmosphere. *Science*, 308, 962-963.
- Clemett, S. J., Chillier, X. D. F., Gillette, S., Zare, R. N., Maurette, M., Engrand, C. & Kurat, G. (1998) Observation of Indigenous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in "Giant" carbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 425-448.
- Connerney, J. E. P., Acuna, M. H., Ness, N. F., Kletetschka, G., Mitchell, D. L., Lin, R. P. & Reme, H. (2005) From the Cover: Tectonic implications of Mars crustal magnetism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 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. & Cloutier, P. A. (1999) Magnetic Lineations in the Ancient Crust of Mars. *Science*, 284, 794-798.
- Cottin, H., Gazeau, M. C. & Raulin, F. (1999) Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science*, 47, 1141-1162.
- Cottin, H., Moore, M. H. & Benilan, Y. (2003) Photodestruction of Relevant Interstellar Molecules in Ice Mixtures. *The Astrophysical Journal*, 590, 874.
- Dalrymple, G. B. & Ryder, G. (1996) Argon-40/argon-39 age spectra of Apollo 17 highlands breccia samples by laser step heating and the age of the Serenitatis basin. *J. Geophys. Res.*, 101, 26069-26084.
- Danger, G., De Marcellus, P., Djouadi, Z., Bossa, J. B., Chiavassa, T. & D'hendecourt, L. (2009) VUV Irradiation of Interstellar Ice Analogs: A Potential Source for Prebiotic Molecules in Planetary Systems. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 39, 231-232.
- Dauphas, N., Robert, F. & Marty, B. (2000) The Late Asteroidal and Cometary Bombardment of Earth as Recorded in Water Deuterium to Protium Ratio. *Icarus*, 148, 508-512.
- Deamer, D. W. & Barchfeld, G. L. (1982) Encapsulation of macromolecules by lipid vesicles under simulated prebiotic conditions. *Journal of Molecular Evolution*, 18, 203-206.
- Dehant, V., Lammer, H., Kulikov, Y., Grießmeier, J. M., Breuer, D., Verhoeven, O., Karatekin, Ö., Van Hoolst, T., Korablev, O. & Lagnonné, P. (2007) Planetary Magnetic Dynamo Effect on Atmospheric Protection of Early Earth and Mars. *Space Science Reviews*, 129, 279-300.

- Derenne, S., Robert, F., Skrzypczak-Bonduelle, A., Gourier, D., Binet, L. & Rouzaud, J.-N. (2008) Molecular evidence for life in the 3.5 billion year old Warrawoona chert. *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 476-480.
- Dohm, J. M., Anderson, R. C., Barlow, N. G., Miyamoto, H., Davies, A. G., Jeffrey Taylor, G., Baker, V. R., Boynton, W. V., Keller, J., Kerry, K., Janes, D., Fairén, A. G., Schulze-Makuch, D., Glamoclija, M., Marinangeli, L., Ori, G. G., Strom, R. G., Williams, J.-P., Ferris, J. C., Rodríguez, J. A. P., De Pablo, M. A. & Karunatillake, S. (2008) Recent geological and hydrological activity on Mars: The Tharsis/Elysium corridor. *Planetary and Space Science*, 56, 985-1013.
- Eglinton, G., Scott, P. M., Belsky, T., Burlingame, A. L. & Calvin, M. (1964) Hydrocarbons of Biological Origin from a One-Billion-Year-Old Sediment. *Science*, 145, 263-264.
- Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., Murchie, S. L., Poulet, F., Bishop, J. L., Brown, A. J., Calvin, W. M., Clark, R. N., Marais, D. J. D., Milliken, R. E., Roach, L. H., Roush, T. L., Swayze, G. A. & Wray, J. J. (2008) Orbital Identification of Carbonate-Bearing Rocks on Mars. *Science*, 322, 1828-1832.
- Eigenbrode, J. (2008) Fossil Lipids for Life-Detection: A Case Study from the Early Earth Record. *Space Science Reviews*, 135, 161-185.
- Elsila, J. E., Dworkin, J. P., Bernstein, M. P., Martin, M. P. & Sandford, S. A. (2007) Mechanisms of amino acid formation in interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 911.
- Engrand, C., Michel-Levy, M. C., Jouret, C., Kurat, G., Maurette, M. & Perreau, M. (1994) Are the most C-rich antarctic micrometeorites exotic? *Meteoritics*, 29, 464.
- Flynn, G. J. (1996) The delivery of organic matter from asteroids and comets to the early surface of Mars. *Earth, Moon, and Planets*, 71, 469-474.
- Flynn, G. J., Keller, L. P., Jacobsen, C. & Wirick, S. (2004) An assessment of the amount and types of organic matter contributed to the Earth by interplanetary dust. *Advances in Space Research*, 33, 57-66.
- Forget, F. & Pierrehumbert, R. T. (1997) Warming Early Mars with Carbon Dioxide Clouds That Scatter Infrared Radiation. *Science*, 278, 1273-1276.
- Gendrin, A., Mangold, N., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gondet, B., Poulet, F., Bonello, G., Quantin, C., Mustard, J., Arvidson, R. & Lemouelic, S. (2005) Sulfates in Martian Layered Terrains: The OMEGA/Mars Express View. *Science*, 307, 1587-1591.

- Gilliland, R. L. (1989) Solar evolution. *Global and Planetary Change*, 1, 35-55.
- Glavin, D. P., Matrajt, G. & Bada, J. L. (2004) Re-examination of amino acids in Antarctic micrometeorites. *Advances in Space Research*, 33, 106-113.
- Glikson, A. (2006) Comment on "Zircon Thermometer Reveals Minimum Melting Conditions on Earliest Earth" I. *Science*, 311, 779a-.
- Glotch, T. D. & Rogers, A. D. (2007) Evidence for aqueous deposition of hematite- and sulfate-rich light-toned layered deposits in Aureum and Iani Chaos, Mars. *J. Geophys. Res.*, 112, E06001.
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K. & Morbidelli, A. (2005) Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435, 466-469.
- Gough, D. O. (1981) Solar interior structure and luminosity variations. *Solar Physics*, 74, 21-34.
- Haberle, R. M., Tyler, D., McKay, C. P. & Davis, W. L. (1994) A Model for the Evolution of CO₂ on Mars. *Icarus*, 109, 102-120.
- Halliday, A. N. (2004) Mixing, volatile loss and compositional change during impact-driven accretion of the Earth. *Nature*, 427, 505-509.
- Harrison, T. M. & Schmitt, A. K. (2007) High sensitivity mapping of Ti distributions in Hadean zircons. *Earth and Planetary Science Letters*, 261, 9-19.
- Hart, M. H. (1979) Habitable zones about main sequence stars. *Icarus*, 37, 351-357.
- Hayes, J. M. (1967) Organic constituents of meteorites--a review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 1395-1440.
- Heinrich, M. N., Khare, B. N. & McKay, C. P. (2007) Prebiotic organic synthesis in early Earth and Mars atmospheres: Laboratory experiments with quantitative determination of products formed in a cold plasma flow reactor. *Icarus*, 191, 765-778.
- Hennet, R. J. C., Holm, N. G. & Engel, M. H. (1992) Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: A perpetual phenomenon? *Naturwissenschaften*, 79, 361-365.
- Holm, N. G. & Charlou, J. L. (2001) Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 191, 1-8.

- Horneck, G. (2006) Bacterial Spores Survive Simulated Meteorite Impact. *Biological Processes Associated with Impact Events*. Springer Berlin Heidelberg.
- Huang, Y., Wang, Y., Alexandre, M. R., Lee, T., Rose-Petruck, C., Fuller, M. & Pizzarello, S. (2005) Molecular and compound-specific isotopic characterization of monocarboxylic acids in carbonaceous meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1073-1084.
- Kasting, J. F., Whitmire, D. P. & Reynolds, R. T. (1993) Habitable Zones around Main Sequence Stars. *Icarus*, 101, 108-128.
- Kerr, R. A. (2008) Water Everywhere on Early Mars But Only for a Geologic Moment? *Science*, 321, 484-485.
- Koeberl, C. (2006) Impact Processes on the Early Earth. *ELEMENTS*, 2, 211-216.
- Konn, C., Charlou, J. L., Donval, J. P., Holm, N. G., Dehairs, F. & Bouillon, S. (2009) Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chemical Geology*, 258, 299-314.
- Kulikov, Y., Lammer, H., Lichtenegger, H., Penz, T., Breuer, D., Spohn, T., Lundin, R. & Biernat, H. (2007) A Comparative Study of the Influence of the Active Young Sun on the Early Atmospheres of Earth, Venus, and Mars. *Space Science Reviews*, 129, 207-243.
- Lammer, H., Bredehöft, J., Coustenis, A., Khodachenko, M., Kaltenecker, L., Grasset, O., Prieur, D., Raulin, F., Ehrenfreund, P., Yamauchi, M., Wahlund, J.-E., Grießmeier, J.-M., Stangl, G., Cockell, C., Kulikov, Y., Grenfell, J. & Rauer, H. (2009) What makes a planet habitable? *Astronomy and Astrophysics Review*, 17, 181-249.
- Landsberg, H. E. (1953) The origin of the Atmosphere. *Scientific American*, 189, 82-86.
- Langevin, Y., Poulet, F., Bibring, J.-P. & Gondet, B. (2005) Sulfates in the North Polar Region of Mars Detected by OMEGA/Mars Express. *Science*, 307, 1584-1586.
- Levine, J. S., Augustsson, T. R. & Natarajan, M. (1982) The prebiological paleoatmosphere: Stability and composition. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 12, 245-259.
- Mangold, N., Gendrin, A., Gondet, B., Lemouelic, S., Quantin, C., Ansan, V., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Masson, P. & Neukum, G. (2008) Spectral and geological study of the sulfate-rich region of West Candor Chasma, Mars. *Icarus*, 194, 519-543.

- Martins, Z., Botta, O., Fogel, M. L., Sephton, M. A., Glavin, D. P., Watson, J. S., Dworkin, J. P., Schwartz, A. W. & Ehrenfreund, P. (2008) Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, 270, 130-136.
- Martins, Z., Watson, J. S., Sephton, M. A., Botta, O., Ehrenfreund, P. & Gilmour, I. (2006) Free dicarboxylic and aromatic acids in the carbonaceous chondrites Murchison and Orgueil. *Meteoritics and Planetary Science*, 41, 1073-1080.
- Maurette, M. (1998) Carbonaceous Micrometeorites and the Origin of Life. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 28, 385-412.
- Maurette, M., Duprat, J., Engrand, C., Gounelle, M., Kurat, G., Matrajt, G. & Toppani, A. (2000) Accretion of neon, organics, CO₂, nitrogen and water from large interplanetary dust particles on the early Earth. *Planetary and Space Science*, 48, 1117-1137.
- Meierhenrich, U. J., Muñoz Caro, G. M., Bredehöft, J. H., Jessberger, E. K. & Thiemann, W. H.-P. (2004) Identification of diamino acids in the Murchison meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101, 9182-9186.
- Michel, P. & Morbidelli, A. (2007) Review of the population of impactors and the impact cratering rate in the inner solar system. *Meteoritics & Planetary Science*, 42, 1861-1869.
- Miller, S. L. (1953) A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*, 117, 528-529.
- Miller, S. L. (1957) The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges. *Biochimica et Biophysica Acta*, 23, 480-489.
- Mischna, M. A., Kasting, J. F., Pavlov, A. & Freedman, R. (2000) Influence of Carbon Dioxide Clouds on Early Martian Climate. *Icarus*, 145, 546-554.
- Mojzsis, S., Arrhenius, G., Mckeegan, K., Harrison, T., Nutman, A. & Friend, C. (1996) Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature*, 384, 55-59.
- Mojzsis, S. J., Harrison, T. M. & Pidgeon, R. T. (2001) Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300[thinsp]Myr ago. *Nature*, 409, 178-181.
- Morbidelli, A., Chambers, J., Lunine, J. I., Petit, J. M., Robert, F., Valsecchi, G. B. & Cyr, K. E. (2000) Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteoritics & Planetary Science*, 35, 1309-1320.

- Nisbet, E. G. & Sleep, N. H. (2001) The habitat and nature of early life. *Nature*, 409, 1083-1091.
- Nutman, A. P. (2006) Comment on "Zircon Thermometer Reveals Minimum Melting Conditions on Earliest Earth" II. *Science*, 311, 779b-.
- Ogasawara, H., Yoshida, A., Imai, E.-I., Honda, H., Hatori, K. & Matsuno, K. (2000) Synthesizing Oligomers from Monomeric Nucleotides in Simulated Hydrothermal Environments. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 30, 519-526.
- Pascal, R., Boiteau, L., Forterre, P., Gargaud, M., Lazcano, A., Lopez-Garcia, P. N., Maurel, M.-C., Moreira, D., Pereto, J., Prieur, D. & Reisse, J. (2006) Prebiotic Chemistry - Biochemistry - Emergence of Life (4.4-2 Ga). *Earth, Moon, and Planets*, 98, 153-203.
- Pflug, H. D. & Jaeschke-Boyer, H. (1979) Combined structural and chemical analysis of 3,800-Myr-old microfossils. *Nature*, 280, 483-486.
- Phillips, R. J., Zuber, M. T., Solomon, S. C., Golombek, M. P., Jakosky, B. M., Banerdt, W. B., Smith, D. E., Williams, R. M. E., Hynek, B. M., Aharonson, O. & Hauck II, S. A. (2001) Ancient Geodynamics and Global-Scale Hydrology on Mars. *Science*, 291, 2587-2591.
- Pierazzo, E. & Chyba, C. F. (2006) Impact Delivery of Prebiotic Organic Matter to Planetary Surfaces. *Comets and the Origin and Evolution of Life*.
- Poch, O., Coll, P., Buch, A., Ramírez, S. I. & Raulin, F. (2011) Production yields of organics of astrobiological interest from H₂O-NH₃ hydrolysis of Titan's tholins. *Planetary and Space Science*, In Press, Accepted Manuscript.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J. F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R. E., Gondet, B. & Gomez, C. (2005) Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, 438, 623-627.
- Powner, M. W., Gerland, B. & Sutherland, J. D. (2009) Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions. *Nature*, 459, 239-242.
- Quirico, E., Borg, J., Raynal, P.-I., Montagnac, G. & D'hendecourt, L. (2005) A micro-Raman survey of 10 IDPs and 6 carbonaceous chondrites. *Planetary and Space Science*, 53, 1443-1448.
- Ramirez, S., Coll, P., Buch, A., Brassé, C., O., P. & F., R. (2010) The fate of aerosols on the surface of Titan. *Faraday Discussions*, 147, 419-427.

- Rasmussen, B., Fletcher, I. R., Brocks, J. J. & Kilburn, M. R. (2008) Reassessing the first appearance of eukaryotes and cyanobacteria. *Nature*, 455, 1101-1104.
- Rogers, L. A., Hill, K. A. & Hawkes, R. L. (2005) Mass loss due to sputtering and thermal processes in meteoroid ablation. *Planetary and Space Science*, 53, 1341-1354.
- Rosing, M. T. (1999) ¹³C-Depleted Carbon Microparticles in >3700-Ma Sea-Floor Sedimentary Rocks from West Greenland. *Science*, 283, 674-676.
- Russell, M. J. & Arndt, N. T. (2005) Geodynamic and metabolic cycles in the Hadean. *Biogeosciences*, 2, 97-111.
- Schmitt-Kopplina, P., Gabelicab, Z., Gougeonc, R. D., Feketea, A., Kanawatia, B., Harira, M., Gebefuegia, I., Eckeld, G. & Hertkorna, N. (2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *PNAS*, 107, 2763-2768.
- Schopf, J. W., Kudryavtsev, A. B., Agresti, D. G., Wdowiak, T. J. & Czaja, A. D. (2002) Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils. *Nature*, 416, 73-76.
- Sephton, M. A., Love, G. D., Meredith, W., Snape, C. E., Sun, C.-G. & Watson, J. S. (2005) Hydropyrolysis: A new technique for the analysis of macromolecular material in meteorites. *Planetary and Space Science*, 53, 1280-1286.
- Shaw, G. H. (2008) Earth's atmosphere - Hadean to early Proterozoic. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 68, 235-264.
- Shoemaker, E. M. (1998) Impact cratering through geologic time. *Journal of the Royal Astronomical Society of Canada*, 92, 297-309.
- Simoneit, B. R. T. (2004) Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview. *Advances in Space Research*, 33, 88-94.
- Strom, R. G., Malhotra, R., Ito, T., Yoshida, F. & Kring, D. A. (2005) The Origin of Planetary Impactors in the Inner Solar System. *Science*, 309, 1847-1850.
- Summons, R., Albrecht, P., Mcdonald, G. & Moldowan, J. (2008) Molecular Biosignatures. *Space Science Reviews*.
- Summons, R. E., Jahnke, L. L., Hope, J. M. & Logan, G. A. (1999) 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 400, 554-557.

- Tarduno, J. A., Cottrell, R. D., Watkeys, M. K. & Bauch, D. (2007) Geomagnetic field strength 3.2 billion years ago recorded by single silicate crystals. *Nature*, 446, 657-660.
- Tian, F., Toon, O. B. & Pavlov, A. A. (2006) Response to Comment on "A Hydrogen-Rich Early Earth Atmosphere". *Science*, 311, 38.
- Tian, F., Toon, O. B., Pavlov, A. A. & De Sterck, H. (2005) A Hydrogen-Rich Early Earth Atmosphere. *Science*, 308, 1014-1017.
- Tsiganis, K., Gomes, R., Morbidelli, A. & Levison, H. F. (2005) Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System. *Nature*, 435, 459-461.
- Tsukahara, H., Imai, E.-I., Honda, H., Hatori, K. & Matsuno, K. (2002) Prebiotic Oligomerization on or Inside Lipid Vesicles in Hydrothermal Environments. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 32, 13-21.
- Van Zuilen, M. A., Lepland, A. & Arrhenius, G. (2002) Reassessing the evidence for the earliest traces of life. *Nature*, 418, 627-630.
- Watson, E. B. & Harrison, T. M. (2005) Zircon Thermometer Reveals Minimum Melting Conditions on Earliest Earth. *Science*, 308, 841-844.
- Watson, E. B. & Harrison, T. M. (2006) Response to Comments on "Zircon Thermometer Reveals Minimum Melting Conditions on Earliest Earth". *Science*, 311, 779c-.
- Westall, F. (2005) Early Life on Earth and Analogies to Mars. IN TOKANO, T. (Ed.) *Water on Mars and Life*. Springer Berlin / Heidelberg.
- Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H. & Graham, C. M. (2001) Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4[Gyr] ago. *Nature*, 409, 175-178.
- Yamazaki-Nishida, S., Cervera-March, S., Nagano, K. J., Anderson, M. A. & Hori, K. (1995) An Experimental and Theoretical Study of the Reaction Mechanism of the Photoassisted Catalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 15814-15821.
- Yanagawa, H. & Kobayashi, K. (1992) An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 22, 147-159.

CHAPITRE II : RESUME

Depuis la formation de la Terre et Mars, les deux planètes ont beaucoup évolué. En effet la surface de la Terre a été considérablement remodelée et transformée par la présence de vie. La planète Mars apparait dorénavant beaucoup moins hospitalière que ne semble le présager les données caractéristiques des premières centaines de millions d'années de la planète. Les questions principales soulevées par les observations contemporaines de Mars sont donc : pourquoi la planète est devenue froide et aride? et la matière organique a-t-elle résisté à ces changements environnementaux ?

Ce chapitre décrit les conditions environnementales martiennes actuelles et montre qu'elles sont aujourd'hui susceptibles de dégrader la matière organique potentiellement présente à sa surface. En effet, trois acteurs majeurs dans l'évolution de la matière organique ont été mis en évidence dans l'environnement actuel de Mars :

- les particules énergétiques solaires ou cosmiques
- le rayonnement ultraviolet
- des oxydants dans l'atmosphère ou dans le sol de Mars

L'évolution au cours des temps géologiques des flux de particules énergétiques et des photons ultraviolet est estimée, ce qui permet d'appréhender l'impact de ces processus sur la matière organique depuis l'époque primitive de Mars. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques permettent d'évaluer l'impact des particules énergétiques et des photons ultraviolet sur la matière organique. Au contraire, les processus de formation des principaux oxydants potentiellement présents dans l'environnement martien sont mal connus et impliqueraient des interactions avec les minéraux environnants, l'eau et le rayonnement UV. Très peu d'études ont été initiées pour étudier l'évolution de la matière organique soumise à des oxydants dans des conditions environnementales martiennes. Ainsi, ce chapitre met en évidence le manque de données expérimentales permettant de comprendre l'évolution de la matière organique soumise à des processus d'oxydation dans des conditions environnementales martiennes.

La connaissance de l'évolution de la matière organique à la surface de Mars est pourtant indispensable pour préparer les futures missions d'exploration : i) en déterminant quelles sont les cibles organiques préférentiellement présentes dans l'environnement actuel et ii) interpréter les résultats de ces missions.

CHAPTER II: ABSTRACT

Since the formation of Earth and Mars, both planets have evolved a lot. In fact, the Earth's surface has been significantly remodeled and marked by the presence of life. Mars now appears far less hospitable than seems to point the data characteristic of the first few hundred million years of the planet. Thus the main issues raised by contemporary observations of Mars are: why the planet became cold and dry ? and did organic matter resisted to these environmental changes ?

This chapter describes the current martian environmental conditions and shows that they are now capable of degrading organic matter potentially present on the surface. Indeed, three major processes that may lead to the evolution of organic matter have been highlighted in the current environment of Mars:

- solar or cosmic energetic particles
- ultraviolet radiation
- oxidants produced in the atmosphere or in the soil

The evolution over geological time of the flux of energetic particles and ultraviolet photons has been estimated, which allow to understand the impact of these processes on organic matter from the early period of Mars. Several experimental and theoretical studies assessed the impact of energetic particles and ultraviolet photons on organic matter. In contrast, the formation processes of the main oxidants potentially present in the martian environment are poorly understood and would involve synergy between minerals, water and UV radiation. Very few studies have been initiated to investigate the evolution of the organic matter submitted to oxidative environmental conditions of Mars. Thus, this chapter highlights the lack of experimental data for understanding the evolution of the organic material to oxidation processes in martian environmental conditions.

Knowledge of the evolution of organic matter on the surface of Mars is essential to prepare the future exploration missions, in fact it would indicate which organic targets are potentially resistant to the current environmental conditions and could be detected.

CHAPITRE II : EVOLUTION DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES DE LA SURFACE DE MARS ET DEVENIR DES ESPECES ORGANIQUES

Les conditions environnementales à la surface de la planète Mars ont subi de profondes évolutions depuis 4,5 milliard d'années. Durant les premières centaines de millions d'années de la planète Mars, les conditions environnementales étaient vraisemblablement propices à la synthèse prébiotique de molécules organiques tandis qu'aujourd'hui ces conditions semblent être davantage favorables à la dégradation des éventuels composés organiques présents à la surface de la planète.

II.1- EVOLUTION DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES A LA SURFACE DE MARS

Cette partie décrit l'évolution de la planète Mars depuis sa formation et plus particulièrement de son atmosphère (composition et densité) et la présence d'eau (abondance et état physique). Cet état des lieux permet de présager des conséquences que ces évolutions peuvent avoir sur la matière organique.

II.1.A- L'ATMOSPHERE

L'atmosphère actuelle de Mars est principalement constituée de CO₂ et contient quelques pourcents de N₂ et d'Ar, et enfin moins de 1% d'H₂O, de CO et d'O₂ (Tableau II-1). La pression de surface est très faible, elle est en moyenne égale à 6 mbar ce qui est très inférieur à la pression moyenne à la surface de la Terre (1013 mbar). Cependant, des études indiquent que la planète Mars aurait perdu 50 à 90% de son atmosphère apparue durant le Noachien (Brain and Jakosky, 1998). En effet des simulations numériques suggèrent que la pression à la surface de Mars était d'environ 1 bar il y a 3,5 milliards d'années, à la fin du bombardement intense qu'a connu la planète (Haberle *et al.*, 1994). Une grande partie de l'atmosphère de Mars a donc du être perdue entre le début du Noachien et aujourd'hui.

Espèce(s) gazeuse(s)	Abondance moyenne
CO ₂	95,32 %
N ₂	2,7 %
⁴⁰ Ar	1,6 %
O ₂	0,13 %
CO	0,07 %
H ₂ O	10 à 1000 ppm
³⁶⁺³⁸ Ar	5,3 ppm
Ne	2,5 ppm
Kr	0,3 ppm
Xe	0,08 ppm
O ₃	0,04 – 0,2 ppm

Tableau II-1 : Composition actuelle de l'atmosphère de Mars (Owen, 1992).

Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer la faible pression régnant à la surface de Mars. L'atmosphère a pu notamment être enrichie via plusieurs processus comme la capture gravitationnelle de gaz ou le dégazage d'objets impactant. Mais manifestement ces processus ont été moins efficaces que les processus conduisant à la perte de l'atmosphère. Les causes de la perte d'une atmosphère planétaire sont nombreuses : nous pouvons citer à titre d'exemples la séquestration de gaz sous forme liquide ou solide à la surface de la planète (carbonates, glace d'eau, ...), l'éjection de l'atmosphère lors d'impacts météoritiques ou cométaires, ou encore l'échappement gravitationnel de gaz de l'atmosphère (Brain and Jakosky, 1998, Catling, 1999, Lammer *et al.*, 2005, Pepin, 2006, Barabash *et al.*, 2007, Gillmann *et al.*, 2009). La perte du champ magnétique aurait ainsi favorisé la perte de l'atmosphère par échappement induit par le vent solaire et par échappement photochimique (Jakosky *et al.*, 1994, Hutchins and Jakosky, 1996, Chassefière and Leblanc, 2004, Chassefière *et al.*, 2007). L'analyse des rapports isotopiques du carbone, de l'azote et de l'argon présents dans l'atmosphère suggère un enrichissement en isotopes lourds ce qui témoigne d'une perte de l'atmosphère par échappement.

Jusque dans les années 1990, la théorie de la perte de l'atmosphère par érosion était privilégiée puisqu'aucune présence indiscutable de carbonates à la surface de Mars n'avait été mise en évidence (Pollack *et al.*, 1990). Mais durant cette dernière décennie, de nombreuses détections de carbonates dans les poussières martiennes ou à sa surface ont été rapportées, notamment grâce à des mesures par spectroscopie infrarouge (Pollack *et al.*, 1990, Bandfield *et al.*, 2003, Christensen *et al.*, 2004a, Ehlmann *et al.*, 2008, Palomba *et al.*, 2009). De plus, du carbonate de calcium a été détecté par l'instrument TEGA (Thermal and Evolved-Gas Analyser) à bord du lander Phoenix

(Boynton *et al.*, 2009). La concentration en carbonate de calcium sur le site d'atterrissage de la mission a été estimée entre 3 et 5 % en masse.

La détection récente de carbonates suggère qu'une partie de l'atmosphère de Mars a pu être stockée sous cette forme, toutefois l'abondance relativement faible de ces carbonates indique que la perte de l'atmosphère de Mars ne peut pas être due qu'à ce seul processus. En effet, les processus de formation des carbonates et des sulfates sont similaires, mais on retrouve plus de sulfates que de carbonates alors que la concentration atmosphérique en CO₂ devait être supérieure à la concentration en SO₂. La précipitation de sulfates nécessite des conditions acides, ainsi lorsque les sulfates ont été formés les conditions environnementales n'étaient donc pas favorables au stockage du CO₂ sous forme de carbonates (formation dans des conditions alcalines) (Bullock and Moore, 2007). Les carbonates auraient alors été formés avant les sulfates, dans des conditions plus alcalines.

Les causes de la perte de l'atmosphère de Mars sont actuellement très débattues. Il y a quelques années il a été proposé que la perte de l'atmosphère martienne aurait suivi deux tendances successives (Jakosky and Phillips, 2001, Chassefière *et al.*, 2007) (Figure II-1) :

- entre 4,5 et 3,7 milliards d'années : perte massive de l'atmosphère principalement en N₂ et en CO₂ causée par des impacts d'objets de diamètres importants et des processus hydrodynamiques (expansion et perte de l'atmosphère sous l'effet du rayonnement UV extrême et du vent solaire)
- entre 3,7 milliards d'années et aujourd'hui, l'atmosphère se serait lentement érodée (perte de CO₂, N₂ et Ar gazeux), processus de pulvérisation initié par des ions et suivi par une recombinaison dissociative. Ces mécanismes seraient de surcroît favorisés par la perte du champ magnétique qui aurait eu lieu il y a environ 4 milliards d'années suite à l'arrêt de la dynamo de Mars (Acuna *et al.*, 1999).

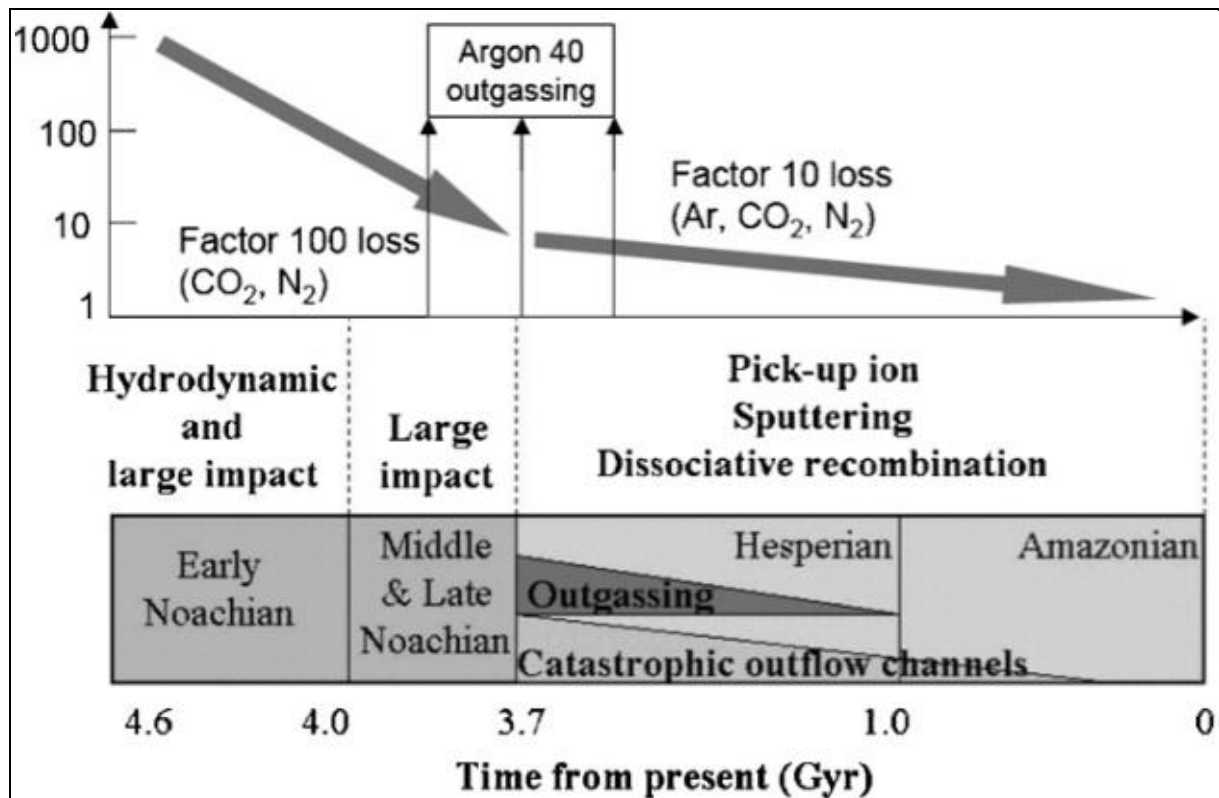


Figure II-1 : Scénario proposé pour expliquer la perte de l'atmosphère de Mars depuis sa formation (Chassefière *et al.*, 2007).

Récemment la mesure de l'échappement d'ions de l'atmosphère de Mars par l'instrument ASPERA (Analyser of Space Plasmas & Energetic Atoms) à bord de la sonde Mars Express a permis de mettre en évidence que les modèles surestimaient de façon très significative l'échappement de carbone (Lundin *et al.*, 2009, Chassefière and Leblanc, 2011). Cette observation a très fortement relancé l'hypothèse de la séquestration du carbone sous forme de carbonates en profondeur du sol martien.

La diminution significative de la quantité de CO₂ dans l'atmosphère de Marsa probablement causé un abaissement de la température moyenne de la surface de la planète à cause de la diminution de l'effet de serre. Dans ces conditions de faibles températures, l'eau liquide n'étaient plus stable et a donc pu connaître deux évolutions : le stockage sous forme solide dans le sol martien et la perte par échappement atmosphérique.

II.1.B- L'EAU

L'eau est actuellement toujours présente à la surface de Mars, mais à l'état solide en équilibre avec de la vapeur d'eau (en moyenne 10⁻³ mbar avec une grande variabilité en fonction de

la latitude, de la saison, ...). En effet les conditions de température et de pression ne permettent pas la stabilité de l'eau à l'état liquide à la surface de la planète ($T_{\text{moy}} = -53^{\circ}\text{C}$ et $P_{\text{moy}} = 6 \text{ mbar}$) (Figure II-2).

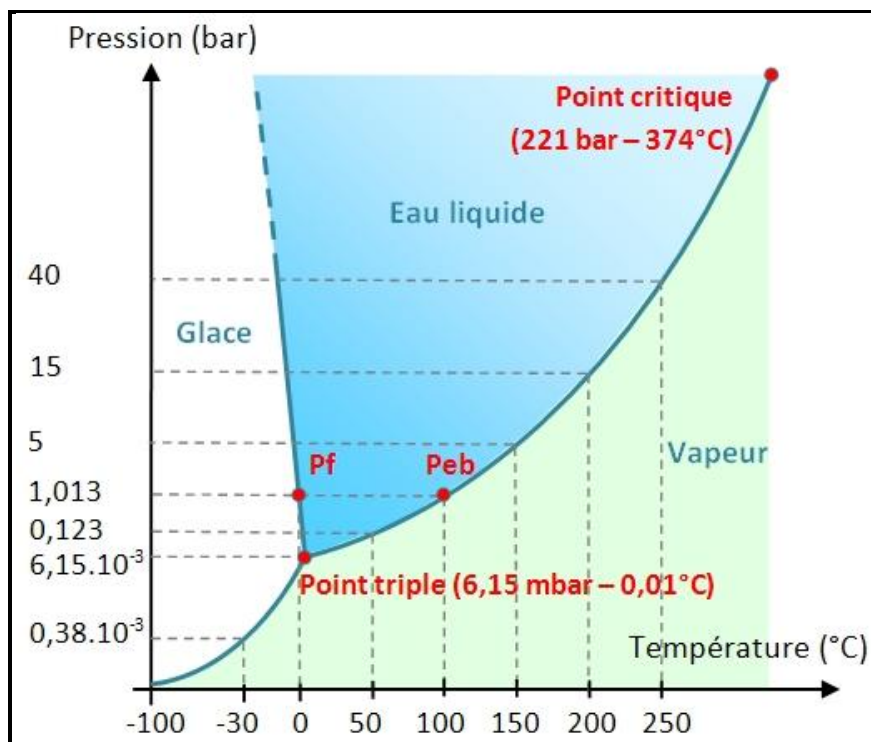


Figure II-2 : Diagramme de phase de l'eau. Source : <http://aces.inrp.fr>.

On retrouve une grande quantité de glace d'eau dans les calottes polaires, plus particulièrement au pôle nord (Langevin *et al.*, 2005). Ce n'est que récemment que la présence permanente de glace d'eau dans la calotte du pôle sud a été démontrée grâce aux instruments THEMIS (THERmal EMISSION Imaging System) à bord de la mission Mars Odyssey et OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité) à bord de la mission Mars Express (Titus *et al.*, 2003, Bibring *et al.*, 2004). Grâce aux mesures effectuées par les instruments OMEGA et CRISM (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) à bord de la mission Mars Reconnaissance Orbiter (MRO), la présence de dépôts surfaciques de glace d'eau a pu être mise en évidence pour des latitudes moyennes comprises entre 45°S et 50°N et 30°S et 30°N (Figure II-3) (Carrozzo *et al.*, 2009, Vincendon *et al.*, 2010). De plus, la présence de glace d'eau en sous-surface dans les régions de faibles latitudes a également été mise en évidence ces dernières années grâce à l'instrument OMEGA et à l'instrument SHARAD (SHAlloW RADar) à bord de la mission MRO (Milliken *et al.*, 2007, Holt *et al.*, 2008, Plaut *et al.*, 2009). Les régions équatoriales contiendraient entre 2 et 5 % en masse de glace d'eau, cette concentration augmenterait progressivement et serait supérieure à 5-15 % en masse pour les régions de latitude supérieure à 45°N (Milliken *et al.*, 2007). La présence de

glace dans la sous-surface de régions de faibles latitudes semble être due à une condensation d'importante quantité de vapeur d'eau lors d'un événement récent durant lequel la planète Mars aurait eu une obliquité très supérieure à l'obliquité actuelle (Shean, 2010).

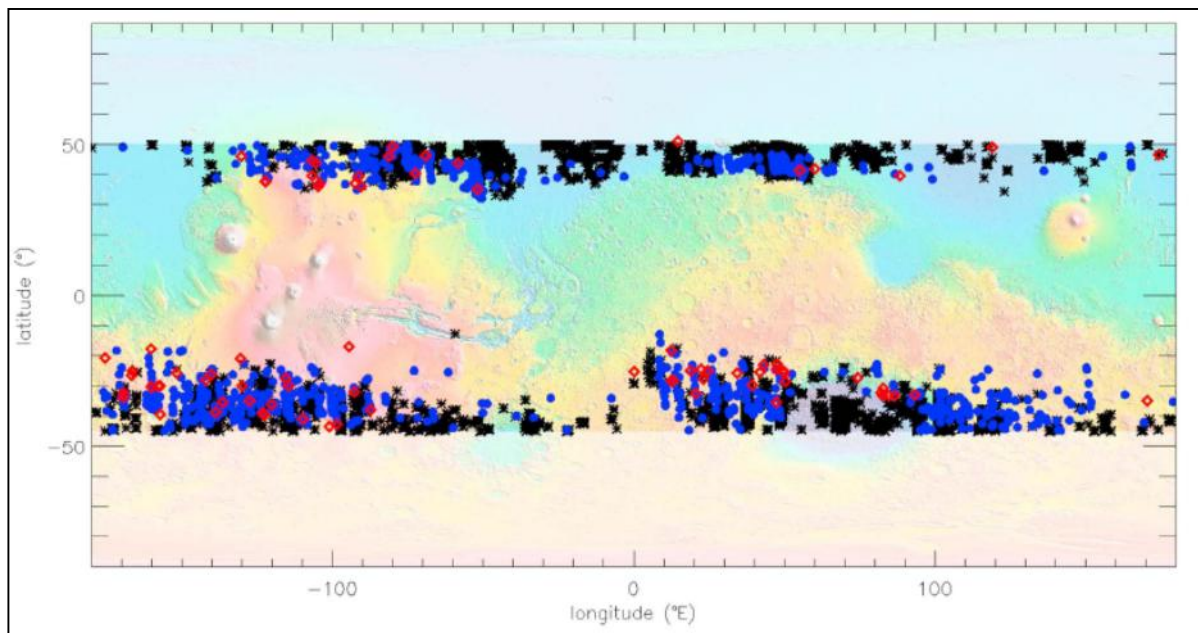


Figure II-3 : Observations de dépôts de glace à la surface de Mars entre les latitudes 45°S et 50°N. Les mesures OMEGA sont représentées par les étoiles noires, les mesures CRISM à basse résolution sont représentées par les points bleus et les mesures CRISM à haute résolution sont représentées par les losanges rouges (Vincendon *et al.*, 2010).

Des études théoriques (Sizemore and Mellon, 2006) et observationnelles (Bandfield, 2007) ont également montré la variabilité de l'épaisseur et de la profondeur de cette couche de glace en sous-surface en fonction de l'hétérogénéité du sol de Mars. Récemment la mission Phoenix a permis de confirmer la présence de glace d'eau dans le pergélisol martien des régions polaires et a mis en évidence la condensation de vapeur d'eau pendant la nuit (Smith *et al.*, 2009). De plus les concentrations élevées en sels mesurées dans le sol du site d'atterrissage de Phoenix suggèrent l'existence probable de faibles quantités d'eau liquide autour des particules de sol (Hecht *et al.*, 2009, Rennó *et al.*, 2009). Cette faible quantité d'eau liquide pourrait être suffisante pour qu'une activité biologique soit maintenue dans le sol (Stoker *et al.*, 2010).

II.1.C- EVOLUTION DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES A LA SURFACE DE MARS : CONSEQUENCE SUR LE BILAN DES ESPECES ORGANIQUES ?

Les conditions environnementales décrites précédemment sont bien moins favorables à toute activité prébiotique ou biologique à la surface de Mars. En effet, la perte de l'atmosphère et du champ magnétique ont provoqué une chute de la température moyenne à la surface de Mars et ont

ainsi empêché la présence d'eau liquide stable, limitant ainsi la complexification chimique. De plus la surface de Mars a été bien moins protégée du rayonnement solaire et cosmique comme les particules énergétiques et le rayonnement UV qui peuvent interagir avec la surface et dégrader la matière organique potentiellement présente dans le sol. Le rayonnement UV peut également contribuer à la formation d'espèces oxydantes dans l'atmosphère ou dans le sol de Mars, ces espèces peuvent également conduire à la dégradation de la matière organique. Ainsi la matière organique présente dans le sol de Mars est aujourd'hui plus susceptible d'être dégradée que d'être complexifiée (Figure II-4) :

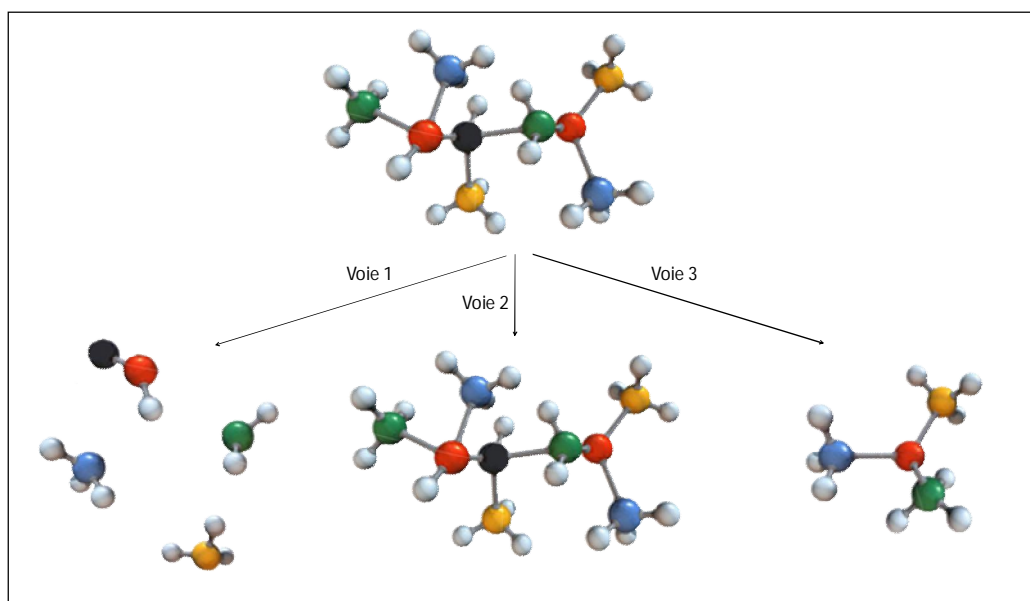


Figure II-4 : Schéma représentant les trois voies envisageables pour une molécule organique à la surface de Mars : voie 1 pour la dégradation de la molécule en espèces volatiles perdues dans l'atmosphère ; la voie 2 représente la sauvegarde de la molécule et la voie 3 représente l'évolution de la molécule organique originelle en molécule stable ou métastable.

- la matière organique pourrait être dégradée et perdue dans l'atmosphère sous la forme de gaz, ce qui conduirait à la perte de son information structurale (voie 1)
- la matière organique pourrait être stable dans les conditions environnementales actuelles et pourrait être accumulée à la surface de la planète (voie 2)
- la matière organique pourrait évoluer jusqu'à la formation d'espèces stables ou métastables dans les conditions environnementales actuelles (voie 3)

Aujourd'hui les conditions environnementales à la surface de la planète semblent être davantage sources de dégradation que de complexification de la matière organique. En effet au moins trois processus physico-chimiques pouvant induire une dégradation de la matière organique ont été mis en évidence à la surface de Mars :

- l'interaction avec des particules énergétiques solaires ou cosmiques
- l'interaction avec le rayonnement ultra-violet (UV)
- l'interaction avec des oxydants produits dans l'atmosphère ou dans le sol

Chacun de ces processus physico-chimiques est susceptible d'interagir plus ou moins efficacement avec la matière organique enfouie à différentes profondeurs dans le sol de Mars. Nous allons discuter ici de la nature de ces processus, des flux de matière associés ainsi que de leur effet sur la matière organique.

II.2- PARTICULES ENERGETIQUES SOLAIRES OU COSMIQUES

Les particules énergétiques peuvent avoir différentes origines : solaire ou cosmique. Le flux solaire a beaucoup varié depuis la formation du système solaire. De plus la planète Mars a beaucoup changé, elle a notamment perdu son champ magnétique et une grande partie de son atmosphère. Ces changements environnementaux ont donc contribué à augmenter l'exposition de la surface de la planète aux particules énergétiques.

II.2.A- FLUX DE PARTICULES ENERGETIQUES A LA SURFACE DE MARS

En l'absence de champ magnétique, la surface de Mars est actuellement sujette à l'impact de particules énergétiques. Molina-Cuberos *et al.* (2001) ont développé un modèle de flux de particules énergétiques (protons, neutrons, pions et muons) dans l'environnement actuel de Mars et dans celui datant de 3,5 milliards d'années, en considérant une atmosphère pure de CO₂ avec respectivement une pression de surface de 7 mbar et 1 bar (Figure II-5). Les particules incidentes dans la haute atmosphère de Mars sont majoritairement des protons et des neutrons, tandis que les pions et les muons sont produits dans la haute atmosphère de la planète par interaction entre les protons et neutrons avec l'atmosphère. Dans les deux simulations, la présence d'un champ magnétique n'a pas été prise en compte puisqu'il aurait disparu il y a environ 4 milliards d'années (Acuna *et al.*, 1999).

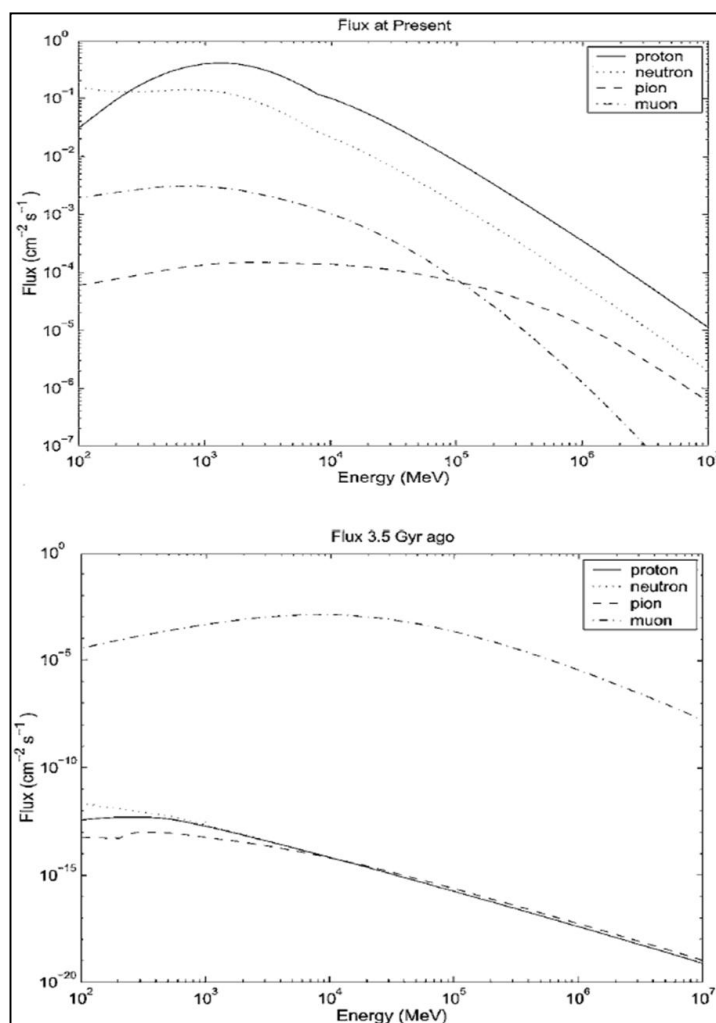


Figure II-5 : En haut : Flux modélisé de particules cosmiques atteignant la surface de Mars actuelle en fonction de l'énergie des particules, en considérant une atmosphère de 7 mbar pure en CO₂. En bas : Flux modélisé de particules cosmiques atteignant la surface de Mars il y a 3,5 milliards d'années dans une atmosphère de 1 bar pure en CO₂ en fonction de l'énergie des particules. Les deux simulations ont été faites dans des conditions de flux solaire moyen. La simulation correspondant à l'environnement martien passé a été faite sans considérer la présence de champ magnétique (Molina-Cuberos *et al.*, 2001). Actuellement les particules atteignant majoritairement la surface de Mars sont plus énergétiques et surtout plus nombreuses qu'il y a 3,5 milliards d'années.

Actuellement ce sont les protons et les neutrons qui atteignent majoritairement la surface de Mars étant donné qu'il y a moins de désintégration causée par l'atmosphère qui est moins dense. Le maximum de flux de protons est égal à environ $10^{-0,5} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une énergie de 10^3 MeV . La surface de Mars recevrait actuellement $6000 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ par l'intermédiaire des protons, $1400 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ par les neutrons, $60 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ par l'intermédiaire des pions et autant grâce aux muons. Au contraire, dans le cas de Mars primitif ce sont les muons, formés par la désintégration des protons et des neutrons, qui ont le flux le plus important à la surface avec environ $100 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Le maximum de flux est égal à environ $10^{-3} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une énergie égale à 10^4 MeV . Ainsi les travaux

de Molina *et al.* (2001) suggèrent que le flux de particules énergétiques dans l'environnement actuel est 100 à 1000 fois plus intense que celui régnant il y a 3,5 milliards d'années.

De plus, les particules énergétiques peuvent pénétrer profondément dans le sol martien. Des modélisations numériques de la propagation de plusieurs particules énergétiques dans le sol martien ont montré qu'actuellement les particules peuvent pénétrer dans le sol jusqu'à plusieurs mètres de profondeur (Dartnell *et al.*, 2007) (Figure II-6).

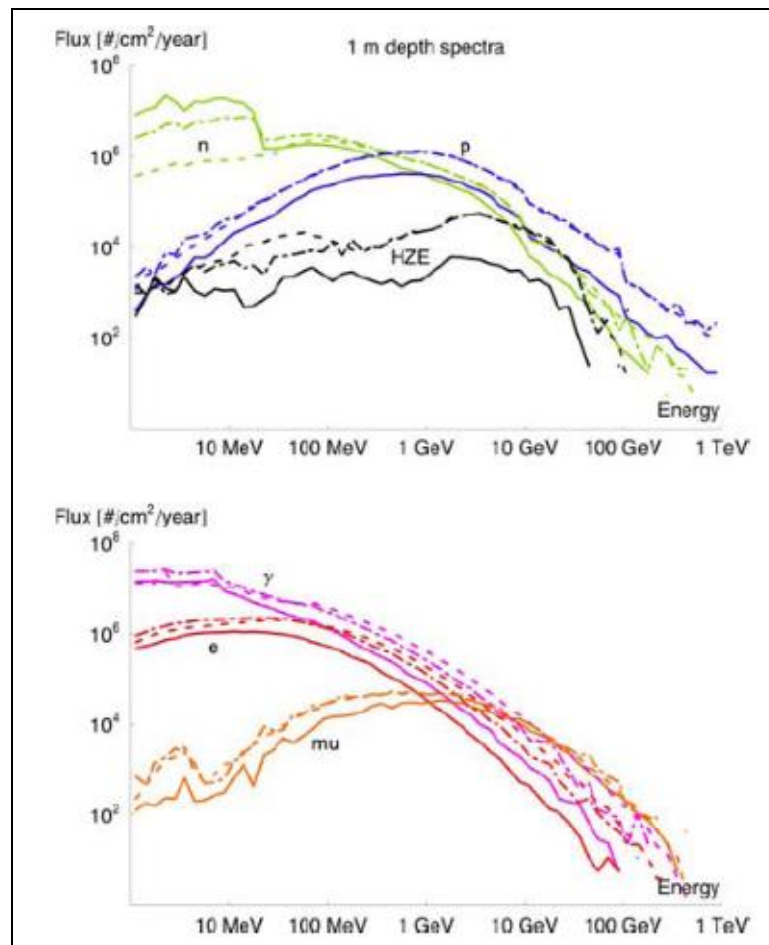


Figure II-6 : Estimation du flux actuel de plusieurs particules énergétiques à un mètre de profondeur dans le sol martien. Les sigles n, p, HZE, γ , e et mu correspondent respectivement aux neutrons, protons, ions de haute énergie, rayons gamma, électrons et positrons et enfin les muons. Pour chaque particule énergétique trois simulations ont été faites en fonction de la composition du régolite : courbe en trait plein -simulation d'un sol sec et homogène, courbe en pointillés - simulation d'un sol de glace pure, courbe point-tiret - simulation d'un régolite humide et hétérogène (Dartnell *et al.*, 2007).

Dartnell *et al.* (2007) estime que le flux de protons d'énergie 10^3 MeV à 1 mètre de profondeur dans le sol martien est environ égal à $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, ainsi le flux actuel de proton serait environ 30 fois supérieur à la surface qu'à 1 m de profondeur.

II.2.B- IMPACT DES PARTICULES ENERGETIQUES SUR LA MATIERE ORGANIQUE

La majorité des études menées sur l'impact des particules énergétiques à la surface de Mars sont des simulations numériques de la résistance de bactéries terrestres aux doses de particules supposées atteindre la surface de la planète (Pavlov *et al.*, 2002, Dartnell *et al.*, 2007). Ces études suggèrent que des bactéries terrestres connues pour être résistantes à l'impact de particules énergétiques pourraient être préservées à quelques mètres de profondeur.

En ce qui concerne la matière organique, une récente collaboration entre le LISA et le Cosmic Ice Laboratory du NASA Goddard Space Flight Center a permis d'exposer trois molécules organiques susceptibles d'avoir été apportées ou synthétisées à la surface de Mars à des protons :

- la glycine : un acide aminé du vivant, détecté dans des météorites et dans des grains cométaires récoltés lors de la mission Stardust (Botta and Bada, 2002, Elsila *et al.*, 2009)
- l'acide méllitique : une molécule appartenant à la famille des acides carboxyliques détectée dans les météorites, de plus l'acide méllitique est supposé être formé à la surface de Mars par l'oxydation de molécules organiques (Benner *et al.*, 2000, Botta and Bada, 2002)
- le diploptène : une molécule appartenant à la famille des hopanoïdes, des molécules organiques très stables et résultantes de l'évolution de hopanes, des molécules synthétisées par certaines bactéries terrestres (Brocks *et al.*, 1999, Brocks *et al.*, 2003)

Ces molécules ont été exposées à des doses de protons d'énergie égale à 1 MeV et leur évolution a été suivie par spectroscopie infrarouge. La température moyenne de la surface de Mars était reproduite (-55°C), la pression quant à elle était très basse (10^{-7} mbar) afin de limiter l'absorption de protons par les gaz de l'environnement. Les trois molécules étudiées ont été dégradées avec une cinétique d'ordre 1 (Figure II-7).

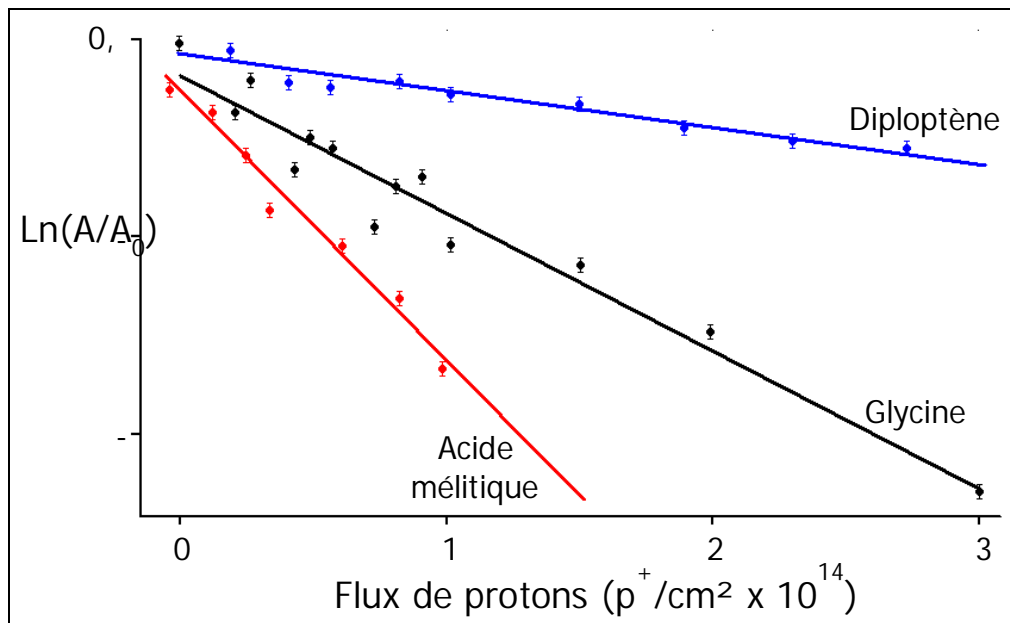


Figure II-7 : Evolution de la fonction $\ln(A/A_0)$ en fonction du flux de photon. A est l'aire de bandes IR caractéristiques de la molécule étudiée au temps t et A_0 est l'aire des mêmes bandes spectrales de l'échantillon au temps 0 (Stalport *et al.*, en préparation).

En rapportant les doses de particules énergétiques incidentes lors de cette expérience et le flux supposé de protons à un mètre de profondeur dans le régolite martien, Stalport *et al.* (en préparation) estime que le temps de demi-vie de ces molécules est compris entre 0,1 et $1,2 \cdot 10^{13}$ années, soit des temps de demi-vie du même ordre de grandeur que l'âge de la planète. Ce travail expérimental a donc montré que les particules énergétiques d'énergie égale à 1 MeV ne dégradent pas efficacement la matière organique enfouie à 1 mètre de profondeur. Cependant le flux de protons à la surface de Mars est maximal pour des photons de 1000 MeV susceptibles d'induire davantage de dégâts sur les molécules organiques, cette expérience doit donc être répétée avec des protons plus énergétiques afin de simuler plus fidèlement l'environnement martien.

II.3- RAYONNEMENT UV

Le rayonnement UV atteignant la surface de Mars a beaucoup varié depuis l'accrétion de la planète. De plus, la densité de l'atmosphère martienne a beaucoup diminué, en conséquence sa capacité à absorber le rayonnement UV a également diminué.

II.3.A- RAYONNEMENT UV INCIDENT A LA SURFACE DE MARS

Aucune mesure *in situ* du flux UV atteignant la surface de Mars n'a été effectuée à ce jour. Les données que nous avons proviennent donc de modélisations numériques basées sur le flux émis par le Soleil et la composition de l'atmosphère martienne. Le flux UV actuel modélisé montre que l'atmosphère de Mars est relativement transparente aux UV. Seules les radiations de longueurs d'ondes inférieures à 190 nm seraient totalement absorbées par le CO₂ avant d'atteindre la surface de la planète (Kuhn and Atreya, 1979, Cockell *et al.*, 2000, Patel *et al.*, 2002). Le flux UV émis par le Soleil a beaucoup diminué depuis sa formation (Zahnle and Walker, 1982), ainsi le flux UV reçu à la surface de Mars il y a 3,5 milliards d'années, lorsque l'atmosphère de la planète était plus dense, pourrait avoir été comparable au flux UV actuel.

Molina-Cuberos *et al.* (2001) ont développé un modèle de flux UV dans l'environnement martien âgé de 3,5 milliards d'années. Pour cela ils ont considéré deux atmosphères différentes : une atmosphère de 1 bar de CO₂ pure et une atmosphère de 1 bar de CO₂ contenant les abondances actuelles en O₂ et O₃, respectivement 10⁻³ et 10⁻⁸. La modélisation de Molina-Cuberos *et al.* (2001) suggère que quelque soit la composition de l'atmosphère il y a 3,5 milliards d'années, la surface de Mars aurait été exposée à des radiations supérieures ou égales à 215 nm environ. En conséquence la surface de Mars aurait été davantage protégée qu'actuellement malgré un flux UV incident plus intense. Rontó *et al.* (2003) ont également simulé le flux UV reçu actuellement et il y a 3,5 milliards d'années à la surface de Mars. Ils ont également observé que les longueurs d'onde égales à 190 nm étaient les longueurs d'ondes les plus énergétiques susceptibles d'atteindre actuellement la surface de Mars (Figure II-8). Selon les hypothèses faites par Rontó *et al.* (2003) il semble que l'atmosphère de Mars datant de 3,5 milliards d'années transmettait des longueurs d'ondes supérieures à 230 ou 290 nm (respectivement une atmosphère pure composée de 1bar de CO₂ et une atmosphère de 1 bar de CO₂ en présence de O₂, O₃ et NO₂).

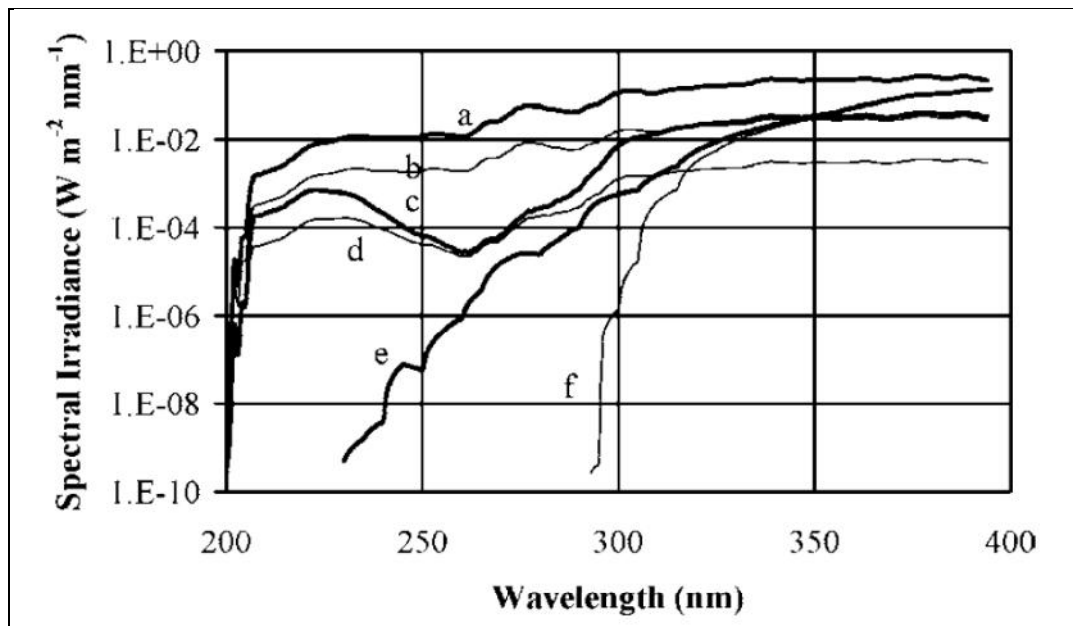


Figure II-8 : Irradiances dans le domaine UV reçues à la surface de Mars d'après des calculs théoriques. Les courbes *a* à *d* représentent les conditions actuelles, les courbes *e* et *f* représentent les conditions probables datant de 3,5 milliards d'années. La courbe *a* simule des conditions de faible teneur en poussière dans l'atmosphère pour des régions équatoriales (pas d'O₃), la courbe *b* représente la même géométrie mais simule des conditions riches en poussière. Les courbes *c* et *d* simulent le flux UV reçu à une latitude de 55°N (maximum de O₃) respectivement pour des conditions de faibles et grandes concentrations en poussière. Les courbes *e* et *f* simulent le spectre UV reçu à la surface de Mars il y a 3,5 milliards d'années respectivement pour une atmosphère de 1 bar de CO₂ et une atmosphère de 1 bar de CO₂ contenant O₂, O₃ et NO₂ (Rontó *et al.*, 2003).

Des modèles théoriques ont permis de déterminer que la profondeur de pénétration des photons UV dans le sol martien pourrait s'étendre de quelques millimètres pour des surfaces minérales à quelques centimètres pour un sol constitué de glace d'eau pure (Cockell and Raven, 2004). Le rayonnement UV pénétrerait donc moins profondément dans le sol martien que les particules énergétiques et pourrait n'interagir qu'avec la surface superficielle de Mars.

II.3.B- IMPACT DU RAYONNEMENT UV SUR LA MATIERE ORGANIQUE

Plusieurs simulations expérimentales ont été développées afin de déterminer l'évolution de la matière organique en présence de rayonnement UV dans un contexte martien.

Oro and Holzer (1979) ont étudié la stabilité de la glycine, de l'adénine et du naphthalène solides soumis aux photons UV émis par une lampe à vapeur de mercure à température ambiante et sous pression réduite. La cinétique de dégradation de ces molécules a été étudiée en présence de différentes concentrations d'oxygène. La glycine et l'adénine ne sont pas dégradées en l'absence de dioxygène mais quelque soit la molécule organique, plus la concentration en dioxygène est élevée,

plus elles sont dégradées rapidement (Oro and Holzer, 1979). La cinétique de dégradation de la glycine est présentée dans le Tableau II-2. L'utilisation d'une lampe à hydrogène est peu adaptée à la simulation du rayonnement UV atteignant la surface de Mars. En effet, elle émet un spectre non continu de longueurs d'onde comprises entre 200 et 1000 nm, ainsi seules quelques longueurs d'onde caractéristiques sont émises ce qui limite les interactions avec les molécules organiques. De plus les longueurs d'ondes les plus énergétiques (entre 190 nm et 200 nm) ne sont pas émises par cette lampe. Ainsi la source d'irradiation utilisée aurait pour effet de sous-estimer l'impact du rayonnement UV sur la matière organique. Au contraire, la température élevée durant ces expériences aurait contribué à surestimer les cinétiques de dégradation.

Stoker and Bullock (1997) ont également soumis la glycine solide à un rayonnement UV, cette fois-ci émis par une lampe à vapeur de Xénon plus adaptée à la simulation de la surface martienne, puisqu'elle délivre un spectre continu entre 190 nm et 700 nm. La glycine était maintenue à température ambiante, sous une atmosphère « martienne » (95,59 % de CO₂, 4,21 % de Ar, 0,11 % de O₂ et 0,09 % de CO) de pression égale à 100 mbar en présence ou non de palagonite, un analogue de sol martien composé majoritairement d'argiles et de zéolites. La quantité de méthane, éthane et éthylène émis lors de ces expériences d'irradiation a été suivie par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats suggèrent que la présence de l'analogue de sol martien catalyse la dégradation de la glycine (Stoker *et al.*, 1989, Stoker and Bullock, 1997). Le Tableau II-2 résume les résultats obtenus par Stoker and Bullock (1997) et par Stoker *et al.* (1989).

Ten Kate *et al.* (2006) ont étudié l'effet de la température, de la pression, de la présence de CO₂ et de vapeur d'eau sur les cinétiques de photolyse de la glycine avec une lampe au deutérium. Les échantillons consistent en une couche homogène de glycine d'environ 250 nm d'épaisseur, suffisamment mince pour être considérée comme optiquement mince (Ten Kate *et al.*, 2005). Leurs résultats suggèrent que la pression et la présence de CO₂ et de vapeur d'eau semblent n'avoir aucun effet sur la photodestruction de la glycine (Ten Kate *et al.*, 2005, Ten Kate *et al.*, 2006). Par contre, dans les conditions de température de la surface de Mars, la cinétique de photolyse de la glycine est inférieure d'un facteur 7 à la photolyse de la glycine à température ambiante (Ten Kate *et al.*, 2006). Malgré l'intérêt de ces résultats, il faut cependant souligner que la source d'irradiation utilisée dans cette expérience surestime le flux de photon entre 190 et 220 nm et le sous-estime pour des longueurs d'ondes supérieures à 220 nm. Par conséquent, ce biais expérimental peut induire une incertitude significative quant aux résultats obtenus.

	Temps de demi-vie (h)	Température (°C)	Source d'irradiation	Pression (mbar)	Analogue de sol martien
(Oro and Holzer, 1979)	Pas de perte	Ambiante	Lampe à mercure	10 ⁻³ (N ₂)	Non
(Stoker <i>et al.</i> , 1989)	1,3.10 ⁷	Ambiante	Lampe à xénon	100 (atmosphère « martienne »)	Palagonite
(Stoker and Bullock, 1997)	1,8.10 ¹⁰	Ambiante	Lampe à xénon	100 (atmosphère « martienne »)	Palagonite
(Ten Kate <i>et al.</i> , 2006)	250	- 65	Lampe à deutérium	7 (CO ₂)	Non

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des études expérimentales de la photostabilité de la glycine dans un contexte environnemental martien simulé.

Afin d'étudier la photostabilité de molécules organiques d'intérêt exobiologique dans des conditions de pression, de température et d'irradiation représentatives de l'environnement martien, le dispositif expérimental MOMIE (Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution) a été développé au LISA en 2005. Ce dispositif consiste en un réacteur sous vide ($\approx 10^{-2}$ mbar) maintenu à environ -55°C (la température moyenne de la surface de Mars) et contenant un échantillon (film de molécules organiques) irradié par une lampe UV à arc de Xénon simulant correctement le rayonnement UV incident à la surface de Mars (Stalport *et al.*, 2008). L'évolution des molécules organiques était suivie par pesée dans un premier temps (quantitatif), puis par spectroscopie IRTF (InfraRouge à Transformée de Fourier) (qualitatif et quantitatif). Ce dispositif a permis d'étudier des molécules organiques appartenant à différentes familles chimiques comme des acides aminés (glycine, AIB : acide aminoisobutyrique), des acides carboxyliques (acide trimésique, acide méllitique, ...) ou encore des biomarqueurs (Figure II-9).

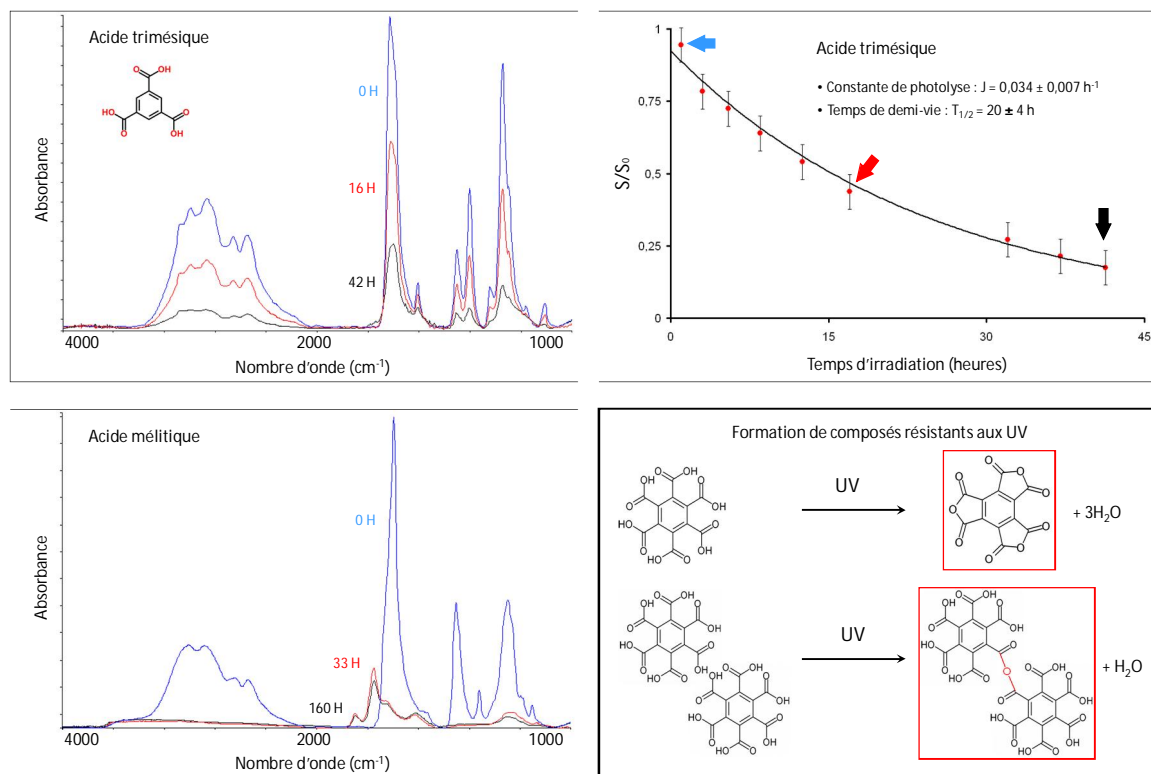


Figure II-9 : Les deux figures du haut concernent l'acide trimésique, les deux figures du bas concernent l'acide méllitique. Les deux molécules organiques ont été soumises à une irradiation UV à environ - 55 °C sous environ 10⁻² mbar dans le dispositif expérimental MOMIE. En haut : la première figure correspond aux spectres IRTF de l'acide trimésique avant l'irradiation et après 16 et 42 h d'irradiation, la deuxième figure correspond à l'aire des bandes IRTF caractéristiques de la molécule normalisée par rapport à l'échantillon non irradié. En bas : la première figure représente les spectres IRTF de l'acide méllitique et de son produit de dégradation solide résistant aux UV, la deuxième figure correspond aux hypothèses de réarrangement moléculaire opérant sur l'acide méllitique irradié.

La grande majorité des molécules organiques étudiées à l'aide de ce dispositif expérimental sont détruites par le rayonnement UV selon une réaction de cinétique d'ordre 1 (exemple acide trimésique en Figure II-9 et Tableau II-3). Parmi les molécules étudiées, seul l'acide méllitique, un polyacide carboxylique aromatique n'est pas détruit par le rayonnement UV. En effet on constate que le spectre infrarouge de la molécule est modifié après photolyse : certaines bandes spectrales caractéristiques de l'acide méllitique disparaissent et surtout de nouvelles bandes spectrales apparaissent. Ce résultat a été interprété comme le réarrangement moléculaire de l'acide méllitique jusqu'à la formation d'une molécule stable sous irradiation UV (Figure II-9).

Molécule	Temps de demi-vie (h)	Analyse IRTF ou par pesée
Glycine (C ₂ H ₅ NO ₂)	241 - 493	pesée
Glycine (C ₂ H ₅ NO ₂)	7,8	IRTF
AIB (C ₄ H ₉ NO ₂)	7 - 13	IRTF
Acide benzoïque (C ₇ H ₆ O ₂)	0,67 – 0,88	pesée
Acide oxalique (C ₂ H ₂ O ₄)	1,27 – 2,20	pesée
Acide phtalique (C ₈ H ₆ O ₄)	810 – 1 192	pesée
Acide phtalique (C ₈ H ₆ O ₄)	34 - 48	IRTF
Acétate d'ammonium (C ₂ H ₇ NO ₂)	255 - 371	pesée
Acide trimésique (C ₉ H ₆ O ₆)	16 - 26	IRTF
Acide méllitique (C ₁₂ H ₆ O ₁₂)	Evolution chimique	pesée
Acide méllitique (C ₁₂ H ₆ O ₁₂)	Evolution chimique	IRTF
Diploptène (C ₃₀ H ₅₀)	87 - 139	pesée

Tableau II-3 : Temps de demi-vie de molécules organiques exposées à un rayonnement UV représentatif de l'environnement actuel de la surface de Mars. Ces temps de demi-vie ont été déterminés par pesée ou IRTF (Stalport, 2007, Stalport *et al.*, 2008, 2009, Stalport *et al.*, 2010).

Pour une même molécule, les temps de demi-vie déterminés par pesée ou par IRTF n'ont pas les mêmes ordres de grandeur (cf glycine et acide phtalique dans le Tableau II-3). Ce résultat peut être expliqué par les deux méthodes de préparation d'échantillon utilisées selon le diagnostic employé :

- détermination par pesée : le suivi de l'évolution de l'échantillon par pesée nécessite que les échantillons contiennent suffisamment de quantité de matière (quelques dizaines de milligrammes), les échantillons consistent en une couche d'environ 1 mm d'épaisseur de poudre

- détermination par IRTF en transmission : au contraire le suivi de l'évolution de l'échantillon par IRTF en transmission nécessite une très faible quantité de matière. En effet l'échantillon doit être homogène et transparent au faisceau infrarouge incident émis par le spectromètre. Afin de remplir ces critères les molécules ont été déposées sur une fenêtre optique à l'aide d'un réacteur de sublimation (décrit plus précisément dans le chapitre III) permettant la formation de dépôt homogène de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur (Guan *et al.*, 2010).

On ne peut pas comparer directement les temps de demi-vie obtenus avec ces deux méthodes de préparation d'échantillon. La dégradation de molécules organiques déposées pour la détermination par pesée est d'ordre cinétique 0, c'est-à-dire que la cinétique est constante en

fonction du temps. Cette cinétique s'explique par le fait que l'échantillon est trop épais pour que le flux UV le traverse totalement, ainsi la quantité de matière n'est jamais limitante. Au contraire la dégradation de molécules organiques déposées pour la détermination par IRTF est d'ordre cinétique 1, c'est-à-dire que le flux UV traverse l'échantillon et que la cinétique de dégradation dépend de la quantité de matière restante à chaque instant (Cottin *et al.*, 2003).

Ces expériences ne sont pas isolées, car en effet elles ont été menées en parallèle d'expériences d'exposition de molécules organiques en orbite basse terrestre appelées UVolution et PROCESS (Cottin *et al.*, 2008, Stalport *et al.*, 2010, Cottin *et al.*, submitted, Noblet *et al.*, submitted). Ces expériences permettent d'exposer des films homogènes de molécules organiques de quelques nanomètres d'épaisseur au spectre solaire réel et non pas à un spectre UV simulé par une lampe, ce qui permet de s'affranchir des erreurs liées aux spectres d'émission des lampes commerciales. Toutefois les molécules organiques ont été exposées au rayonnement UV du Soleil dont les longueurs d'ondes inférieures à 200 nm étaient filtrées par une fenêtre en quartz afin de mieux simuler le spectre solaire incident à la surface de Mars. Des échantillons de glycine, sérine, AIB, acide méllitique, acide phtalique, et acide trimésique ont été exposés avec ou sans analogues de sol martien. Les résultats de ces expériences en orbite ont été comparés aux résultats obtenus grâce au dispositif MOMIE. Afin de pouvoir comparer les données en orbite basse et les données fournies par MOMIE, il a fallu prendre en compte les différences de flux UV reçu lors des deux expériences. Des données cinétiques ont pu être déterminées à partir de l'expérience UVolution, tandis que seule des limites supérieures ont été calculées pour l'expérience PROCESS étant donné que le temps d'exposition avait été très élevé conduisant à la totale dégradation des dépôts organiques. La cinétique de dégradation des acides trimésique, phtalique et méllitique est de même ordre de grandeur au cours de l'expérience UVolution et des simulations expérimentales MOMIE, même si elles sont systématiquement plus élevées avec le dispositif MOMIE. L'AIB présente un temps de demi-vie bien plus élevé dans le cas de l'expérience UVolution. L'AIB possède un coefficient d'absorption élevé entre 190 et 200 nm, ce domaine de longueur d'onde étant filtré par les fenêtres en quartz, la dégradation de l'AIB par l'absorption de photons de ce domaine de longueur d'onde n'est pas prise en compte durant les expériences UVolution. Ceci peut expliquer les différences de cinétiques observées durant les deux expériences. De plus les échantillons préparés en présence d'un analogue de sol martien composé de palagonite, le JSC Mars-1 semblent mettre en évidence un effet catalytique du sol sur la destruction de la matière organique (cinétique supérieure d'un facteur 1,5 environ). Ce résultat pourrait s'expliquer par la formation d'oxydants par interaction entre les minéraux et le rayonnement UV.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus lors des expositions en orbite basse terrestre sont similaires aux résultats obtenus grâce au dispositif MOMIE. Ainsi les simulations expérimentales de l'impact du rayonnement UV solaire sur la matière organique potentiellement présente à la surface de Mars semblent reproduire correctement les processus d'irradiation *in situ*. Ce résultat confirme que la lampe à arc de Xénon est particulièrement adaptée à la simulation du rayonnement UV à la surface de Mars.

II.4- OXYDANTS PRODUITS DANS L'ATMOSPHERE OU DANS LE SOL

La présence d'oxydants dans le sol martien a été mise en évidence par la mission Viking (1976, NASA) par le biais de trois expériences qui devaient montrer l'existence d'une activité biologique dans le sol de Mars (Klein, 1978). Ces expériences ont démontré l'oxydation de molécules organiques en CO₂ et l'oxydation de l'eau en O₂. Depuis la mission Viking, la détection de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) dans l'atmosphère de Mars et la détection de perchlorates (ClO₄) dans le sol de Mars ont confirmé l'hypothèse de la présence d'oxydants à la surface de Mars (Clancy *et al.*, 2004, Encrenaz *et al.*, 2004, Hecht *et al.*, 2009, Encrenaz *et al.*, 2011). La présence de plusieurs autres oxydants est suspectée dans le sol de Mars, ceux-ci pourraient donc interagir avec la matière organique présente à la surface ou en sous-surface de Mars. Cette partie est un résumé d'un travail de revue décrivant les potentiels oxydants présents à la surface de Mars, leur processus de formation et leur réactivité vis-à-vis de la matière organique (Noblet *et al.*, *Planet. Space Sci.*, en révision).

II.4.A- FORMATION D'OXYDANTS DANS L'ENVIRONNEMENT MARTIEN

D'après les travaux menés depuis la mission Viking sur les potentiels oxydants présents à la surface de Mars, et notamment les travaux de Klein (1978) la majorité des oxydants « martiens » pourrait appartenir à 4 familles d'oxydants :

- (1) : les « oxydes » regroupant des espèces contenant des oxygènes réactifs comme des oxydes métalliques, des peroxydes métalliques, des superoxydes métalliques ou encore le radical superoxyde (O₂⁻) (ou sa forme conjuguée le radical perhydroxyl HO₂). Le nombre d'oxydation est - II pour les oxydes, -I pour les peroxydes et -1/2 pour les superoxydes.

- (2) : les espèces contenant du fer comme les oxydes de fer ou encore certains argiles

- (3) : le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui est formée dans l'atmosphère de Mars et pourrait être formé directement dans le sol de Mars

- (4) : les perchlorates (ClO_4^-) probablement formés dans l'atmosphère

Les processus de formation de ces oxydants et leur réactivité dans l'environnement martien sont discutés dans cette partie.

- Les « oxydes »

De nombreux métaux (de transition ou non) ont été détectés dans le sol de Mars (comme Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Mn, Zn, Cr et Ti) et sont susceptibles de former des « oxydes » (Baird *et al.*, 1976, Bell III *et al.*, 2000, Ming *et al.*, 2008, Schmidt *et al.*, 2009). Les « oxydes » métalliques (oxydes, peroxydes ou superoxydes) peuvent être formés à partir d'ions métalliques et de radicaux superoxydes ou d'oxygène (Kruk, 1997, Georgiou *et al.*, 2007).

Les radicaux superoxydes pourraient être formés via deux processus pertinents avec l'environnement martien : à partir de H_2O_2 ou par transfert d'électron photoinduit. La formation de O_2^- à partir de H_2O_2 nécessiterait la décomposition de H_2O_2 en radicaux hydroxyl (OH^\cdot) (Anpo *et al.*, 1999, Zent *et al.*, 2008), le radical superoxyde serait formé par réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le radical hydroxyl (Anpo *et al.*, 1999, Pignatello *et al.*, 1999, Kwan and Voelker, 2002, Zent *et al.*, 2008). La formation du radical hydroxyl peut se faire par photolyse de l'eau ou du peroxyde d'hydrogène, deux espèces présentes dans l'atmosphère actuelle de Mars (Atreya and Gu, 1994). Les processus de transfert d'électron photoinduit consiste en une donation d'électron d'une surface photolysée, les électrons peuvent être captés par du dioxygène (l'atmosphère de Mars contient environ 0,13 % de O_2) et former le radical superoxyde. Dans l'environnement martien des semiconducteurs comme des oxydes de titane, manganèse ou fer permettent de libérer des électrons sous irradiation UV, mais des isolants, comme des silicates peuvent également libérer des électrons sous irradiation à partir des défauts contenus dans leur structure cristalline (Yen *et al.*, 2007, Zent *et al.*, 2008).

Les processus de formation du radical superoxyde impliquent la présence de rayonnement UV, d'oxydes métalliques ou des silicates, d'oxygène ou de peroxyde d'hydrogène, tous ces éléments sont présents dans l'environnement martien actuel. Il est très probable que l'environnement martien datant d'il y a 3,5 milliards d'années ait également abrité ces éléments.

- Les espèces contenant du fer

Le fer est très abondant à la surface de Mars, principalement sous la forme d'oxyde de fer (Rieder *et al.*, 1997, Bell III *et al.*, 2000, Foley *et al.*, 2003, Chevrier and Mathé, 2007). Seulement deux oxydes de fer ont été détectés à la surface de Mars et dans des météorites martiennes : l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la goéthite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) (Christensen *et al.*, 2000, Morris *et al.*, 2000, Christensen *et al.*, 2004b). Ces oxydes auraient une réactivité 10 fois inférieure à ce qui a été observé durant les expériences biologiques à bord de la mission Viking (Oyama and Berdahl, 1979), cependant leur abondance dans le sol martien pourrait compenser cette faible réactivité. Deux autres oxydes de fer ont été proposés pour expliquer les résultats obtenus par la mission Viking : la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et les ferrates (FeO_4^{2-}). La maghémite est thermodynamiquement stable dans les conditions environnementales martiennes contrairement aux ferrates (Gooding, 1978, Chevrier and Mathé, 2007). La présence de maghémite a été suggérée par l'analyse du sol par différentes missions d'exploration *in situ* mais aucune identification indiscutable n'a été réalisée à ce jour (Hargraves *et al.*, 1977, McSween *et al.*, 1999, Bell III *et al.*, 2000, Morris *et al.*, 2000). Les ferrates (VI) ne sont pas stables en présence d'eau (Delaude and Laszlo, 1996), il semble donc improbable qu'ils soient abondants à la surface de Mars mais pourraient être présents très localement (Chevrier and Mathé, 2007). De plus, des argiles contenant du fer formées lorsque la planète abritait des conditions environnementales favorables à l'émergence du vivant, sont toujours présentes actuellement (Bibring *et al.*, 2005, Poulet *et al.*, 2005, Chevrier and Mathé, 2007, Carter *et al.*, 2010).

- Le peroxyde d'hydrogène

La formation de H_2O_2 dans l'atmosphère de Mars par photochimie à partir de vapeur d'eau a été suggérée par des simulations numériques (Kong and McElroy, 1977, Krasnopolsky and Parshev, 1979, Krasnopolsky, 1993, Atreya and Gu, 1994, Nair *et al.*, 1994, Krasnopolsky, 2006, Moudden, 2007, Encrenaz *et al.*, 2008). Le peroxyde d'hydrogène a été détecté dans l'atmosphère de Mars à hauteur d'une dizaine de ppb (Clancy *et al.*, 2004, Encrenaz *et al.*, 2004, Encrenaz *et al.*, 2008, Encrenaz *et al.*, 2011). Le peroxyde d'hydrogène pourrait également être formé grâce au champ magnétique créé durant des tempêtes de poussières (Atreya *et al.*, 2006, Delory *et al.*, 2006). D'après un modèle théorique ce processus permettrait de produire des concentrations en H_2O_2 200 fois supérieures aux concentrations de fond. Il y a 4 milliards d'années, lorsque l'atmosphère de Mars devait être dense et l'eau stable à la surface de la planète, la formation de H_2O_2 devait se faire dans la haute atmosphère de la planète étant donné que les longueurs d'onde reçues à la surface n'auraient pas été suffisamment énergétiques (Figure II-8).

Le peroxyde d'hydrogène produit dans l'atmosphère pourrait diffuser profondément dans le sol martien. Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour simuler la profondeur de pénétration du H₂O₂ dans le sol martien. Les profondeurs maximales du H₂O₂ seraient comprises entre quelques centimètres et quelques centaines de mètres selon les modèles (Hunten, 1979, Chyba *et al.*, 1989, Bullock *et al.*, 1994, Hartman and McKay, 1995, Zent, 1998). De plus le peroxyde d'hydrogène pourrait être formé directement dans le sol martien par interaction entre des minéraux (comme la pyrite, l'olivine ou le pyroxène) et de l'eau liquide ou solide (Huguenin *et al.*, 1979, Huguenin, 1982, Borda *et al.*, 2001, Borda *et al.*, 2003, Cohn *et al.*, 2004, Hurowitz *et al.*, 2007, Davila *et al.*, 2008). Ce processus de formation serait également pertinent avec l'environnement martien datant de 3,5 milliards d'années.

- Les perchlorates

En 2008, l'instrument MECA (Microscopy, Electrochemistry and Conductivity Analyser) à bord de la mission Phoenix a détecté des concentrations élevées en perchlorates dans le sol d'une région proche du pôle nord de Mars (Hecht *et al.*, 2009). La concentration moyenne en perchlorates dans les échantillons analysés est de 2,4 (± 0.5) mmol.L⁻¹ ce qui correspondrait à 0,4 - 0,6 % en masse des échantillons de sol. Cette concentration est supérieure aux concentrations de perchlorates produits naturellement mises en évidence dans certaines régions terrestres (Dasgupta *et al.*, 2005). Sur Terre, des perchlorates ont été détectés dans les régions les plus sèches et seraient vraisemblablement formés dans l'atmosphère (Navarro-Gonzalez *et al.*, 2003, Bao and Gu, 2004, Catling *et al.*, 2010, Kounaves *et al.*, 2010). Catling *et al.* (2010) proposent que les perchlorates identifiés par la sonde Phoenix auraient pu être formés à partir des espèces chlorées émises par le volcanisme passé de la planète (Figure II-10).

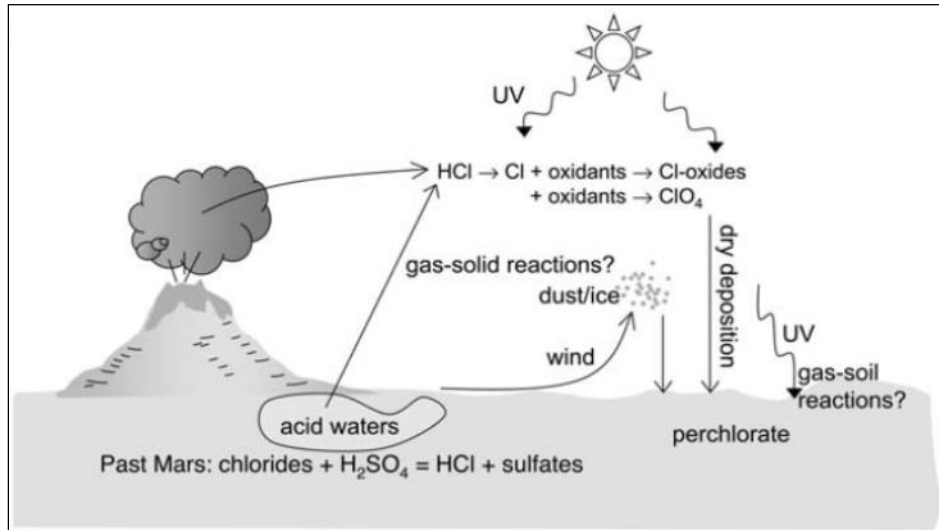
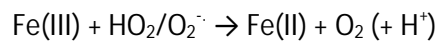


Figure II-10 : Potentielles voies chimiques de formation des perchlorates sur Mars (Catling *et al.*, 2010).

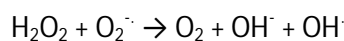
Sur Terre les perchlorates produits dans l'atmosphère et détectés dans le sol représentent une faible fraction du chlore disponible dans le sol, tandis que les perchlorates mis en évidence par la mission Phoenix représentent la majorité du chlore présent dans le sol (Dasgupta *et al.*, 2005, Hecht *et al.*, 2009). Il est donc très probable qu'il existe un autre mécanisme de formation de ces perchlorates pouvant expliquer cette répartition, ce mécanisme pourrait être caractéristique des conditions environnementales polaires.

- Synergie entre les oxydants

Les processus de formation de la majorité des oxydants proposés nécessitent la présence de rayonnement UV. De plus, beaucoup de ces oxydants semblent chimiquement liés. En effet, sur Mars la présence simultanée de fer, d'eau et de peroxyde d'hydrogène pourrait permettre de former des espèces radicalaires comme le radical superoxyde ou le radical hydroxyl grâce au cycle Haber Weiss (Spacek *et al.*, 1995, Pignatello *et al.*, 1999). Le cycle Haber Weiss implique deux réactions dont la réaction de Fenton :



Le bilan global du cycle Haber Weiss est (Figure II-11) :



Ces réactions permettent la formation d'espèces radicalaires sans impliquer de rayonnement UV. Elles pourraient donc être responsables de l'oxydation de la matière organique en profondeur dans le sol martien.

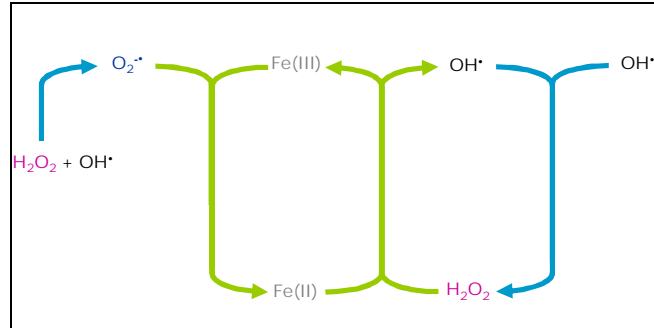


Figure II-11 : Diagramme schématisant les réactions impliquant différentes espèces probablement présentes dans l'environnement actuel et passé de la planète Mars (Zuo and Holgne, 1992, Spacek *et al.*, 1995, Pignatello *et al.*, 1999, Kwan and Voelker, 2002). Les flèches vertes représentent le cycle Haber Weiss.

Les processus de formation de différents oxydants proposés permettent de suggérer un modèle de la surface de Mars. La surface et sous-surface de Mars pourraient être décomposées en couches caractérisées par différents états d'oxydation compte tenu des oxydants potentiellement formés. Les premiers millimètres du sol martien, interagissant avec le rayonnement UV, pourraient contenir de nombreux oxydants puissants formés grâce au rayonnement UV comme le peroxyde d'hydrogène, le radical superoxyde et le radical hydroxyl. Ces espèces seraient rapidement formées sans limitation, les ingrédients nécessaires étant relativement abondants dans l'atmosphère. Cette couche serait donc très oxydée. Les couches de sol suffisamment profondes pour ne pas être atteintes par le rayonnement UV seraient moins oxydées. En effet leur degré d'oxydation dépendrait principalement de la quantité et de la profondeur de diffusion du peroxyde d'hydrogène dans le sol. De plus du H₂O₂ pourrait être directement formé en profondeur à partir de glace d'eau. D'après le cycle Haber Weiss, la présence de peroxyde d'hydrogène en présence de fer pourrait conduire à la formation d'espèces radicalaires. La formation de ces espèces serait alors limitée par la concentration en H₂O₂ disponible dans le sol. Cette couche influencée par la diffusion du peroxyde d'hydrogène serait donc moyennement oxydée, probablement graduellement oxydée en fonction de la profondeur (Figure II-12).

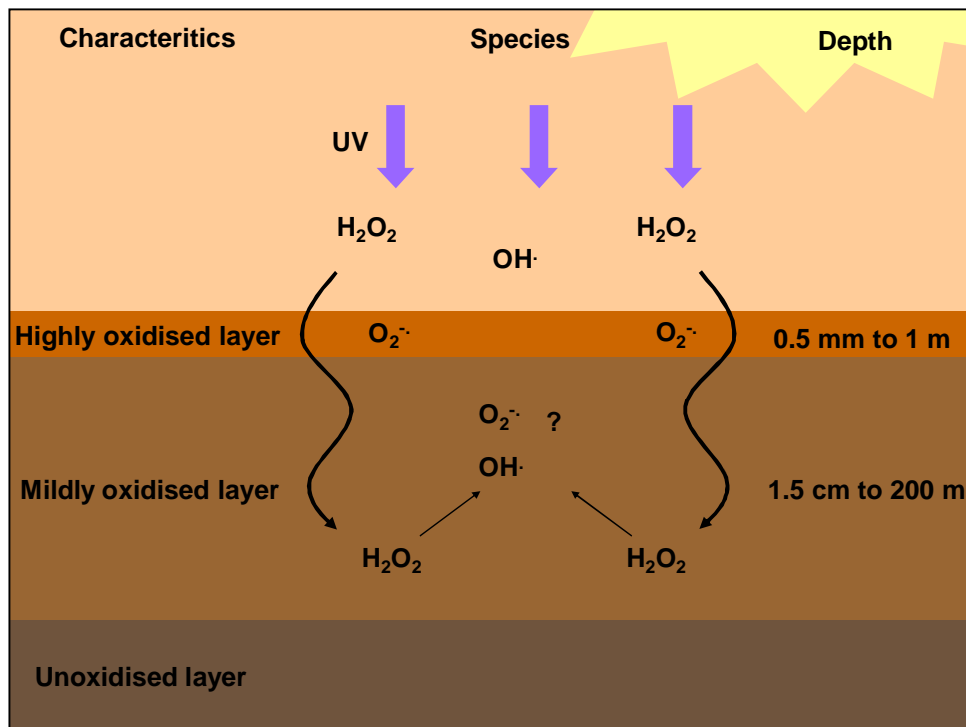


Figure II-12 : Schéma des potentielles couches d'oxydation du sol de Mars (Noblet *et al.*, *Planet. Space Sci.*, en révision).

Ainsi de nombreux oxydants seraient formés dans le sol de Mars. Ceux-ci pourraient conduire à la dégradation de la matière organique apportée à la surface par des sources exogènes ou endogènes.

II.4.B- IMPACT DES PROCESSUS D'OXYDATION SUR LA MATIERE ORGANIQUE

Si les processus de formation des oxydants dans des conditions environnementales martiennes présentés ici font l'objet de nombreux travaux, leur capacité oxydante vis-à-vis de la matière organique l'est beaucoup moins. La réactivité de certains des oxydants présentés ici a été testée afin de tenter de reproduire des résultats obtenus lors de la mission Viking. Cependant, l'important travail de revue que j'ai réalisé pendant les 6 premiers mois de ma thèse (résumé partie II.4) a permis de mettre en lumière les interactions et les synergies pouvant impliquer de tels oxydants. A ce jour il n'existe pas de simulations expérimentales permettant de simuler l'impact de ces oxydants sur la matière organique dans des conditions environnementales martiennes. Cependant la compréhension de l'évolution de la matière organique en interaction avec des phases minérales ou de la glace dans l'environnement martien est essentielle pour envisager de répondre à la question de l'habitabilité de la planète Mars.

Après avoir mis en évidence le manque de connaissance de l'impact des processus d'oxydation sur le bilan de la matière organique « martienne », j'ai développé un dispositif

expérimental original permettant de simuler la formation d'oxydant à la surface de Mars et d'étudier leur interaction avec la matière organique ainsi que l'évolution de la matière organique dans ces conditions environnementales simulées.

Le dispositif expérimental devra permettre de comprendre l'évolution de la matière organique dans des conditions environnementales représentatives des conditions globales de la surface de Mars (conditions de pression et de température représentatives de la surface de Mars et interaction avec des phases minérales et de la glace d'eau). Ce dispositif expérimental devra être capable de simuler les processus d'irradiation et les processus d'oxydation, ce qui fait de ce dispositif une expérience unique à l'heure actuelle. L'objectif de ce dispositif expérimental est de tester l'évolution de molécules organiques potentiellement présentes à la surface de Mars, en s'intéressant particulièrement à des molécules organiques de nature chimique différente afin de mettre en évidence une évolution caractéristique d'une ou de plusieurs famille(s) de molécules. Cette simulation expérimentale permettra de déterminer quelles sont les molécules ou les familles de molécules organiques susceptibles d'être sauvegardées dans l'environnement actuel de Mars. Ce travail permettra de réduire la liste de molécules organiques potentiellement identifiables par les futures missions d'exploration *in situ* de la surface de Mars et pourra apporter des réponses quant à l'origine (endogène/exogène ou biotique/ abiotique) des molécules organiques potentiellement détectées.

RÉFÉRENCES

- Acuna, M. H., Connerney, J. E. P., Ness, F. N., Lin, R. P., Mitchell, D., Carlson, C. W., Mcfadden, J., Anderson, K. A., Rème, H., Mazelle, C., Vignes, D., Wasilewski, P. & Cloutier, P. (1999) Global Distribution of Crustal Magnetization Discovered by the Mars Global Surveyor MAG/ER Experiment. *Science*, 284, 790-793.
- Anpo, M., Che, M., Fubini, B., Garrone, E., Giamello, E. & Paganini, M. (1999) Generation of superoxide ions at oxide surfaces. *Topics in Catalysis*, 8, 189-198.
- Atreya, S. K. & Gu, Z. G. (1994) Stability of the Martian atmosphere: Is heterogeneous catalysis essential? *J. Geophys. Res.*, 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. & Catling, D. C. (2006) Oxidant enhancement in martian dust devils and storms: implications for Life and habitability. *Astrobiology*, 6, 439-450.
- Baird, A. K., Toulmin, P., Iii, Rose, H. J., Jr., Christian, R. P., Clark, B. C., Keil, K. & Gooding, J. L. (1976) Mineralogic and petrologic implications of Viking geochemical results from Mars - Interim report. *Science*, 194, 1288-1293.
- Bandfield, J. L. (2007) High-resolution subsurface water-ice distributions on Mars. *Nature*, 447, 64-67.
- Bandfield, J. L., Glotch, T. D. & Christensen, P. R. (2003) Spectroscopic Identification of Carbonate Minerals in the Martian Dust. *Science*, 301, 1084-1087.
- Bao, H. & Gu, B. (2004) Natural Perchlorate Has a Unique Oxygen Isotope Signature. *Environmental Science & Technology*, 38, 5073-5077.
- Barabash, S., Fedorov, A., Lundin, R. & Sauvaud, J.-A. (2007) Martian Atmospheric Erosion Rates. *Science*, 315, 501-503.
- Bell Iii, J. F., Mcsween, H. Y., Jr., Crisp, J. A., Morris, R. V., Murchie, S. L., Bridges, N. T., Johnson, J. R., Britt, D. T., Golombek, M. P., Moore, H. J., Ghosh, A., Bishop, J. L., Anderson, R. C., Brückner, J., Economou, T., Greenwood, J. P., Gunnlaugsson, H. P., Hargraves, R. M., Hviid, S., Knudsen, J. M., Madsen, M. B., Reid, R., Rieder, R. & Soderblom, L. (2000) Mineralogic and compositional properties of Martian soil and dust: Results from Mars Pathfinder. *J. Geophys. Res.*, 105, 1721-1755.

- Benner, S. A., Devine, K. G., Matveeva, L. N. & Powell, D. H. (2000) From the Cover: The missing organic molecules on Mars. *Proceedings of the National Academy of Science*, 97, 2425-2430.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gendrin, A., Gondet, B., Poulet, F., Berthé, M., Soufflot, A., Arvidson, R., Mangold, N., Mustard, J. & Drossart, P. (2005) Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science*, 307, 1576-1581.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Poulet, F., Gendrin, A., Gondet, B., Berthe, M., Soufflot, A., Drossart, P., Combes, M., Bellucci, G., Moroz, V., Mangold, N., Schmitt, B. & Omega Team, T. (2004) Perennial water ice identified in the south polar cap of Mars. *Nature*, 428, 627-630.
- Borda, M. J., Elsetinow, A. R., Schoonen, M. A. & Strongin, D. R. (2001) Pyrite-Induced Hydrogen Peroxide Formation as a Driving Force in the Evolution of Photosynthetic Organisms on an Early Earth. *Astrobiology*, 1, 283-288.
- Borda, M. J., Elsetinow, A. R., Strongin, D. R. & Schoonen, M. A. (2003) A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 935-939.
- Botta, O. & Bada, J. L. (2002) Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics*, 23, 411-467.
- Boynton, W. V., Ming, D. W., Kounaves, S. P., Young, S. M. M., Arvidson, R. E., Hecht, M. H., Hoffman, J., Niles, P. B., Hamara, D. K., Quinn, R. C., Smith, P. H., Sutter, B., Catling, D. C. & Morris, R. V. (2009) Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site. *Science*, 325, 61-64.
- Brain, D. A. & Jakosky, B. M. (1998) Atmospheric loss since the onset of the Martian geologic record: Combined role of impact erosion and sputtering. *J. Geophys. Res.*, 103, 22689-22694.
- Brocks, J. J., Buick, R., Summons, R. E. & 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. & Summons, R. E. (1999) Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science*, 285, 1033-1036.
- Bullock, M. A. & Moore, J. M. (2007) Atmospheric conditions on early Mars and the missing layered carbonates. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L19201.

- Bullock, M. A., Stoker, C. R., McKay, C. P. & Zent, A. P. (1994) A Coupled Soil-Atmosphere Model of H₂O₂ on Mars. *Icarus*, 107, 142-154.
- Carrozzo, F. G., Bellucci, G., Altieri, F., D'aversa, E. & Bibring, J.-P. (2009) Mapping of water frost and ice at low latitudes on Mars. *Icarus*, In Press, Corrected Proof.
- Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P. & Murchie, S. (2010) Detection of Hydrated Silicates in Crustal Outcrops in the Northern Plains of Mars. *Science*, 328, 1682-1686.
- Catling, D. C. (1999) A chemical model for evaporites on early Mars: Possible sedimentary tracers of the early climate and implications for exploration. *J. Geophys. Res.*, 104, 16453-16469.
- Catling, D. C., Claire, M. W., Zahnle, K. J., Quinn, R. C., Clark, B. C., Hecht, M. H. & Kounaves, S. (2010) Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama. *J. Geophys. Res.*, 115, E00E11.
- Chassefière, E. & Leblanc, F. (2004) Mars atmospheric escape and evolution; interaction with the solar wind. *Planetary and Space Science*, 52, 1039-1058.
- Chassefière, E. & Leblanc, F. (2011) Methane release and the carbon cycle on Mars. *Planetary and Space Science*, 59, 207-217.
- Chassefière, E., Leblanc, F. & Langlais, B. (2007) The combined effects of escape and magnetic field histories at Mars. *Planetary and Space Science*, 55, 343-357.
- Chevrier, V. & Mathé, P. E. (2007) Mineralogy and evolution of the surface of Mars: A review. *Planetary and Space Science, Planet Mars II*, 55, 289-314.
- 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., Morris, R. V., Pearl, J. C., Pearson, R., Roush, T. L., Ruff, S. W. & Smith, M. D. (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., Ruff, S. W., Ferguson, R. L., Knudson, A. T., Anwar, S., Arvidson, R. E., Bandfield, J. L., Blaney, D. L., Budney, C., Calvin, W. M., Glotch, T. D., Golombek, M. P., Gorelick, N., Graff, T. G., Hamilton, V. E., Hayes, A., Johnson, J. R., Mccsween, H. Y., Jr., Mehall, G. L., Mehall, L. K., Moersch, J. E., Morris, R. V., Rogers, A. D., Smith, M. D., Squyres, S. W., Wolff, M. J. & Wyatt, M. B. (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., Faracaro, A., Ferguson, R. L., Gorelick, N., Graff, T. G., Hamilton, V. E., Hayes, A. G., Johnson, J. R., Knudson, A. T., Mcswen, H. Y., Mehall, G. L., Mehall, L. K., Moersch, J. E., Morris, R. V., Smith, M. D., Squyres, S. W., Ruff, S. W. & Wolff, M. J. (2004b) Mineralogy at Meridiani Planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover. *Science*, 306, 1733-1739.
- Chyba, C. F., Squyres, S. W. & Sagan, C. (1989) Depth to unoxidized material in the martian regolith. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, 20, 157.
- Clancy, R. T., Sandor, B. J. & Moriarty-Schieven, G. H. (2004) A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H₂O₂. *Icarus*, 168, 116-121. doi:10.1016/j.icarus.2003.12.003.
- Cockell, C. S., Catling, D. C., Davis, W. L., Snook, K., Kepner, R. L., Lee, P. & McKay, C. P. (2000) The ultraviolet environment of Mars: biological implications past, present, and future. *Icarus*, 146, 343-359. doi:10.1006/icar.2000.6393.
- Cockell, C. S. & Raven, J. A. (2004) Zones of photosynthetic potential on Mars and the early Earth. *Icarus*, 169, 300-310. doi:10.1016/j.icarus.2003.12.024.
- Cohn, C. A., Borda, M. J. & Schoonen, M. A. (2004) RNA decomposition by pyrite-induced radicals and possible role of lipids during the emergence of life. *Earth and Planetary Science Letters*, 225, 271-278.
- 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. (2008) 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*, 42, 2019-2035.
- Cottin, H., Guan, Y. Y., Noblet, A., Poch, O., Saiagh, K., Cloix, M., Macari, F., Jérôme, M., Coll, P., Raulin, F., Stalport, F., Szopa, C., Bertrand, M., Chabin, A., Westall, F., Chaput, D., Demets, R. & Brack, A. (submitted) The PROCESS experiment: an astrochemistry laboratory for solid and gaseous organic samples in low Earth orbit. *PSS*.
- Cottin, H., Moore, M. H. & Benilan, Y. (2003) Photodestruction of Relevant Interstellar Molecules in Ice Mixtures. *The Astrophysical Journal*, 590, 874.

- Dartnell, L. R., Desorgher, L., Ward, J. M. & Coates, A. J. (2007) Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: Implications for astrobiology. *Geophysical research letters*, 34.
- Dasgupta, P. K., Martinelango, P. K., Jackson, W. A., Anderson, T. A., Tian, K., Tock, R. W. & Rajagopalan, S. (2005) The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The Role of Atmospheric Processes. *Environmental Science & Technology*, 39, 1569-1575.
- Davila, A. F., Fairen, A. G., Gago-Duport, L., Stoker, C., Amils, R., Bonaccorsi, R., Zavaleta, J., Lim, D. S., Schulze-Makuch, D. & Mckay, C. P. (2008) Subsurface formation of oxidants on Mars and implications for the preservation of organic biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 456-463. doi:10.1016/j.epsl.2008.05.015.
- Delaude, L. & Laszlo, P. (1996) A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI). *The Journal of Organic Chemistry*, 61, 6360-6370.
- 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. & Catling, D. C. (2006) Oxidant enhancement in martian dust devils and storms: Storm electric fields and electron dissociative attachment. *Astrobiology*, 6, 451-462.
- Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., Murchie, S. L., Poulet, F., Bishop, J. L., Brown, A. J., Calvin, W. M., Clark, R. N., Marais, D. J. D., Milliken, R. E., Roach, L. H., Roush, T. L., Swayze, G. A. & Wray, J. J. (2008) Orbital Identification of Carbonate-Bearing Rocks on Mars. *Science*, 322, 1828-1832.
- Elsila, J. E., Glavin, D. P. & Dworkin, J. P. (2009) Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics and Planetary Science*, 44, 1323-1330.
- Encrenaz, T., Bezard, B., Greathouse, T. K., Richter, M. J., Lacy, J. H., Atreya, S. K., Wong, A. S., Lebonnois, S., Lefevre, F. & Forget, F. (2004) Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus*, 170, 424-429. doi:10.1016/j.icarus.2004.05.008.
- Encrenaz, T., Greathouse, T. K., Lefèvre, F. & Atreya, S. K. (2011) Hydrogen peroxide on Mars: Observations, interpretation and future plans. *Planetary and Space Science*, In Press, Corrected Proof.
- Encrenaz, T., Greathouse, T. K., Richter, M. J., Bézard, B., Fouchet, T., Lefèvre, F., Montmessin, F., Forget, F., Lebonnois, S. & Atreya, S. K. (2008) Simultaneous mapping of H₂O and H₂O₂ on Mars from infrared high-resolution imaging spectroscopy. *Icarus*, 195, 547-556.

- Foley, C. N., Economou, T. & Clayton, R. N. (2003) Final chemical results from the Mars Pathfinder alpha proton X-ray spectrometer. *J. Geophys. Res.*, 108.
- Georgiou, C. D., Papapostolou, I., Sun, H. & McKay, C. P. (2007) Superoxide radical assays and applications in Mars-like Atacama soils. *Journal of Geophysical Research*, 112.
- Gillmann, C., Lognonné, P., Chassefière, E. & Moreira, M. (2009) The present-day atmosphere of Mars: Where does it come from? *Earth and Planetary Science Letters*, 277, 384-393.
- Gooding, J. L. (1978) Chemical weathering on Mars thermodynamic stabilities of primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rocks. *Icarus*, 33, 483-513.
- Guan, Y. Y., Fray, N., Coll, P., Macari, F., Chaput, D., Raulin, F. & Cottin, H. (2010) UVolution: Compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the laboratory. *Planetary and Space Science*, 58, 1327-1346.
- Haberle, R. M., Tyler, D., McKay, C. P. & Davis, W. L. (1994) A Model for the Evolution of CO₂ on Mars. *Icarus*, 109, 102-120.
- Hargraves, R. B., Collinson, D. W., Arvidson, R. E. & Spitzer, C. R. (1977) The Viking Magnetic Properties Experiment: Primary Mission Results. *J. Geophys. Res.*, 82, 4547-4558.
- Hartman, H. & McKay, C. P. (1995) Oxygenic photosynthesis and the oxidation state of Mars. *Planetary and Space Science*, 43, 123-125.
- Hecht, M. H., Kounaves, S. P., Quinn, R. C., West, S. J., Young, S. M. M., Ming, D. W., Catling, D. C., Clark, B. C., Boynton, W. V., Hoffman, J., Deflores, L. P., Gospodinova, K., Kapit, J. & Smith, P. H. (2009) Detection of perchlorate and the soluble chemistry of martian soil at the Phoenix lander site. *Science*, 325, 64-67. doi: 10.1126/science.1172466.
- Holt, J. W., Safaeinili, A., Plaut, J. J., Head, J. W., Phillips, R. J., Seu, R., Kempf, S. D., Choudhary, P., Young, D. A., Putzig, N. E., Biccari, D. & Gim, Y. (2008) Radar Sounding Evidence for Buried Glaciers in the Southern Mid-Latitudes of Mars. *Science*, 322, 1235-1238.
- Huguenin, R. L. (1982) Chemical Weathering and the Viking Biology Experiments on Mars. *J. Geophys. Res.*, 87.
- Huguenin, R. L., Miller, K. J. & Harwood, W. S. (1979) Frost-weathering on Mars: Experimental evidence for peroxide formation. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 103-132.

- Hunten, D. M. (1979) Possible oxidant sources in the atmosphere and surface of Mars. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 71-78.
- Hurowitz, J. A., Tosca, N. J., McLennan, S. M. & Schoonen, M. A. A. (2007) Production of hydrogen peroxide in Martian and lunar soils. *Earth and Planetary Science Letters*, 255, 41-52. doi:10.1016/j.epsl.2006.12.004.
- Hutchins, K. S. & Jakosky, B. M. (1996) Evolution of Martian atmospheric argon: Implications for sources of volatiles. *J. Geophys. Res.*, 101, 14933-14949.
- Jakosky, B. M., Pepin, R. O., Johnson, R. E. & Fox, J. L. (1994) Mars Atmospheric Loss and Isotopic Fractionation by Solar-Wind-Induced Sputtering and Photochemical Escape. *Icarus*, 111, 271-288.
- Jakosky, B. M. & Phillips, R. J. (2001) Mars' volatile and climate history. *Nature*, 412, 237-244.
- Klein, H. P. (1978) The Viking biological experiments on Mars. *Icarus*, 34, 666-674.
- Kong, T. Y. & Mcelroy, M. B. (1977) Photochemistry of the Martian atmosphere. *Icarus*, 32, 168-189.
- Kounaves, S. P., Stroble, S. T., Anderson, R. M., Moore, Q., Catling, D. C., Douglas, S., Mckay, C. P., Ming, D. W., Smith, P. H., Tamppari, L. K. & Zent, A. P. (2010) Discovery of Natural Perchlorate in the Antarctic Dry Valleys and Its Global Implications. *Environmental Science & Technology*, 44, 2360-2364.
- Krasnopolsky, V. A. (1993) Photochemistry of the Martian Atmosphere (Mean Conditions). *Icarus*, 101, 313-332.
- Krasnopolsky, V. A. (2006) Photochemistry of the martian atmosphere: Seasonal, latitudinal, and diurnal variations. *Icarus*, 185, 153-170.
- Krasnopolsky, V. A. & Parshev, V. A. (1979) Ozone and photochemistry of the Martian lower atmosphere. *Planetary and Space Science*, 27, 113-120.
- Kruk, I. (1997) Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species. IN SPRINGER (Ed.) *The Handbook of Environmental Chemistry*.
- Kuhn, W. R. & Atreya, S. K. (1979) Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 57-64.

- Kwan, W. P. & Voelker, B. M. (2002) Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 36, 1467-1476.
- Lammer, H., Selsis, F., Penz, T., V. Amerstorfer, U., Lichtenegger, H. I. M., Kolb, C. & Ribas, I. (2005) Atmospheric Evolution and the History of Water on Mars. *Water on Mars and Life*.
- Langevin, Y., Poulet, F., Bibring, J.-P., Schmitt, B., Douté, S. & Gondet, B. (2005) Summer Evolution of the North Polar Cap of Mars as Observed by OMEGA/Mars Express. *Science*, 307, 1581-1584.
- Lundin, R., Barabash, S., Holmström, M., Nilsson, H., Yamauchi, M., Dubinin, E. M. & Fraenz, M. (2009) Atmospheric origin of cold ion escape from Mars. *Geophys. Res. Lett.*, 36, L17202.
- Mcsween, H. Y., Jr., Murchie, S. L., Crisp, J. A., Bridges, N. T., Anderson, R. C., Bell, J. F., Iii, Britt, D. T., Brückner, J., Dreibus, G., Economou, T., Ghosh, A., Golombek, M. P., Greenwood, J. P., Johnson, J. R., Moore, H. J., Morris, R. V., Parker, T. J., Rieder, R., Singer, R. & Wänke, H. (1999) Chemical, multispectral, and textural constraints on the composition and origin of rocks at the Mars Pathfinder landing site. *J. Geophys. Res.*, 104.
- Milliken, R. E., Mustard, J. F., Poulet, F., Jouglet, D., Bibring, J.-P., Gondet, B. & Langevin, Y. (2007) Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 2. H₂O content of the surface. *J. Geophys. Res.*, 112, E08S07.
- Ming, D. W., Gellert, R., Morris, R. V., Arvidson, R. E., Brückner, J., Clark, B. C., Cohen, B. A., D'Uston, C., Economou, T., Fleischer, I., Klingelhöfer, G., McCoy, T. J., Middlefehldt, D. W., Schmidt, M. E., Schröder, C., Squyres, S. W., Tréguier, E., Yen, A. S. & Zipfel, J. (2008) Geochemical properties of rocks and soils in Gusev Crater, Mars: Results of the Alpha Particle X-Ray Spectrometer from Cumberland Ridge to Home Plate. *J. Geophys. Res.*, 113, E12S39.
- Molina-Cuberos, G. J., Stumpfner, W., Lammer, H., Kömle, N. I. & O'Brien, K. (2001) Cosmic Ray and UV Radiation Models on the Ancient Martian Surface. *Icarus*, 154, 216-222.
- Morris, R. V., Golden, D. C., Bell, J. F., Shelper, T. D., Scheinost, A. C., Hinman, N. W., Furniss, G., Mertzman, S. A., Bishop, J. L., Ming, D. W., Allen, C. C. & Britt, D. T. (2000) Mineralogy, composition, and alteration of Mars Pathfinder rocks and soils: Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue, SNC meteorite, and Pathfinder samples. *J. Geophys. Res.*, 105.

- Moudden, Y. (2007) Simulated seasonal variations of hydrogen peroxide in the atmosphere of Mars. *Planetary and Space Science*, 55, 2137-2143. doi: 10.1016/j.pss.2007.06.005.
- Nair, H., Allen, M., Anbar, A. D., Yung, Y. L. & Clancy, R. T. (1994) A Photochemical Model of the Martian Atmosphere. *Icarus*, 111, 124-150.
- Navarro-Gonzalez, R., Rainey, F. A., Molina, P., Bagaley, D. R., Hollen, B. J., De La Rosa, J., Small, A. M., Quinn, R. C., Grunthaler, F. J., Caceres, L., Gomez-Silva, B. & McKay, C. P. (2003) Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry Limit of Microbial Life
10.1126/science.1089143. *Science*, 302, 1018-1021.
- Noblet, A., Guan, Y. Y., Stalport, F., Poch, O., Coll, P., Szopa, C., Cloix, M., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D. & Cottin, H. (submitted) The PROCESS experiment: Evolution of amino and carboxylic acids under Mars like surface UV radiation conditions in low Earth orbit.
- Oro, J. & Holzer, G. (1979) The photolytic degradation and oxidation of organic compounds under simulated Martian conditions. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 153-160.
- Owen, T. (1992) The Composition and Early History of the Atmosphere of Mars. IN KIEFFER, H. H. (Ed.) *Mars*. Univ. Arizona Press.
- Oyama, V. I. & Berdahl, B. J. (1979) A model of Martian surface chemistry. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 199-210.
- Palomba, E., Zinzi, A., Cloutis, E. A., D'amore, M., Grassi, D. & Maturilli, A. (2009) Evidence for Mg-rich carbonates on Mars from a 3.9 [mu]m absorption feature. *Icarus*, 203, 58-65.
- Patel, M. R., Zarnecki, J. C. & Catling, D. C. (2002) Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science*, 50, 915-927.
- Pavlov, A. K., Blinov, A. V. & Konstantinov, A. N. (2002) Sterilization of Martian surface by cosmic radiation. *Planetary and Space Science*, 50, 669-673.
- Pepin, R. O. (2006) Atmospheres on the terrestrial planets: Clues to origin and evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 252, 1-14.
- Pignatello, J. J., Liu, D. & Huston, P. (1999) Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, 33, 1832-1839.

- Plaut, J. J., Safaeinili, A., Holt, J. W., Phillips, R. J., Head, J. W., Iii, Seu, R., Putzig, N. E. & Frigeri, A. (2009) Radar evidence for ice in lobate debris aprons in the mid-northern latitudes of Mars. *Geophys. Res. Lett.*, 36, L02203.
- Pollack, J. B., Roush, T., Witteborn, F., Bregman, J., Wooden, D., Stoker, C., Toon, O. B., Rank, D., Dalton, B. & Freedman, R. (1990) Thermal Emission Spectra of Mars (5.4-10.5 μm): Evidence for Sulfates, Carbonates and Hydrates. *Journal of Geophysical Research*, 95, 14,595-14,627.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J. F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R. E., Gondet, B. & Gomez, C. (2005) Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, 438, 623-627.
- Rennó, N. O., Bos, B. J., Catling, D., Clark, B. C., Drube, L., Fisher, D., Goetz, W., Hviid, S. F., Keller, H. U., Kok, J. F., Kounaves, S. P., Leer, K., Lemmon, M., Madsen, M. B., Markiewicz, W. J., Marshall, J., McKay, C., Mehta, M., Smith, M., Zorzano, M. P., Smith, P. H., Stoker, C. & Young, S. M. M. (2009) Possible physical and thermodynamical evidence for liquid water at the Phoenix landing site. *J. Geophys. Res.*, 114, E00E03.
- Rieder, R., Economou, T., Wanke, H., Turkevich, A., Crisp, J., Bruckner, J., Dreibus, G. & Mccsween, 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, 1771-1774.
- Rontó, G., Bérces, A., Lammer, H., Cockell, C. S., Molina-Cuberos, G. J., Patel, M. R. & Selsis, F. (2003) Solar UV Irradiation Conditions on the Surface of Mars. *Photochemistry and Photobiology*, 77, 34-40.
- Schmidt, M. E., Farrand, W. H., Johnson, J. R., Schröder, C., Hurowitz, J. A., McCoy, T. J., Ruff, S. W., Arvidson, R. E., Des Marais, D. J., Lewis, K. W., Ming, D. W., Squyres, S. W. & De Souza Jr., P. A. (2009) Spectral, mineralogical, and geochemical variations across Home Plate, Gusev Crater, Mars indicate high and low temperature alteration. *Earth and Planetary Science Letters*, 281, 258-266.
- Shean, D. E. (2010) Candidate ice-rich material within equatorial craters on Mars. *Geophys. Res. Lett.*, 37, L24202.
- Sizemore, H. G. & Mellon, M. T. (2006) Effects of soil heterogeneity on martian ground-ice stability and orbital estimates of ice table depth. *Icarus*, 185, 358-369.

- Smith, P. H., Tamppari, L. K., Arvidson, R. E., Bass, D., Blaney, D., Boynton, W. V., Carswell, A., Catling, D. C., Clark, B. C., Duck, T., Dejong, E., Fisher, D., Goetz, W., Gunnlaugsson, H. P., Hecht, M. H., Hipkin, V., Hoffman, J., Hviid, S. F., Keller, H. U., Kounaves, S. P., Lange, C. F., Lemmon, M. T., Madsen, M. B., Markiewicz, W. J., Marshall, J., McKay, C. P., Mellon, M. T., Ming, D. W., Morris, R. V., Pike, W. T., Renno, N., Stauffer, U., Stoker, C., Taylor, P., Whiteway, J. A. & Zent, A. P. (2009) H₂O at the Phoenix Landing Site. *Science*, 325, 58-61.
- Spacek, W., Bauer, R. & Heisler, G. (1995) Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment - Comparison between photodegradation with TiO₂ and the photo-fenton reaction. *Chemosphere*, 30, 477-484.
- Stalport, F. (2007) Recherche d'indices de vie sur Mars. *Thèse*.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. & Raulin, F. (2008) Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project. *Advances in Space Research*, 42, 2014-2018. doi: 10.1016/j.asr.2007.07.004.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. & Raulin, F. (2009) Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface radiation conditions. *Astrobiology*, 9, 543-549.
- Stalport, F., Guan, Y. Y., Coll, P., Szopa, C., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D. & Cottin, H. (2010) UVolution, a Photochemistry Experiment in Low Earth Orbit: Investigation of the Photostability of Carboxylic Acids Exposed to Mars Surface UV Radiation Conditions. *Astrobiology*, 10, 449-461.
- Stoker, C., Mancinelli, R., Tsay, F. D., Kim, S. S., White, L. & Sculley, J. (1989) Degradation of organic compounds under simulated martian conditions. *Lunar and Planetary Institute*.
- Stoker, C. R. & Bullock, M. A. (1997) Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research*, 102, 10881-10888.
- Stoker, C. R., Zent, A., Catling, D. C., Douglas, S., Marshall, J. R., Archer, D., Jr., Clark, B., Kounaves, S. P., Lemmon, M. T., Quinn, R., Renno, N., Smith, P. H. & Young, S. M. M. (2010) Habitability of the Phoenix landing site. *J. Geophys. Res.*, 115, E00E20.
- Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Foing, B. & 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. & Ehrenfreund, P. (2005) Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics & Planetary Science*, 40, 1185-1193.
- Titus, T. N., Kieffer, H. H. & Christensen, P. R. (2003) Exposed Water Ice Discovered near the South Pole of Mars. *Science*, 299, 1048-1051.
- Vincendon, M., Forget, F. & Mustard, J. (2010) Water ice at low to midlatitudes on Mars. *J. Geophys. Res.*, 115, E10001.
- Yen, A. S., Clark, B. C., Gellert, R., Morris, R. V. & Hurowitz, J. A. (2007) Zinc as an Indicator of Alteration at the Martian Surface. *Seventh International Conference on Mars*, 1353, 3335.
- Zahnle, K. J. & Walker, J. C. G. (1982) The evolution of solar ultraviolet luminosity. *Rev. Geophys.*, 20, 280-292.
- Zent, A. P. (1998) On the thickness of the oxidized layer of the Martian regolith. *J. Geophys. Res.*, 103, 31491-31498.
- Zent, A. P., Ichimura, A. S., Quinn, R. C. & Harding, H. K. (2008) The formation and stability of the superoxide radical (O_2^-) on rock-forming minerals: Band gaps, hydroxylation state, and implications for Mars oxidant chemistry. *Journal of Geophysical Research*, 113, E09001, doi: 10.1029/2007JE003001.
- Zuo, Y. G. & Holgne, J. (1992) Formation of Hydrogen-Peroxide and Depletion of Oxalic-Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III) Oxalato Complexes. *Environmental Science & Technology*, 26, 1014-1022.

CHAPITRE III : RESUME

L'objectif de ce travail de thèse est d'identifier l'évolution de la matière organique dans des conditions environnementales très proches de celles de la surface de Mars et permet de déterminer si les molécules organiques :

- sont dégradées en molécules gazeuses, leur information est donc perdue
- ont évolué vers la formation d'un produit solide stable ou métastable dans les conditions environnementales martiennes, la trace de ces molécules pourrait donc être mise en évidence dans l'environnement martien
- sont résistantes dans les conditions environnementales martiennes, ces molécules organiques pourraient donc être détectées à la surface de Mars

Pour cela j'ai développé un dispositif expérimental appelé MOMIE (Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution) capable de déterminer l'évolution de molécules organiques soumises au rayonnement UV représentatif de celui atteignant la surface de Mars et à des oxydants potentiellement formés dans des conditions environnementales martiennes en présence de phase minérale et de glace d'eau. Les cibles organiques et minérales de cette étude sont toutes des cibles susceptibles d'être présentes dans l'environnement actuel de Mars et en particulier dans le cratère Gale, le site d'atterrissage de la mission MSL 2011. Ce travail consiste en l'élaboration et en la qualification du dispositif expérimental MOMIE en étudiant l'évolution de la glycine, un acide aminé biologique potentiellement présent à la surface de Mars et dont l'évolution en présence de rayonnement UV est bien documentée. Le dispositif expérimental et les contraintes liées à ce dispositif sont décrits en détail, ainsi que les protocoles expérimentaux mis en place.

CHAPTER III : ABSTRACT

The objective of this thesis is to simulate the evolution of organic matter in experimental conditions similar to the martian conditions, and subsequently to determine whether the organic molecules:

- are degraded into gaseous molecules, their information is then lost
- have evolved towards the formation of stable or metastable solid products in martian environmental conditions, traces of those molecules could be identified in the martian environment
- are resistant to environmental conditions of Mars, these organics could be detected on the surface of Mars

To respond to those questions I developed an experimental device called MOMIE (Mars Organic Molecules Irradiation and Evolution) capable to determine the evolution of organic molecules exposed to UV radiation similar to those supposed to reach the surface of Mars and to oxidants potentially formed in martian environmental conditions, in presence of mineral phases and water ice. The organic and mineral targets of this study are likely to be present in the current environment of Mars, particularly in the Gale crater, the landing site of MSL 2011 space mission. This work consists in the development and the qualification of the MOMIE experimental device with glycine, a biological amino acid potentially present on the surface of Mars and whose evolution in presence of UV radiation has been documented. The experimental device, the constraints linked to the system and the experimental protocols are described in detail in this chapter.

CHAPITRE III : LE PROJET MOMIE : ETAT DE L'ART ET NOUVEAUX DEVELOPPEMENTS

Le projet expérimental MOMIE a été développé dans le but de comprendre le devenir de la matière organique à la surface de Mars. Le projet initial était centré sur un système expérimental permettant de simuler l'irradiation UV de molécules organiques dans des conditions environnementales reproduisant les conditions de surface de Mars. Ce projet était donc destiné à l'étude de la photostabilité de molécules organiques susceptibles d'être présentes à la surface de Mars et a donné lieu à plusieurs publications (Stalport *et al.*, 2008, 2009, Stalport *et al.*, 2010).

Dans le cadre de ma thèse, j'ai choisi d'étendre cette approche à l'étude des processus d'oxydation des espèces organiques à la surface et dans le proche sous-sol de Mars. Cette étude nécessite, comme décrit dans le chapitre II, de prendre en compte les interactions qu'il existe entre les minéraux, la glace d'eau et le rayonnement UV présents à la surface de Mars. Pour cette raison, j'ai choisi d'adapter le dispositif expérimental existant afin de permettre de reproduire l'ensemble de ces conditions, tout en assurant un suivi en temps réel de l'échantillon. Ce chapitre vise à décrire ce nouveau dispositif expérimental, ainsi que la nature des échantillons étudiés et la méthodologie employée.

III.1- LES ECHANTILLONS

III.1.A- STRUCTURE ET COMPOSITION DE L'ECHANTILLON

L'une des originalités de ce dispositif expérimental est de pouvoir étudier les interactions et les synergies entre le rayonnement UV, la matrice minérale et la glace d'eau sur l'évolution de la matière organique. Les échantillons doivent donc répondre à cet objectif et doivent permettre les interactions entre ces différents éléments. Ainsi l'échantillon le plus complexe est composé d'une couche de quelques nanomètres d'épaisseur de molécules organiques, de particules minérales et d'une couche de quelques micromètres d'épaisseur de glace d'eau (Figure III-1).

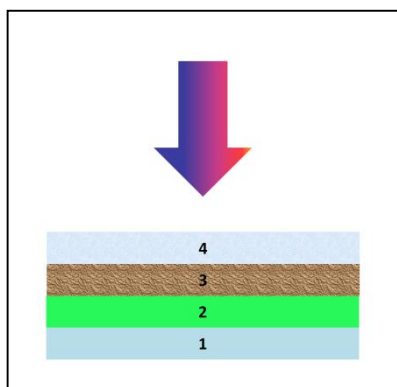


Figure III-1 : Schéma d'un échantillon type « complet » étudié avec le dispositif MOMIE. Une couche de molécules organiques (2) est déposée sur une fenêtre de MgF_2 (1). Des particules minérales (3) sont déposées sur la couche organique, et le tout est recouvert d'une couche de glace d'eau (4). La flèche schématise le faisceau UV incident lors de l'irradiation UV de l'échantillon (en violet) et le faisceau infrarouge incident lors de l'analyse de l'échantillon par spectroscopie IRTF (en rouge).

La structure des échantillons étudiés avec le dispositif MOMIE permet donc des interactions entre les différentes couches présentes. Les particules minérales sont des particules discrètes qui n'isolent pas la couche de molécules organiques de la couche de glace d'eau. En fonction des interactions et des mécanismes que l'on souhaite plus particulièrement étudier, on a la possibilité de n'exposer que certaines des couches décrites ci-dessus. Par exemple dans le cas où l'étude se focalise sur l'influence de la glace d'eau sur la photolyse d'une molécule organique, il n'y a pas d'intérêt à déposer de particules d'analogie de sol martien sur l'échantillon.

Ainsi l'étude d'échantillons de composition et de complexités différentes permettra de mieux appréhender les différents processus intervenant dans l'évolution de la matière organique dans une matrice simulant les interactions entre le sol et l'atmosphère martienne.

III.1.B- LES CIBLES : COMPOSES ORGANIQUES

Les cibles organiques étudiées sont l'ensemble des molécules appartenant aux familles chimiques décrites dans le chapitre I, Tableau I-2. Cependant, préalablement à cet ensemble d'études exhaustives, il est nécessaire de qualifier le dispositif expérimental, à savoir valider la capacité du dispositif à apporter des informations structurales et cinétiques sur l'évolution de la matière organique dans des conditions environnementales martiennes.

Ces expériences de « qualification » du dispositif expérimental constituent le cœur de mes travaux de thèse. La molécule organique étudiée lors de ces tests de qualification devait répondre aux critères suivants :

- la molécule organique doit être susceptible d'être apportée ou formée à la surface de Mars
- la molécule organique doit absorber les longueurs d'ondes appartenant au domaine UV atteignant la surface de Mars

- l'évolution de la molécule soumise à un rayonnement UV représentatif de celui supposé atteindre la surface de Mars doit être rapide et bien documentée afin de pouvoir comparer nos résultats à des expériences antérieures

- la molécule organique doit pouvoir être caractérisée par spectroscopie infrarouge

La molécule organique répondant le mieux à ces critères est la glycine (Figure III-2), je me suis donc focalisée sur l'étude de l'évolution de cette molécule lors de ces tests de qualification.

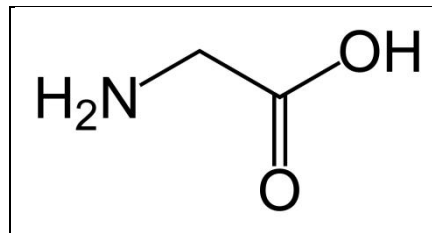


Figure III-2 : Formule semi développée de la glycine.

- De la glycine sur Mars ?

La détection de la glycine dans des objets interplanétaires est récurrente. En effet il semble que la glycine soit l'une des molécules les plus abondantes dans les météorites et les micrométéorites et serait également présente dans le noyau des comètes (Botta and Bada, 2002, Elsila *et al.*, 2009). Ainsi la glycine pourrait être apportée par les impacts météoritiques et cométaires à la surface de Mars. De plus cette molécule aurait également pu être synthétisée lors d'une éventuelle chimie prébiotique à la surface de Mars dans sa période primitive (Miller, 1953, Miller, 1957, Hennes *et al.*, 1992, Yanagawa and Kobayashi, 1992).

- Interaction avec le rayonnement UV : Spectroscopie UV-Visible

La glycine absorbe dans le domaine UV-Visible et plus particulièrement la fraction la plus énergétique du rayonnement susceptible d'atteindre la surface de Mars. En effet la glycine absorbe efficacement les longueurs d'onde comprises entre 190 nm et 300 nm, ces longueurs d'onde transportent une énergie supérieure à l'énergie de liaison de nombreuses liaisons chimiques (Figure III-3).

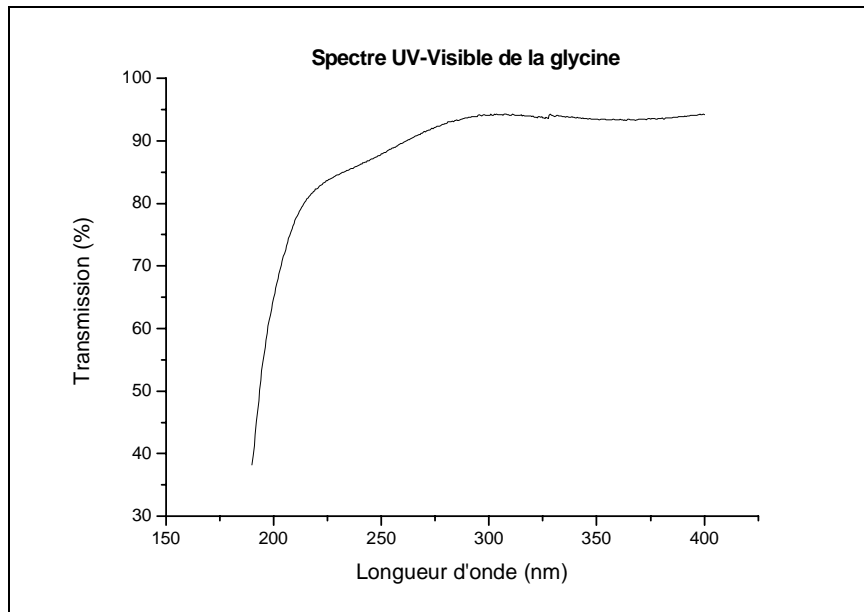


Figure III-3 : Spectre UV-Visible en transmission d'un dépôt de glycine dans le domaine de longueur d'onde 190 nm à 400 nm. L'échantillon de glycine analysé ici a été préparé à l'aide du réacteur de sublimation.

La glycine absorbe dans le domaine de longueurs d'onde susceptible d'atteindre la surface de Mars. Les photons correspondants peuvent donc interagir avec la glycine et provoquer son évolution. La glycine est l'une des molécules dont la photostabilité dans des conditions environnementales martiennes a été la plus étudiée.

- Etat de l'art sur la photostabilité de la glycine dans des conditions environnementales martiennes

La glycine est l'une des molécules organiques dont la stabilité dans l'environnement martien simulé a été la plus étudiée (Oro and Holzer, 1979, Stoker *et al.*, 1989, Stoker and Bullock, 1997, Ten Kate *et al.*, 2006, Stalport *et al.*, 2008). Le tableau II-2 résume les expériences mises en place pour étudier la photostabilité de la glycine dans des conditions environnementales martiennes.

Les données cinétiques de la photodégradation de la glycine dans des conditions environnementales martiennes sont nombreuses. En conséquence les données cinétiques obtenues grâce au dispositif expérimental MOMIE pourront être comparées aux études antérieures, permettant ainsi de contribuer à la validation du dispositif expérimental.

- Formation des couches organiques des échantillons

Les échantillons de glycine sont déposés sur une fenêtre en MgF_2 à l'aide d'un réacteur de sublimation développé au LISA (Guan *et al.*, 2010) (Figure III-4). Ce réacteur est une enceinte disposant d'un système de pompage, d'un four, d'un carrousel accueillant des porte-échantillons et d'une diode laser :

- le système de pompage permet d'atteindre des pressions inférieures à 10^{-3} mbar dans le réacteur
- le four permet de chauffer un creuset en céramique contenant la molécule que l'on souhaite déposer. La pression et la température du four sont ajustées en fonction de la molécule étudiée
- le carrousel est un plateau circulaire que l'opérateur peut faire tourner manuellement alors même que le réacteur est fermé. Le carrousel peut contenir jusqu'à neuf fenêtres optiques sur lesquelles seront déposées les molécules organiques
- le laser est envoyé en direction de l'échantillon en cours de dépôt. Le faisceau est alors en partie réfléchi par le dépôt, et la partie réfléchie est captée par une photodiode convertissant l'intensité lumineuse en courant.

Il est ainsi possible d'observer les franges d'interférence générées par l'échantillon, et qui dépendent de l'épaisseur du dépôt. L'épaisseur de la couche de l'échantillon organique peut être estimée grâce à la formule suivante :

$$\Delta e = \frac{\lambda}{2n \cos(i)}$$

où n est l'indice de réfraction de la molécule organique étudiée, λ est la longueur d'onde du laser et i est l'angle de réflexion entre le laser et la normale au dioptre.

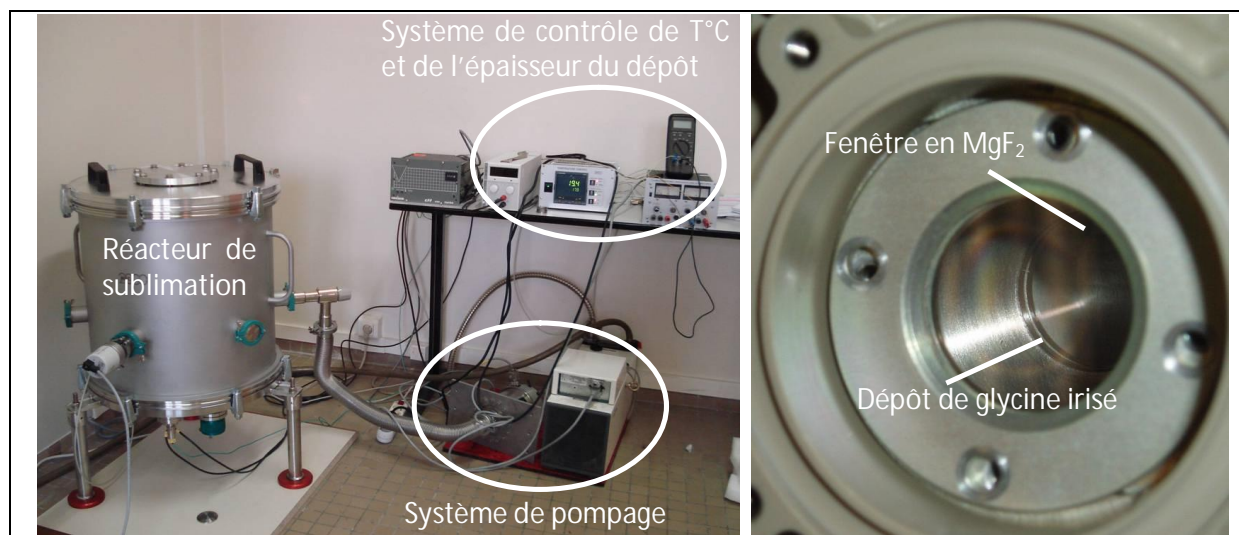


Figure III-4 : A gauche : réacteur de sublimation équipé de son système de pompage, du système de mesure et de contrôle de la température et du système de lecture de l'évolution de l'épaisseur du dépôt. A droite : fenêtre optique en MgF_2 recouverte d'une couche homogène de glycine (dépôt irisé). Le dépôt est ici positionné dans la partie centrale du réacteur.

Les échantillons de glycine que j'ai étudiés ont une épaisseur de l'ordre de 212 ± 8 nm. Les dépôts obtenus à l'aide de ce réacteur de sublimation sont homogènes et suffisamment fins pour permettre un diagnostic de l'évolution du dépôt organique par spectroscopie IRTF en transmission.

III.1.C- LES CIBLES : MATRICES MINÉRALES

Les cibles minérales d'intérêt pour MOMIE appartiennent à l'ensemble des minéraux détectés à la surface de Mars, et plus particulièrement des minéraux présents sur les futurs sites d'atterrissage de MSL 2011 et ExoMars 2018. L'idéal serait de déterminer l'impact de chacun de ces minéraux sur la matière organique, puis d'étudier des matrices minérales représentatives de l'environnement martien, cependant l'étude exhaustive de l'ensemble de ces minéraux ou mélange de minéraux nécessiterait un temps d'étude irréaliste (l'ensemble des expériences nécessaires à la caractérisation de l'influence d'une phase minérale sur l'évolution d'une espèce organique est de l'ordre de 2 mois).

Pour ces expériences de qualification de l'instrument je me suis donc focalisée sur deux cibles minérales spécifiques : le JSC Mars-1, un analogue de sol martien, ainsi qu'un échantillon de montmorillonite contenant du fer dans sa structure cristalline.

Le JSC Mars-1 est un des analogues de sol martien les plus largement utilisés par la communauté scientifique depuis 1997. Cet analogue est constitué de sol du volcan Mauna Kea à Hawaii. Il contient majoritairement de la palagonite, un mélange de minéraux résultant de l'altération aqueuse de basaltes. Le JSC Mars-1 contient du fer (majoritairement sous forme Fe (III))

et moins de 1 % en masse d'argiles (Allen *et al.*, 1997, Allen *et al.*, 1998). Le JSC Mars-1 est un bon analogue spectral des régions claires de la surface de Mars supposées être recouvertes de poussières (Morris *et al.*, 1993), il est donc un bon analogue de la composition globale d'une partie de la surface de Mars. Suite aux récentes missions d'exploration *in-situ* de Mars, il est apparu que la composition minéralogique de cet analogue n'était pas représentative de l'ensemble de la surface de Mars (Peters *et al.*, 2008). Depuis la communauté scientifique tente de synthétiser ou de collecter des analogues plus représentatifs de la composition minéralogique de la surface de Mars.

La montmorillonite est une argile qui aurait été détectée localement à la surface de Mars (Poulet *et al.*, 2005). Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les argiles détectées à la surface de Mars ont probablement été formées au début de l'histoire de la planète, lorsque l'eau liquide était stable en surface. Les argiles comptent donc parmi les cibles prioritaires des futures missions d'exploration *in-situ* comme la mission NASA MSL 2011 dont le site d'atterrissage, le cratère Gale, présente des signatures spectrales d'argiles (Milliken *et al.*, 2009, Rogers and Bandfield, 2009, Milliken *et al.*, 2010). Les argiles sont donc des minéraux de grand intérêt pour l'exploration *in situ* de la surface de Mars mais elles ne sont représentatives que de certaines régions très localisées ayant connu un passé riche en eau liquide.

Les argiles collectées à la surface de la Terre étant souvent riches en matière organique, j'ai utilisé de la montmorillonite de synthèse pour m'affranchir de la présence d'espèces organiques dans le minéral et qui pourraient interférer avec l'étude des molécules organiques cibles. Cette montmorillonite a été synthétisée par le Laboratoire de Réactivité de Surface (Université Pierre et Marie Curie). L'un des avantages de l'utilisation d'argiles de synthèse est de pouvoir maîtriser la composition minéralogique de celle-ci, le minéral que j'ai sélectionné est une montmorillonite dont la structure cristalline a été enrichie en fer ($\text{Na}_{0,33}[\text{Al}_{1,7} \text{Mg}_{0,33} \text{Fe}_{0,17}]\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH},\text{F})_2$). Cette argile contient 4,3% en masse de fer ferrique principalement situé dans la couche octaédrique des feuillets.

La couche de particules minérales (JSC-Mars 1 ou montmorillonite), est déposée à l'aide d'un tamis de diamètre 100 μm . La couche minérale ainsi obtenue n'est pas homogène mais est constituée de particules discrètes réparties aléatoirement à la surface de l'échantillon (Figure III-5).

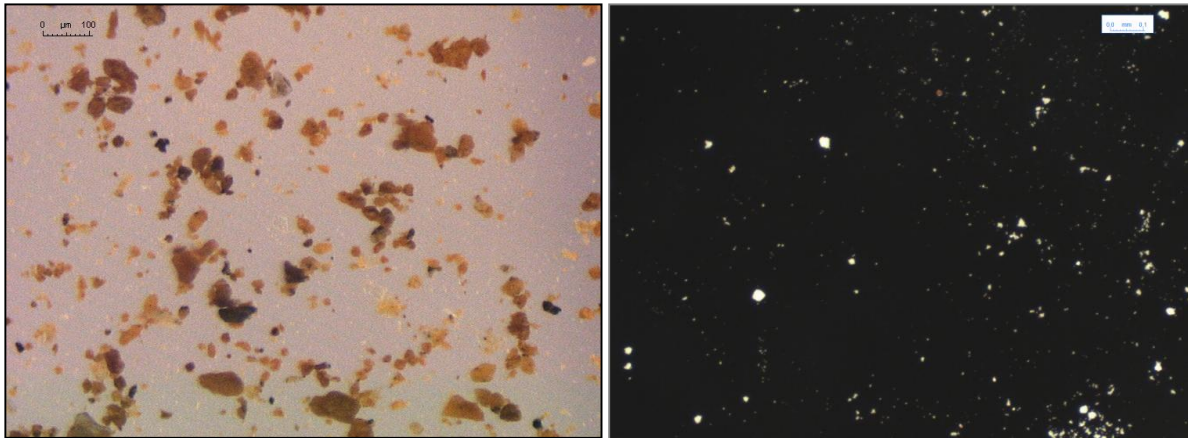


Figure III-5 : Photographies à la loupe binoculaire de particules d'analogie de sol JSC Mars-1 (à gauche), ou de montmorillonite (à droite), déposées sur un dépôt de glycine. Les échelles correspondent à 100 μm sur les deux photographies.

Les particules minérales déposées à l'aide du tamis ne recouvrent qu'une faible part de la surface des échantillons. Ce mode de dépôt permet de minimiser l'extinction du faisceau IR par les particules et autorise l'interaction directe entre les molécules organiques et le faisceau UV ou bien avec la couche de glace d'eau. Le principal désavantage de cette méthode de dépôt est la faible interaction entre la matière organique et les particules minérales. En effet les particules sont simplement déposées physiquement sur l'échantillon et la matière organique n'est donc probablement pas adsorbée à la surface des particules.

III.1.D- LE DEPOT DE COUCHE DE GLACE D'EAU

Nous avons vu dans le chapitre II que la présence de glace d'eau dans le sol pouvait conduire à la formation d'oxydants comme des radicaux hydroxyl ou du peroxyde d'hydrogène (Huguenin *et al.*, 1979, Hurowitz *et al.*, 2007, Davila *et al.*, 2008). De plus une partie du peroxyde d'hydrogène formé dans l'atmosphère ou dans le sol pourrait diffuser profondément dans le sol et il est probable qu'il puisse condenser sous forme de glace contenant de l'eau et du peroxyde d'hydrogène. La présence de glace d'eau semble donc être un élément clé dans la formation d'oxydants dans le sol de Mars.

Les échantillons d'intérêt pour le dispositif MOMIE peuvent ainsi contenir une couche de glace d'eau afin de comprendre son influence sur l'évolution de la matière organique. Quelques micromètres de glace d'eau sont donc déposés sur les échantillons par condensation de vapeur d'eau. Cette condensation est faite à approximativement -55°C , au sein du réacteur à l'aide du dispositif expérimental MOMIE, le protocole de dépôt de glace sur l'échantillon est décrit précisément dans la partie III.3.b.

III.2- NOUVEAU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Une part importante de mon travail de thèse a consisté à concevoir un nouveau dispositif expérimental capable de simuler les interactions qui ont probablement lieu sur Mars entre la matière organique, les minéraux, la glace d'eau et le rayonnement ultraviolet. Le dispositif peut être divisé en 6 éléments principaux (Figure III-6) :

- (A) le réacteur contenant l'échantillon dans des conditions de pression et de température représentatives de l'environnement martien actuel
- (B) : le système de génération de gaz permettant de contrôler la pression dans le réacteur et de générer de la vapeur d'eau dans le but de former une couche de glace d'eau sur l'échantillon
- (C) : le système de refroidissement permettant de contrôler la température dans le réacteur
- (D) : le système d'irradiation UV
- (E) : le système analytique, à savoir un spectromètre IRTF
- (F) : une enceinte permettant d'isoler le dispositif expérimental de l'atmosphère du laboratoire

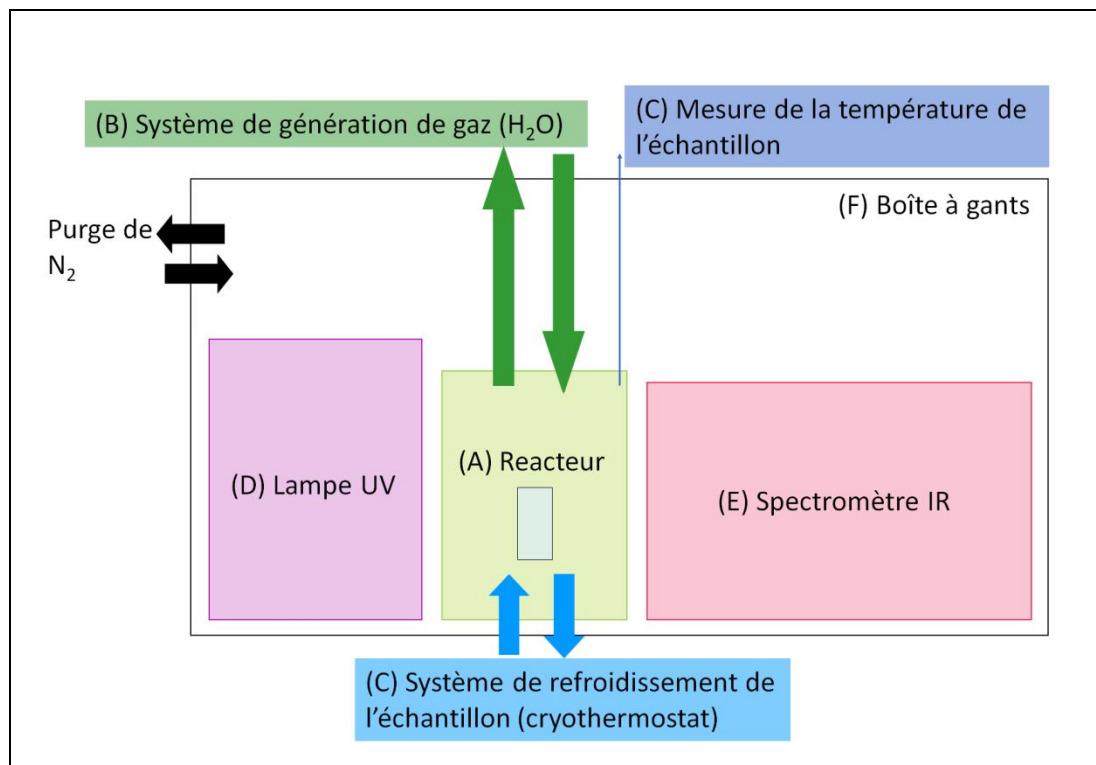


Figure III-6 : Schéma du dispositif expérimental. Le rectangle gris dans le réacteur représente l'échantillon.

Le développement du dispositif expérimental présenté dans ce travail s'est étendu sur 2 ans. Dans un premier temps j'ai géré l'acquisition d'un spectromètre infrarouge, celle d'un cryothermostat et enfin la conception et la fabrication du réacteur.

III.2.A- LE REACTEUR (A)

Afin de répondre au mieux aux contraintes analytiques et aux contraintes sur les conditions environnementales, j'ai mis en avant les spécificités suivantes :

- l'échantillon devait être maintenu au moins 7 heures (durée d'une expérience) à environ -55°C, ce qui correspond à la température moyenne à la surface de Mars. Pour répondre à cette contrainte le réacteur devait être relié à un système de refroidissement et être thermiquement isolé. Les parties externes du réacteur devaient être isolées thermiquement de l'échantillon afin d'éviter une accumulation de glace d'eau sur le réacteur au cours des expériences.
- l'échantillon devait être maintenu au moins 7 heures (durée d'une expérience) à environ 6 mbar, ce qui correspond à la pression moyenne à la surface de Mars. Pour répondre à cette contrainte le réacteur devait être relié à un système de pompage. De plus le réacteur devait être équipé d'une arrivée et d'une sortie de gaz au niveau de l'échantillon afin de faire circuler la vapeur d'eau pour former les couches de glace d'eau par condensation.
- le réacteur devait être physiquement et thermiquement isolé de l'extérieur et permettre la transmission de signal infrarouge et ultraviolet pour, respectivement, l'analyse par spectroscopie infrarouge et l'irradiation UV de l'échantillon. Ainsi le réacteur devait être équipé de part en part de fenêtres optiques dans un matériau adéquat.
- le réacteur devait représenter un faible encombrement et devait pouvoir être fixé dans le compartiment échantillon du spectromètre infrarouge.

J'ai donc rédigé le cahier des charges correspondant, et ai ensuite pu bénéficier de l'expérience en mécanique du Département Technique du LATMOS (Jean-Jacques Correia) qui a dessiné les plans du réacteur à réaliser ; j'ai interagi avec lui tout au long du « design » du réacteur pour vérifier l'adéquation entre les contraintes d'ingénierie mécanique et celles de l'opérateur. Le réacteur a ensuite été réalisé par l'entreprise STIM (Société de Tolerie Industrielle et Mécanique). Il peut être subdivisé en trois compartiments principaux (Figure III-7).

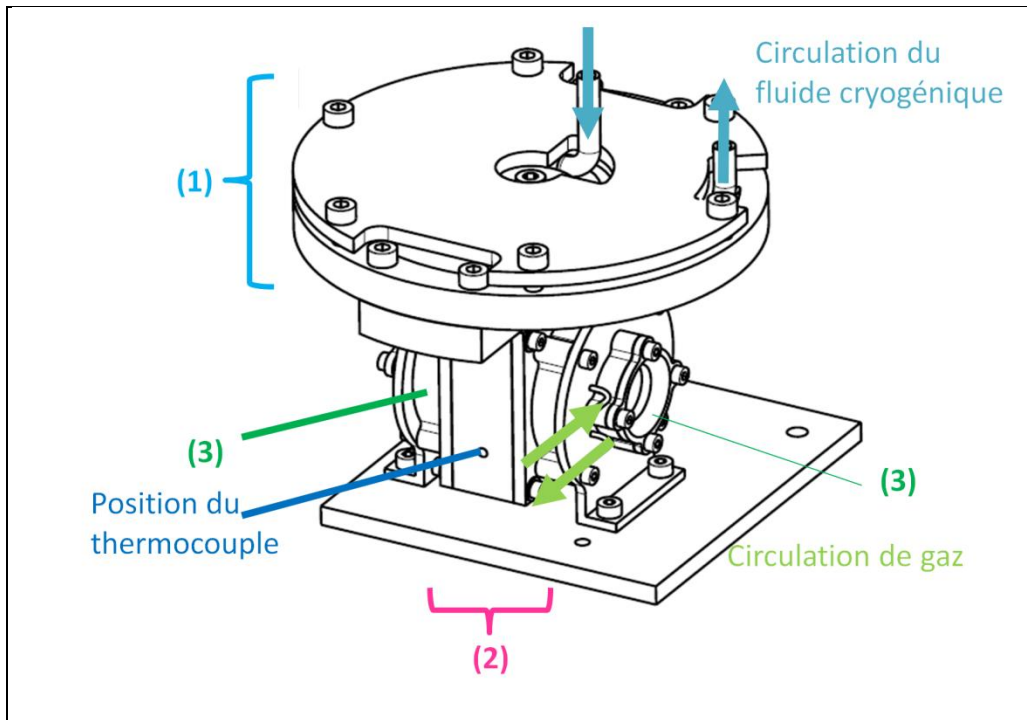


Figure III-7 : Schéma du réacteur. Les chiffres indiquent les différents compartiments du réacteur. La partie (1) est la partie supérieure permettant de connecter le réacteur au système de refroidissement, la partie (2) est la partie centrale dans laquelle est placé l'échantillon et la partie (3) est constituée de deux parties quasiment symétriques permettant d'isoler l'échantillon de l'extérieur et de transmettre les faisceaux UV et infrarouge lors de l'irradiation et l'analyse de l'échantillon.

- La partie supérieure du réacteur (1) permet de connecter le réacteur au système de refroidissement. Elle consiste en un serpentin de cuivre positionné entre deux plaques circulaires en dural (alliage de cuivre et d'aluminium, qui est un bon conducteur thermique). Dans le serpentin circule de l'huile siliconée (polyméthylsiloxane) refroidie entre -75 et -79°C , afin de refroidir les deux plaques en dural. Ces plaques sont vissées sur la partie centrale du réacteur et permettent donc de refroidir l'ensemble du réacteur par conductivité thermique.

- La partie centrale du réacteur (2) est également fabriquée en dural et renferme l'échantillon. Le contact thermique entre les compartiments (1) et (2) permet de refroidir l'échantillon jusqu'à une température approximativement égale à -55°C qui a pour objectif de simuler la température moyenne de la surface de Mars (Clancy *et al.*, 2000). Un thermocouple positionné dans la partie centrale du réacteur permet de mesurer la température au plus près de l'échantillon.

- Afin d'isoler l'échantillon de l'extérieur du réacteur, il est équipé d'éléments étanches de part et d'autre de la partie centrale. Ces éléments sont des fenêtres optiques en MgF_2 afin de permettre la transmission des rayonnements UV et infrarouge jusqu'à l'échantillon. Comme les fenêtres optiques externes sont exposées à de la vapeur d'eau, cette dernière pourrait condenser à

leur surface si leur température est trop basse. La condensation de l'eau pourrait ainsi dégrader les fenêtres optiques et générer des perturbations du signal du spectromètre infrarouge et la transmission du flux UV jusqu'à l'échantillon durant les expériences. Nous avons donc placé un isolant entre la partie centrale et les fenêtres externes afin de minimiser les échanges thermiques. Ce matériau est du peek, un plastique semi-cristallin, bon isolant thermique. Les deux plaques contenant les fenêtres externes ne sont pas identiques. L'une des deux contient deux ouvertures reliées à des tubes Swagelock de diamètre externe 1/16'' reliant le réacteur au système de génération de gaz (Figure III-7). Ces tubes permettent de maintenir une pression environ égale à 6 mbar dans le réacteur, et permettent d'acheminer la vapeur d'eau dans le but de former des couches de glace d'eau sur l'échantillon.

III.2.B- LE SYSTEME DE GENERATION DE GAZ (B)

Le système de génération de gaz permet de réguler la pression dans le réacteur à l'aide d'une pompe à palettes (Leybold Trivac E2). La pression est maintenue entre 5 et 10 mbar, ce qui est représentatif de la pression moyenne à la surface de Mars (Clancy *et al.*, 2000). De plus ce système permet de générer la vapeur d'eau à partir d'une solution d'eau distillée. Ces vapeurs sont ensuite dirigées vers le réacteur pour former les couches de glace sur l'échantillon (Figure III-8).

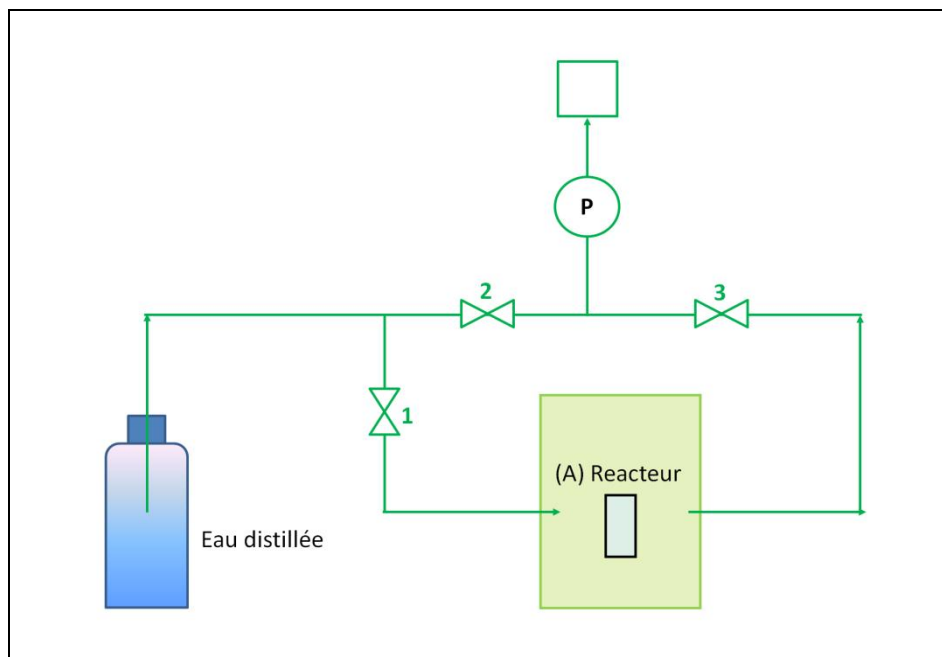





Figure III-8 : Schéma du système de génération de gaz connectant des solutions aqueuses, le système de pompage et le réacteur. Les symboles  représentent des vannes tout ou rien, le symbole  représente un capteur de pression et finalement le symbole  représente la pompe à palette.

III.2.C- LE SYSTEME DE REFROIDISSEMENT (C)

Le système de refroidissement permet de simuler les conditions de température moyenne de la surface actuelle de Mars. Le principe est simple puisque le refroidissement est généré par la circulation d'un fluide cryogénique, dans notre cas de l'huile siliconée dont la température peut être ajustée entre -85°C et $+30^{\circ}\text{C}$. La circulation de ce fluide à différentes vitesses est assurée par un cryothermostat (LAUDA Master proline RP890). Ceci nous permet de maintenir l'échantillon à la température moyenne de la surface de Mars (le protocole que j'ai mis au point permet de maintenir en effet une température de $-55^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$).

Ce protocole est notamment dépendant de la vitesse de circulation du fluide cryogénique: une faible vitesse dans le dispositif expérimental minimise les échanges thermiques à la périphérie du réacteur. En effet, j'ai pu observer que si la vitesse du fluide est rapide, celui-ci emmagasine davantage de chaleur du réacteur et donc refroidit plus efficacement la partie centrale du réacteur mais aussi les parties externes de celui-ci.

III.2.D- LE SYSTEME D'IRRADIATION UV-VISIBLE (D)

La source d'irradiation est une lampe à arc de Xénon (Arc Source "Research" 50–200W Xe de l'entreprise LOT-ORIEL) délivrant un spectre d'émission très similaire au spectre modélisé du rayonnement UV émis par le Soleil et supposé atteindre la surface de Mars (Stalport *et al.*, 2008) (

Figure III-9).

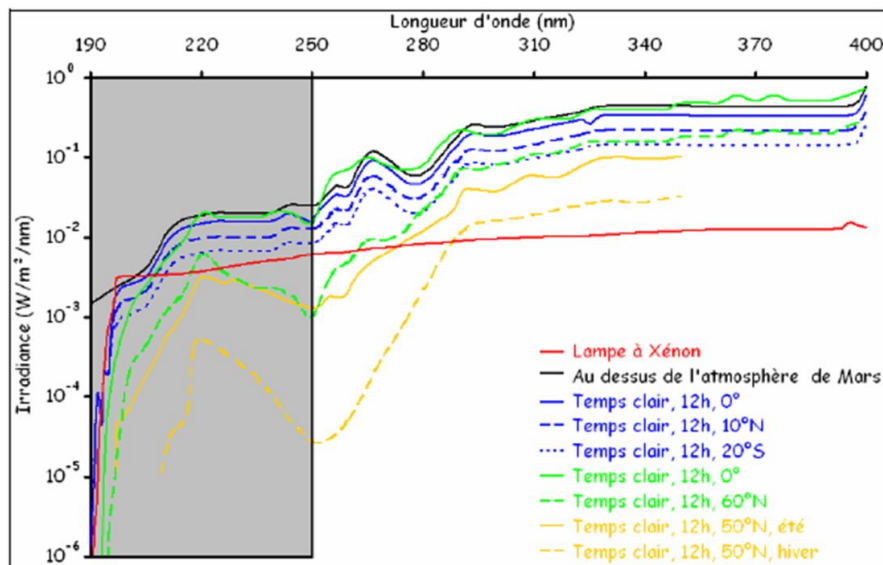


Figure III-9 : Spectre d'irradiance (en $\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$) de la lampe à arc de Xénon et spectre simulé du Soleil dans le domaine ultraviolet pouvant atteindre la surface de Mars en fonction de la longueur d'onde. Source (Stalport, 2007) à partir de (Kuhn and Atreya, 1979, Cockell *et al.*, 2000, Patel *et al.*, 2002).

Afin de garantir que les longueurs d'onde inférieures à 190 nm n'interagissent pas avec l'échantillon, j'ai placé une fenêtre en silice fondue entre la lampe et le réacteur. Cette fenêtre a été choisie parce qu'elle absorbe les longueurs d'onde inférieures à 190 nm.

III.2.E- LE SYSTEME ANALYTIQUE (E)

J'ai choisi d'étudier l'évolution de l'échantillon par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Cette technique analytique est particulièrement adaptée à l'analyse des dépôts de molécules organiques produits par le réacteur de sublimation. Le spectromètre IRTF est de marque Perkin Elmer (modèle Spectrum 100). Cette technique est à la fois qualitative, quantitative, non destructive et permet d'analyser l'échantillon en temps réel sans le manipuler. Le réacteur est placé dans le compartiment échantillon du spectromètre IRTF (Figure III-10).

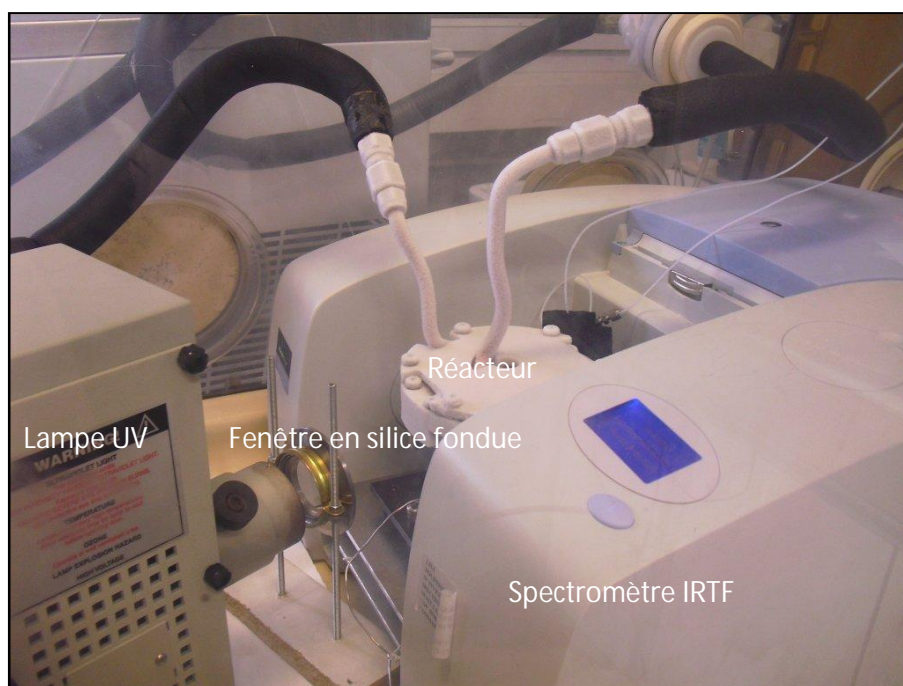


Figure III-10 : Photo du dispositif expérimental en cours d'expérience. L'huile siliconée dont la température est comprise entre -75 et -79°C circule jusqu'au réacteur. Le réacteur est refroidi, il est recouvert de givre.

Le spectromètre IRTF est équipé d'un passeur d'échantillons. Cet équipement permet habituellement d'analyser alternativement de façon automatique la référence et l'échantillon, tous deux fixés sur une position du passeur d'échantillons. Le passeur d'échantillons coulisse d'une position à une autre pour permettre l'analyse successive des deux positions. J'ai adapté le passeur d'échantillons et j'ai équipé l'une des deux positions avec un miroir concave en AlMgF_2 , l'autre position est maintenue vide. La position vide transmet le faisceau IR et permet d'analyser

l'échantillon par IRTF, tandis que la position équipée d'un miroir permet de focaliser le faisceau ultraviolet sur l'échantillon (Figure III-11).

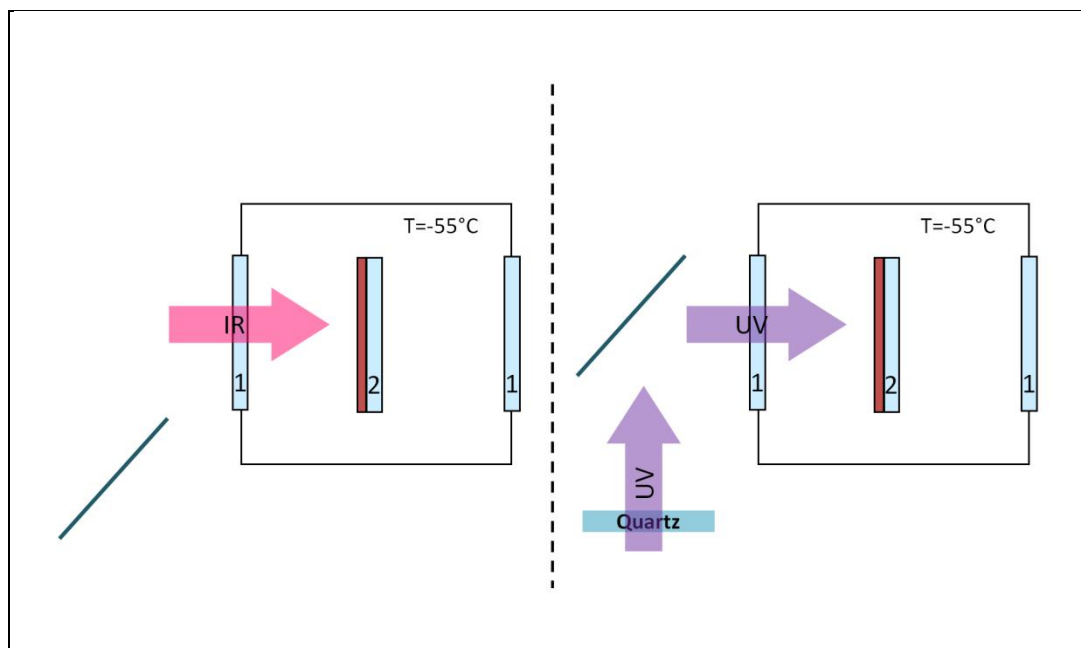


Figure III-11 : Vue du dessus du réacteur en cours d'analyse par spectroscopie infrarouge (à gauche) et en cours d'irradiation UV (à droite). Le trait diagonal bleu foncé représente le miroir mobile en AlMgF_2 . Les fenêtres 1 représentent les hublots externes et les fenêtres 2 représentent les fenêtres de dépôt de l'échantillon. La fenêtre en quartz présentée dans la figure de droite est la fenêtre absorbant les longueurs d'ondes inférieures à 190 nm.

Au cours de tests préliminaires, le spectromètre IRTF a subi une contamination interne en huile siliconée (polyméthylsiloxane, l'huile du système de refroidissement). Le polyméthylsiloxane absorbe dans le domaine infrarouge, elle est donc visible sur les spectres infrarouges mais sa contribution diminue au cours du temps (Annexe 1). La source du spectromètre a connu depuis de nombreuses avaries. Il s'est avéré que le polyméthylsiloxane, une molécule contenant du silicium, condensait sur la source sous la forme de verre de silice et cristallisait grâce à la température élevée de la source. Pour limiter cette condensation sur la source j'ai mis en place un système permettant une circulation continue d'azote dans le spectromètre au cours des expériences.

III.2.F- LA BOITE A GANTS (F)

Afin de limiter la condensation de vapeur d'eau sur le réacteur et limiter la formation d'ozone par photolyse de l'oxygène, le dispositif expérimental est placé dans une boîte à gants purgée à l'azote de qualité industrielle (Linde, pureté 99,995 %). En effet la vapeur d'eau peut condenser sur le réacteur (Figure III-10), notamment sur les fenêtres externes qui peuvent s'altérer après un contact prolongé avec de l'eau. L'ozone gazeux quant à lui absorbe le rayonnement UV et

pourrait absorber une partie du flux UV émis par la lampe, de plus c'est une espèce irritante pour les voies respiratoires de l'opérateur.

III.3- PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TRAITEMENT DES DONNEES

Cette partie détaille le protocole expérimental de préparation des échantillons et de leur irradiation, ainsi que la méthodologie utilisée pour le traitement des données. Ces méthodologies sont décrites en illustrant le cas de l'échantillon le plus complexe, consistant en l'irradiation d'un échantillon contenant une couche de molécules organiques, des particules minérales et une couche de glace d'eau.

III.3.A- PREPARATION DES ECHANTILLONS

La première étape consiste à déposer une couche de la molécule organique étudiée, en l'occurrence ici une couche de glycine. Ce dépôt est réalisé à partir du réacteur de sublimation dans les conditions expérimentales suivantes : la pression dans le réacteur est environ égale à 10^{-3} mbar et la température du four égale à 130 °C. Tous les échantillons de glycine étudiés dans ce travail font 212 ± 8 nm d'épaisseur d'après la formule détaillée en III.1.b.

Les particules minérales (JSC Mars-1 ou montmorillonite) sont directement déposées sur le dépôt de glycine à l'aide d'un tamis de diamètre 100 μ m. Le dépôt n'est pas homogène (Figure III-5), il s'apparente à des particules discrètes de diamètre variable. Il est important que les particules minérales adhèrent au dépôt de molécules organiques afin d'éviter qu'elles ne soient entraînées par le flux du pompage au sein du réacteur MOMIE. Ainsi seules les particules minérales directement en contact avec la glycine résisteront aux conditions opératoires. De plus la technique d'analyse est la spectroscopie infrarouge en transmission, donc la présence des particules minérales doit tout de même garantir une transmission importante du signal infrarouge. Pour ces raisons, la quantité de particules déposées est très faible (la masse de minéraux déposée sur les échantillons est trop faible pour être quantifiée), cependant on peut estimer la superficie de l'échantillon couverte par les particules minérales grâce aux prises de vues réalisées à la loupe binoculaire (Figure III-5).

III.3.B- DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE « TYPE »

Avant de débiter une expérience MOMIE, il convient de mettre en place le dispositif expérimental et de préparer les éventuelles couches de glace.

- Installation du dispositif expérimental

L'échantillon est placé dans la partie centrale du réacteur, puis le réacteur est fermé. Le réacteur est ensuite fixé dans le compartiment échantillon du spectromètre IRTF et les tuyaux Swagelock en inox sont vissés à une union Swagelock permettant de connecter le réacteur au système de génération de gaz. Le thermocouple est enrobé d'une pâte thermoconductrice et inséré dans une encoche du réacteur, permettant ainsi de mesurer la température au plus près de l'échantillon. Le spectromètre IRTF est allumé avec ou sans flux gazeux d'azote en continu selon la date à laquelle l'expérience a été réalisée (avant ou après la mise en place de cette circulation). En dernier lieu la boîte à gants est fermée afin d'assurer correctement l'étanchéité du dispositif vis-à-vis de l'extérieur.

- Contrôle des conditions environnementales

La boîte à gants est purgée à l'azote de qualité industrielle (Linde, pureté 99,995 %) ce qui permet d'évacuer les gaz présents dans la boîte à gants notamment le dioxygène et la vapeur d'eau. Une fois la purge terminée, une surpression d'azote (de l'ordre de 2 mbar) est maintenue dans la boîte à gants tout au long de l'expérience pour limiter l'entrée d'air atmosphérique.

Lors de la purge de la boîte à gants et de l'ensemble de l'expérience, le réacteur est connecté au système de génération de gaz. Dans un premier temps l'objectif n'est pas de former de couche de glace sur l'échantillon mais de le connecter au système de pompage (vannes 1 et 2 fermées et vanne 3 ouverte, représentées dans la Figure III-8). A l'équilibre, la pression dans le réacteur est comprise entre 5 et 10 mbar. En ce qui concerne le contrôle des conditions de température, on applique une consigne de température au cryothermostat égale à -75°C ou -79°C selon la vitesse de circulation du fluide. Le fluide se refroidit progressivement et refroidit par contact thermique l'échantillon grâce à la circulation dans le serpentin de cuivre sur le sommet du réacteur. La température d'équilibre près de l'échantillon est comprise entre -52 et -58°C . Une fois la pression et la température d'équilibre atteintes, on acquiert un spectre infrarouge pour caractériser l'échantillon. Pour cela on s'assure que le passeur d'échantillon est dans la bonne position (pas de miroir sur le trajet optique). Le spectre en énergie de l'échantillon est acquis pour des longueurs d'ondes comprises entre 7000 et 1000 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} .

- Formation d'une couche de glace sur l'échantillon

Le protocole de formation des couches de glace d'eau nécessite plusieurs étapes. Dans un premier temps on isole le réacteur du dispositif de pompage et on met sous pompage la bouteille d'eau distillée (vannes 1 et 3 fermées et vanne 2 ouverte, représentées dans la Figure III-8). Une fois que la pression atteint environ 100 mbar dans la bouteille d'eau distillée, on ouvre la vanne entre la bouteille et le réacteur pendant 30 sec ou 1 min selon l'expérience, tout en laissant le système isolé du système de pompage (vannes 2 et 3 fermées et 1 ouverte, représentées dans la Figure III-8). A la fin du temps imparti, on se place dans les conditions expérimentales « classiques » (vannes 1 et 2 fermées et 3 ouverte, représentées dans la Figure III-8). La pression dans le réacteur est alors supérieure à la pression d'équilibre, il faut attendre que celle-ci s'équilibre avant de commencer l'expérience.

Une fois la couche de glace formée on acquiert régulièrement des spectres IRTF de l'échantillon tout en surveillant l'énergie totale reçue par le détecteur. On observe que l'énergie reçue par le détecteur diminue rapidement à cause de la condensation de la glace, puis se stabilise. Lorsque l'énergie se stabilise, l'expérience peut débuter.

- Irradiation de l'échantillon

Dans un premier temps on vérifie que le passeur d'échantillon est dans la bonne position, c'est-à-dire que le miroir est placé de façon à diriger le faisceau UV sur l'échantillon. On commence alors l'irradiation UV et on poursuit l'irradiation de l'échantillon pendant un temps donné. Lors des expériences décrites dans ce manuscrit, j'ai choisi de réaliser des irradiations de 10 minutes afin de bénéficier de nombreuses données tout en limitant la durée des expériences. Une fois l'irradiation terminée on éteint la lampe UV et on change la position du passeur d'échantillon afin de pouvoir analyser l'échantillon. On acquiert un spectre de l'échantillon. Dans le cas où la quantité de glace est suffisante pour poursuivre l'irradiation on reprend au début de la section « Irradiation de l'échantillon », dans le cas contraire on forme de nouveau une couche de glace (section « Formation de couche de glace »).

- Fin de l'expérience

Une fois que la durée d'irradiation souhaitée est atteinte, on stoppe l'alimentation en diazote de la boîte à gants pour arrêter le maintien de la surpression, puis on remonte la température à laquelle est soumis l'échantillon en appliquant une consigne de température égale à 20°C, le réacteur et l'échantillon restant sous pompage.

III.3.C- TRAITEMENT DES DONNEES

Le réacteur maintient l'échantillon dans des conditions de température et de pression particulières. Le dispositif ne permet pas d'acquérir de spectre IR de référence (fenêtre en MgF₂ nue) dans des conditions environnementales identiques à celles de l'échantillon immédiatement avant chaque spectre IR de l'échantillon. Ainsi on ne dispose pas de spectre de référence associé à chaque spectre acquis durant l'expérience. Pour cette raison j'acquiers des spectres en énergie et je calcule les spectres en absorption à partir d'un échantillon de référence acquis ultérieurement dans les mêmes conditions expérimentales. Le spectre d'un échantillon « référence » est le spectre en énergie d'une fenêtre en MgF₂ sans dépôt placée dans le réacteur installé dans la boîte à gants en suppression de diazote dans des conditions de température et de pression similaires aux conditions expérimentales.

Après une expérience je dispose de nombreux spectres en énergie. La première étape est le calcul des spectres en transmittance (T) en % associés aux spectres en énergie (normalisés en présence de glace) :

$$\frac{I_t}{I_b} = T_t$$

où I_t est le spectre en énergie de l'échantillon au temps t et I_b le spectre en énergie d'un blanc (fenêtre en MgF₂ dans le réacteur dans des conditions de température et pression similaires).

Une fois ces spectres en transmittance calculés, on peut en tirer une information structurale de la molécule (morphologie des spectres infrarouges) et une information cinétique sur l'évolution de la molécule organique. La loi de Beer Lambert exprime que pour une longueur d'onde donnée :

$$A_t = -\log(T_t) = \epsilon l C_t$$

où A_t est l'absorbance du spectre au temps t , T_t est la transmittance du spectre au temps t à la longueur d'onde donnée, ϵ est le coefficient d'extinction molaire de la molécule (mol⁻¹.m²), l est la longueur du trajet optique (m) et C_t est la concentration molaire de la molécule (mol.m⁻³) au temps t . Ainsi l'absorbance est proportionnelle à la quantité de matière. Donc l'aire des bandes spectrales caractéristiques de la molécule étudiée est proportionnelle à la quantité restante de molécule organique. Finalement la dernière étape consiste en le calcul des aires de bandes caractéristiques de la molécule étudiée au temps t . En calculant le rapport suivant :

$$\frac{Aire_t}{Aire_0} \propto \frac{C_t}{C_0}$$

où $Aire_t$ est l'aire d'un massif de bandes d'absorption donné au temps t et $Aire_0$ est l'aire du même massif avant l'irradiation. En traçant ce rapport en fonction du temps on pourra déterminer la cinétique de dégradation de la molécule.

Le dispositif expérimental a été conçu dans le but d'apporter des informations cinétiques et structurelles sur l'évolution des molécules organiques étudiées dans des conditions environnementales martiennes. Le protocole mis en place permet d'analyser qualitativement et quantitativement l'échantillon en temps réel et sans le manipuler. Ce dispositif expérimental et le protocole mis en place ont permis d'apporter une grande plus value par rapport au premier dispositif expérimental. Mes travaux de thèse ont principalement été centrés sur la qualification du dispositif expérimental ainsi que sur la caractérisation de l'évolution de la glycine soumise à des processus d'oxydation et de photolyse. Dans ce but j'ai mené de nombreuses expériences dont les résultats sont présentés et discutés dans le chapitre suivant.

RÉFÉRENCES

- Allen, C. C., Morris, R. V., Jager, K. M., Golden, D. C., Lindstrom, D. J., Lindstrom, M. M. & Lockwood, J. P. (1998) Martian Regolith Simulant LSC Mars-1. *Lunar and Planetary Science Conference*.
- Allen, C. C., Morris, R. V., Lindstrom, D. J., Lindstrom, M. M. & Lockwood, J. P. (1997) JSC Mars-1: Martian Regolith Simulant. *Lunar and planetary Science*.
- Botta, O. & Bada, J. L. (2002) Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics*, 23, 411-467.
- Clancy, R. T., Sandor, B. J., Wolff, M. J., Christensen, P. R., Smith, M. D., Pearl, J. C., Conrath, B. J. & Wilson, R. J. (2000) An intercomparison of ground-based millimeter, MGS TES, and Viking atmospheric temperature measurements: Seasonal and interannual variability of temperatures and dust loading in the global Mars atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 105, 9553-9571.
- Cockell, C. S., Catling, D. C., Davis, W. L., Snook, K., Kepner, R. L., Lee, P. & McKay, C. P. (2000) The ultraviolet environment of Mars: biological implications past, present, and future. *Icarus*, 146, 343-359. doi:10.1006/icar.2000.6393.
- Davila, A. F., Fairen, A. G., Gago-Duport, L., Stoker, C., Amils, R., Bonaccorsi, R., Zavaleta, J., Lim, D. S., Schulze-Makuch, D. & McKay, C. P. (2008) Subsurface formation of oxidants on Mars and implications for the preservation of organic biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 456-463. doi:10.1016/j.epsl.2008.05.015.
- Elsila, J. E., Glavin, D. P. & Dworkin, J. P. (2009) Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics and Planetary Science*, 44, 1323-1330.
- Guan, Y. Y., Fray, N., Coll, P., Macari, F., Chaput, D., Raulin, F. & Cottin, H. (2010) UVolution: Compared photochemistry of prebiotic organic compounds in low Earth orbit and in the laboratory. *Planetary and Space Science*, 58, 1327-1346.
- Hennet, R. J. C., Holm, N. G. & Engel, M. H. (1992) Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: A perpetual phenomenon? *Naturwissenschaften*, 79, 361-365.
- Huguenin, R. L., Miller, K. J. & Harwood, W. S. (1979) Frost-weathering on Mars: Experimental evidence for peroxide formation. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 103-132.

- Hurowitz, J. A., Tosca, N. J., McLennan, S. M. & Schoonen, M. A. A. (2007) Production of hydrogen peroxide in Martian and lunar soils. *Earth and Planetary Science Letters*, 255, 41-52. doi:10.1016/j.epsl.2006.12.004.
- Kuhn, W. R. & Atreya, S. K. (1979) Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 57-64.
- Miller, S. L. (1953) A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*, 117, 528-529.
- Miller, S. L. (1957) The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges. *Biochimica et Biophysica Acta*, 23, 480-489.
- Milliken, R. E., Edgett, K. S., Swayze, G., Clark, R. N., Thomson, B. J., Anderson, R. & Bell, J. F. (2009) Clay and Sulfate-bearing Rocks in a Stratigraphic Sequence in Gale Crater. *LPI. The Woodlands-Texas*.
- Milliken, R. E., Grotzinger, J. P. & Thomson, B. J. (2010) Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater. *Geophys. Res. Lett.*, 37, L04201.
- Morris, R. V., Golden, D. C., Bell, J. F., Lauer Jr, H. V. & Adams, J. B. (1993) Pigmenting agents in martian soils: Inferences from spectral, Mössbauer, and magnetic properties of nanophase and other iron oxides in Hawaiian palagonitic soil PN-9. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4597-4609.
- Oro, J. & 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. & Catling, D. C. (2002) Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science*, 50, 915-927.
- Peters, G. H., Abbey, W., Bearman, G. H., Mungas, G. S., Smith, J. A., Anderson, R. C., Douglas, S. & Beegle, L. W. (2008) Mojave Mars simulant--Characterization of a new geologic Mars analog. *Icarus*, 197, 470-479.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J. F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R. E., Gondet, B. & Gomez, C. (2005) Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, 438, 623-627.

- Rogers, A. D. & Bandfield, J. L. (2009) Mineralogical characterization of Mars Science Laboratory candidate landing sites from THEMIS and TES data. *Icarus*, 203, 437-453.
- Stalport, F. (2007) Recherche d'indices de vie sur Mars. *Thèse*.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. & Raulin, F. (2008) Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project. *Advances in Space Research*, 42, 2014-2018. doi: 10.1016/j.asr.2007.07.004.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. & Raulin, F. (2009) Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface radiation conditions. *Astrobiology*, 9, 543-549.
- Stalport, F., Guan, Y. Y., Coll, P., Szopa, C., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D. & Cottin, H. (2010) UVolution, a Photochemistry Experiment in Low Earth Orbit: Investigation of the Photostability of Carboxylic Acids Exposed to Mars Surface UV Radiation Conditions. *Astrobiology*, 10, 449-461.
- Stoker, C., Mancinelli, R., Tsay, F. D., Kim, S. S., White, L. & Sculley, J. (1989) Degradation of organic compounds under simulated martian conditions. *Lunar and Planetary Institute*.
- Stoker, C. R. & 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. & Ehrenfreund, P. (2006) The effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids. *Planetary and Space Science*, 54, 296-302.
- Yanagawa, H. & Kobayashi, K. (1992) An experimental approach to chemical evolution in submarine hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 22, 147-159.

CHAPITRE IV : RESUME

L'étude de l'évolution de la glycine dans différentes conditions expérimentales a permis dans un premier temps de valider la méthodologie mise en place et de mettre en évidence de nouvelles contraintes à prendre en compte dans les protocoles expérimentaux utilisés. Suite à cette validation, une série d'expériences visant à qualifier le dispositif MOMIE a été mis en œuvre.

Ces expériences de qualification ont permis de mettre en évidence la photodissociation de la glycine en produits gazeux. De plus, le temps de demi-vie de la glycine soumise à un rayonnement UV a pu être déterminé dans des conditions de pression et de température proches de celles de la surface de Mars. Le temps de demi-vie de la glycine déterminé au cours de ces expériences est du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées par d'autres dispositifs expérimentaux.

La présence de couches successives de glace d'eau à la surface des échantillons de glycine semble provoquer une faible accélération de la photo-dégradation de la glycine. Ce résultat pourrait être caractéristique de la formation du radical OH[•] lors de la photolyse de la glace d'eau. Cependant ces expériences ont soulevé beaucoup de questions et ce résultat mérite d'être confirmé par de nouvelles expériences.

La présence de montmorillonite de synthèse, une argile vraisemblablement présente à la surface de Mars, ne semble pas avoir d'impact sur l'évolution de la glycine. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que les interactions entre la glycine et l'argile sont mal simulées dans le dispositif. Ainsi, il importe de développer un nouveau protocole de dépôt des phases organiques et minérales permettant de maximiser leur interaction.

En conclusion le dispositif expérimental MOMIE remplit de façon très satisfaisante les objectifs auxquels il devait répondre.

CHAPTER IV: ABSTRACT

The study of the evolution of glycine in different experimental conditions allowed initially to validate the methodology used and to highlight new constraints to consider within the experimental protocols. Following the validation of the methodology, a series of experiments able to characterize the MOMIE device was carried out.

These qualification experiments have highlighted the photodissociation of glycine in gaseous products. In addition, the half-life time of glycine submitted to UV radiation has been determined under pressure and temperature conditions similar to those of the surface of Mars. The half-life time of glycine determined in these experiments is the same order of magnitude as the values of previous experimental devices.

The presence of layers of water ice on the surface samples of glycine appears to cause a slight acceleration of the photodegradation of glycine. This could be characteristic of the OH· radical formation from the photolysis of water ice. However, these experiments raised many questions and this result should be confirmed by further experiments.

The presence of synthetic montmorillonite, a clay probably present on the surface of Mars, does not seem to have an effect on the evolution of glycine. This could be explained by the fact that the interactions between glycine and montmorillonite are not well simulated in the device. Thus, it is important to develop a new deposit protocol for organic and mineral phases allowing to maximize their interaction.

In conclusion, the MOMIE experimental device satisfactorily performs the objectives.

CHAPITRE IV : EVOLUTION DE LA GLYCINE DANS DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES MARTIENNES : DEFINITION ET VALIDATION DE LA METHODOLOGIE D'ETUDE

En adéquation avec l'outil expérimental que j'ai développé, j'ai défini une méthodologie permettant d'étudier l'évolution des molécules organiques dans des conditions environnementales simulées de la surface de Mars. Afin de valider cette méthodologie, d'un point de vue pratique et théorique, j'ai mené ma toute première étude en utilisant la glycine comme échantillon organique de référence. Cette étude fait l'objet de ce chapitre dans lequel je décris la méthodologie que j'ai employée et les résultats obtenus. J'ai effectué deux campagnes d'expériences, la première dans le but de valider la méthodologie de l'étude et la deuxième dans le but de caractériser l'évolution de la glycine dans des conditions environnementales martiennes.

IV.1- SIGNATURE SPECTRALE DE LA GLYCINE DANS LE DOMAINE INFRAROUGE

Dans l'expérience MOMIE, j'utilise la spectroscopie d'absorption infrarouge comme diagnostic analytique qualitatif et quantitatif de l'évolution des molécules organiques. En conséquence, il est nécessaire de caractériser au mieux l'absorption du rayonnement infrarouge des molécules organiques étudiées dans les conditions de l'expérience.

La caractérisation par spectroscopie IR (infrarouge) de la glycine à l'état solide a fait l'objet de nombreux travaux (Ihs *et al.*, 1990, Uvdal *et al.*, 1990, Rosado *et al.*, 1998, Fischer *et al.*, 2005, Kumar *et al.*, 2005). Ces études montrent que les spectres d'absorption de la glycine solide peuvent varier en fonction des méthodes de conditionnement de l'échantillon de glycine (en poudre ou déposé sur diverses surfaces à l'aide de techniques différentes). Ces observations s'expliquent par l'existence de glycine sous différentes formes, les conditions favorisant l'existence de l'une par rapport aux autres. En conséquence, j'ai entrepris de déterminer le spectre d'absorption de dépôts de glycine réalisés à l'aide du réacteur de sublimation, et j'ai vérifié la reproductibilité de la signature spectrale pour l'ensemble des échantillons. J'ai ainsi pu m'assurer que dans les conditions de température et de pression utilisées pour déposer la glycine sur le MgF_2 , le réacteur de sublimation ne produit qu'un seul type de dépôt de glycine.

Les dépôts de glycine étudiés durant ces travaux de thèse ont été formés par sublimation de glycine solide (Prolabo, 98%). Les spectres infrarouges indiquent que la glycine déposée sur des fenêtres en MgF_2 adopte une structure cristalline (zwitterionique : $NH_3^+-CH_2-COO^-$) dont la cohésion est maintenue par des liaisons hydrogène entre les groupements NH_3^+ et COO^- . En spectroscopie infrarouge, la structure zwitterionique de la glycine se distingue par une bande d'absorption à 1524 cm^{-1} caractéristique de la déformation du groupement NH_3^+ et par l'absence d'une bande vers 3500 cm^{-1} caractéristique du stretching du groupement OH (Ihs *et al.*, 1990, Rosado *et al.*, 1998, Kumar *et al.*, 2005). Les attributions des bandes d'absorption des dépôts de glycine obtenus à l'aide du réacteur de sublimation sont présentées dans la Figure IV-1 et le Tableau IV-1.

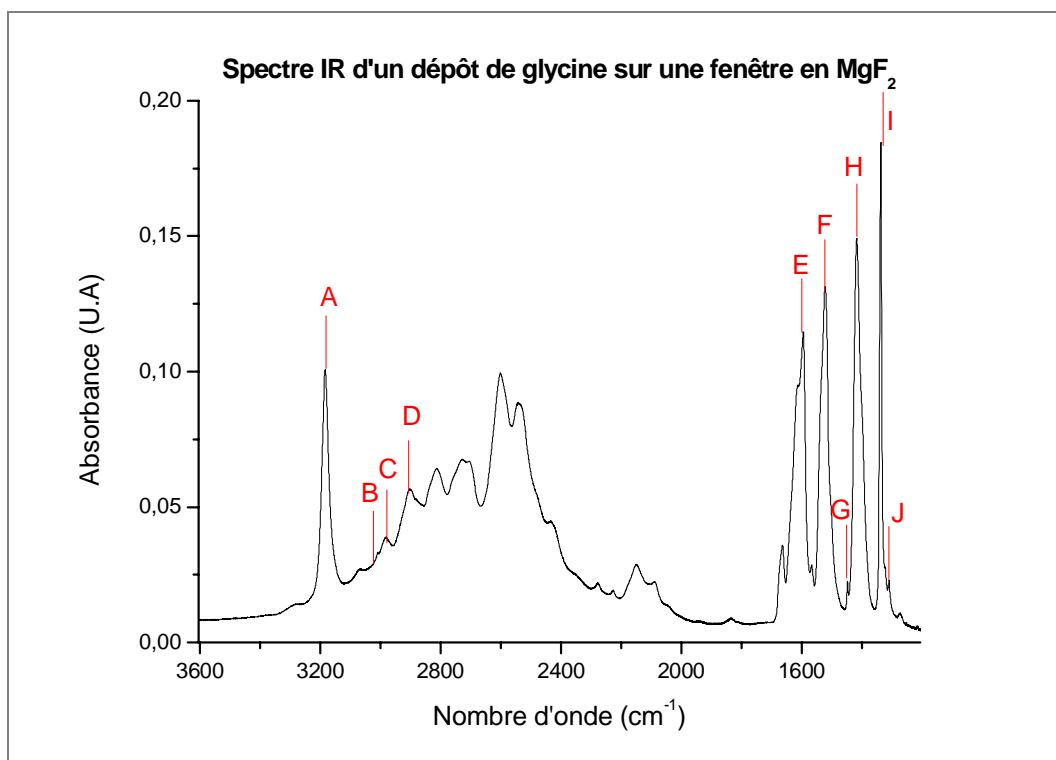


Figure IV-1 : Spectre infrarouge en absorbance d'un échantillon de glycine de type zwitterionique, déposé sur une fenêtre en MgF_2 à l'aide du réacteur de sublimation. Les autres bandes spectrales n'ont pas été attribuées mais sont présentes dans tous les spectres de glycine acquis dans le cadre des expériences MOMIE.

Le spectre IR de la glycine zwitterionique présente deux principaux domaines d'absorption, à savoir le premier domaine spectral s'étendant approximativement entre 3340 et 1770 cm^{-1} , et le second deuxième domaine spectral qui s'étend approximativement entre 1700 et 1300 cm^{-1} .

Label	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
A	$\nu_{as} \text{NH}_3^+$	3176
B	$\nu_{as} \text{CH}_2$	3007
C	$\nu_s \text{CH}_2$	2970
D	$\nu_s \text{NH}_3^+$	2899
E	$\nu_{as} \text{COO}^-$	1596
F	$\delta_s \text{NH}_3^+$	1505, 1525
G	δCH_2	1444, 1460
H	$\nu_s \text{COO}^-$	1401, 1413
I	ωCH_2	1334
J	$\tau w \text{CH}_2$	1310

Tableau IV-1 : Attribution des principales bandes visibles sur nos spectres IR. ν stretching, δ bending, ω wagging, ρ rocking, τw twisting, τ torsion, s symmetric, as asymmetric (Uvdal *et al.*, 1990, Rosado *et al.*, 1998)

Les spectres IR de glycine obtenus grâce au réacteur de sublimation sont cohérents avec les données bibliographiques traitant de la glycine cristalline zwitterionique.

Le traitement des données au cours des expériences n'a pas nécessité de correction de ligne de base. En effet afin de déterminer des informations cinétiques à partir des spectres IR, j'ai calculé l'aire de certaines bandes spectrales de la glycine pour chaque spectre en absorption et j'ai ensuite calculé le rapport A_t/A_0 pour ces bandes spectrales, où A_t est l'aire du domaine spectral au temps t et A_0 l'aire du domaine spectral au temps $t=0$ sec correspondant au spectre mesuré au début de l'irradiation. En traçant le ratio A_t/A_0 en fonction du temps on peut connaître la cinétique d'évolution de la quantité de glycine tout au long de l'expérience.

IV.2- VALIDATION DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE CHOISIE POUR MOMIE

Après la mise en place du dispositif expérimental j'ai effectué une série d'expériences préliminaires avec la glycine. Ces expériences consistent à soumettre la glycine à différentes conditions environnementales afin de mettre en évidence des différences notables en termes de cinétique d'évolution selon les conditions de l'expérience. Elles visent également à identifier d'éventuelles réserves expérimentales afin de pouvoir les corriger ou bien les prendre en compte lors du traitement de données.

Dans un premier temps j'ai mis en place des expériences témoin afin de m'assurer de la stabilité de la glycine dans les conditions de température et de pression moyennes du dispositif. Ces conditions "moyennes" signifient des conditions médianes vis à vis de la gamme prévue des conditions expérimentales de MOMIE. Ensuite, j'ai mené des expériences d'irradiation de différents échantillons de glycine pour estimer l'impact des conditions environnementales sur la photostabilité de la glycine.

Durant ces tests de validation j'ai délibérément étudié l'évolution de l'aire de domaines spectraux très larges. Ainsi, j'ai étudié le comportement de l'ensemble des paramètres au cours de l'expérience. Cette stratégie m'a permis de définir un traitement de données adapté à l'étude cinétique de l'évolution de la glycine et j'ai appliqué ce traitement de données durant les expériences de qualification décrites dans la partie IV.3.

IV.2.A- EXPERIENCES TEMOINS

Dans un premier temps j'ai procédé à des expériences témoin afin de vérifier la stabilité de la glycine en l'absence de rayonnement UV (Tableau IV-2).

Expérience	Glace d'eau	Sol	Température (°C)	Pression (mbar)
V-Gly-S	non	JSC Mars-1 ¹	-55 à -56	5
V-Gly-G	oui	non	-57	5 - 37

Tableau IV-2 : Tableau récapitulatif décrivant les conditions opératoires des deux expériences témoins. L'expérience V-Gly-S concerne l'étude de l'évolution d'un échantillon de glycine "recouvert" de quelques particules de JSC Mars-1¹ et l'expérience V-Gly-G est dédiée à l'étude de l'évolution de glycine en présence de glace d'eau.

Ces expériences sont destinées à mettre en évidence d'éventuelles interactions entre la glycine et les particules minérales d'analogie de sol martien JSC Mars-1¹, ou bien avec la glace d'eau, qui pourraient provoquer un signal parasite sur les données IR ou conduire à l'évolution ou à la dégradation de la glycine.

- Expérience V-Gly-S

L'échantillon étudié au cours de l'expérience V-Gly-S consiste en un dépôt de glycine "recouvert" de quelques particules de JSC Mars-1 déposées à l'aide d'un tamis de 100 micromètres de diamètre. Cette expérience a pour objectif de mettre en évidence une éventuelle diminution de la

¹ Le JSC Mars-1 est un des analogues de sol martien les plus largement utilisés par la communauté scientifique depuis 1997. Il contient majoritairement de la palagonite, un mélange de minéraux résultant de l'altération aqueuse de basaltes, du fer (majoritairement sous forme Fe (III)) et moins de 1 % en masse d'argiles.

quantité de glycine due à l'interaction avec les particules minérales dans les conditions de pression et de température moyennes. De plus, cette expérience permettra de calculer l'incertitude associée à la mesure par spectroscopie IR. J'ai acquis régulièrement des spectres IR de l'échantillon (en moyenne toutes les 10 minutes) afin de disposer d'informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon tout au long de l'expérience. Au moment de l'acquisition de chaque spectre IR, la valeur de la température et de la pression au plus près de l'échantillon est relevée (Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-55	5
18	-55	5
29	-56	5
41	-56	5
53	-56	5
66	-56	5
77	-56	5
89	-56	5
101	-56	5
112	-56	5

Tableau IV-3 : Conditions de température et de pression régnant dans le réacteur MOMIE lors de l'acquisition de spectres IR de l'échantillon au cours de l'expérience V-Gly-S.

- Résultats

A partir des spectres IR acquis durant l'expérience (Figure IV-2), j'ai pu calculer les rapports A_t/A_0 des deux domaines d'absorption IR de la glycine. L'évolution de ces rapports et de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre infrarouge en fonction du temps d'exposition sont présentés dans la Figure IV-2.

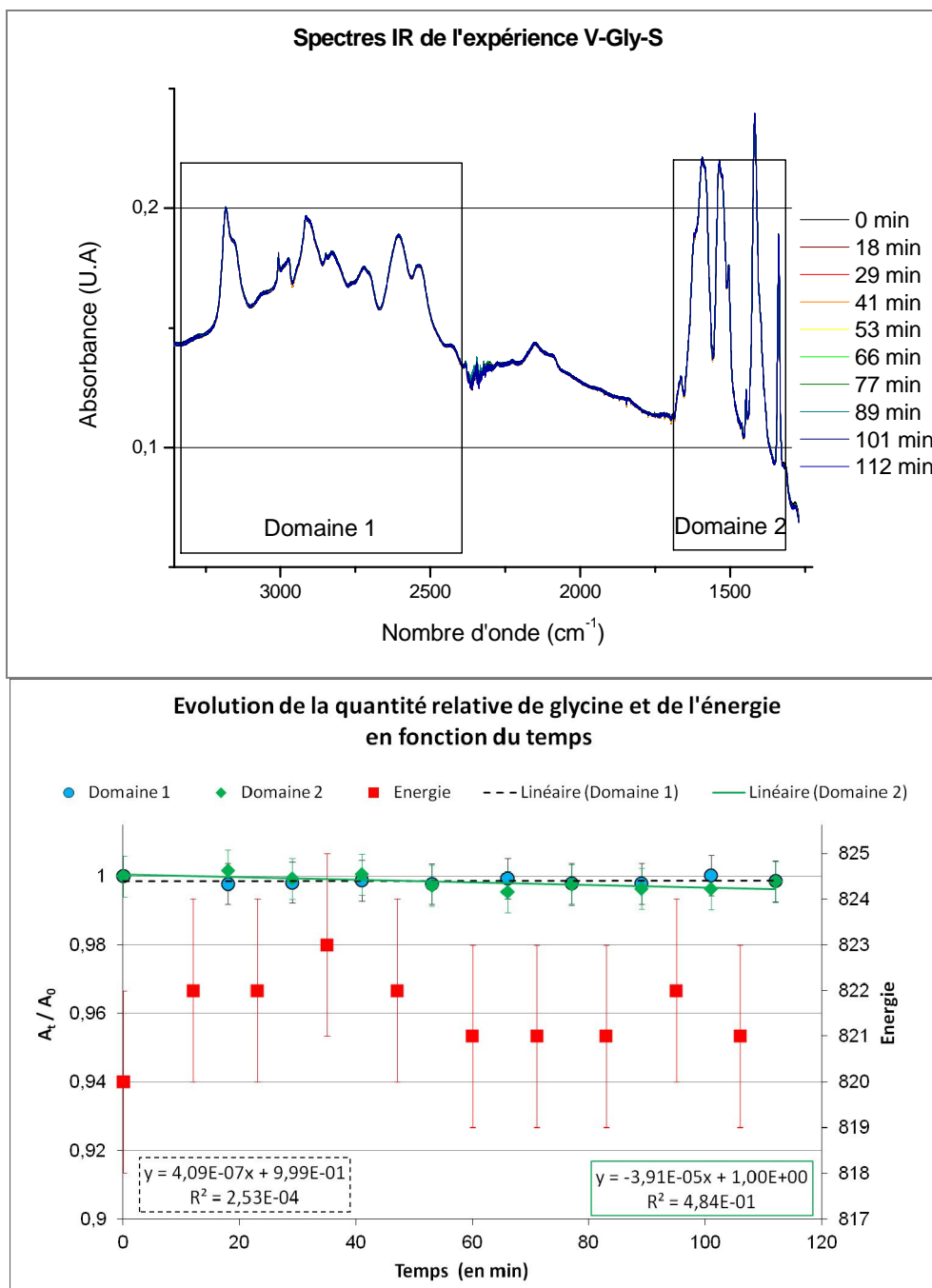


Figure IV-2 : En haut : ensemble des spectres IR acquis lors de l'expérience V-Gly-S. En bas : Evolution du ratio A_t/A_0 des domaines d'absorption de la glycine et de l'énergie en présence de JSC Mars-1 (expérience V-Gly-S). Les cercles bleus, les losanges verts correspondent respectivement au ratio de l'aire du domaine spectral 1 et 2 de la glycine au temps t par rapport au temps 0. Les carrés rouges représentent la valeur de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre et relevée juste avant l'acquisition des spectres IR.

Les spectres infrarouges acquis tout au long de l'expérience sont strictement identiques suggérant ainsi que la quantité et la nature de la glycine n'a pas évolué au cours du temps. Cependant l'allure générale des spectres infrarouges acquis au cours de l'expérience est particulière et diffère du spectre présenté dans la Figure IV-1. En effet la bande centrée autour de 3180 cm⁻¹

semble plus large et moins intense, ceci pourrait indiquer que cette bande inclue l'absorption de deux composés différents. De plus les intensités relatives des bandes du domaine spectral 2 de la glycine différent de celles présentées dans la Figure IV-1.

Le rapport A_t/A_0 est constant tout au long de l'expérience, les variations observées sont imputables aux incertitudes introduites par la mesure par spectroscopie IR et au traitement des spectres. J'ai calculé un écart type (σ) sur les rapports A_t/A_0 du domaine spectral 2 de la glycine. J'ai appliqué des barres d'erreur égales à $\pm 3\sigma$ sur les ratios A_t/A_0 des deux domaines d'absorption. Ainsi la probabilité pour que la valeur réelle soit comprise dans les barres d'erreur est de 99,7 %. Concernant les valeurs d'énergie j'ai appliqué des barres d'erreur égales à ± 2 afin de prendre en compte la légère variabilité de la valeur d'énergie. Ces écarts-types associés à l'erreur de l'analyse par spectroscopie IR ont été appliqués à toutes les expériences de validation de la méthodologie.

- Discussion

La glycine n'est pas affectée par la présence d'analogue de sol martien. La forme générale des spectres de l'expérience V-Gly-S reste mal comprise, en effet, la présence d'analogue de sol martien JSC Mars-1 n'explique pas cette signature spectrale particulière, étant donné que les autres échantillons de glycine recouverts de particules de JSC Mars-1 présentent des spectres IR conformes à celui présenté dans la Figure IV-1. L'hypothèse la plus probable pour expliquer l'allure des spectres IR de l'expérience serait donc la présence d'une contamination.

- Expérience V-Gly-G

L'échantillon étudié durant l'expérience V-Gly-G est formé d'une couche de glace d'eau recouvrant le dépôt de glycine. L'objectif de cette expérience est d'étudier l'évolution de la quantité de glycine en présence de cette couche de glace en l'absence de rayonnement UV. Les principales interrogations liées à cette expérience sont :

- le dépôt de glycine sera-t-il qualitativement et/ou quantitativement affecté par la présence de glace d'eau ?
- quelle est la stabilité de la couche de glace dans des conditions de température et de pression simulées, représentatives des conditions moyennes actuelles de la surface de Mars?

Les conditions de température et de pression de l'expérience V-Gly-G sont indiquées dans le Tableau A2-1 en Annexe 2.

- Résultats

A partir des spectres IR acquis au cours de l'expérience, j'ai calculé l'aire des deux domaines d'absorption de la glycine et tracé leur évolution au cours du temps (Figure IV-3). Le spectre de référence (t=0) utilisé pour calculer les rapports des aires est un spectre de l'échantillon acquis après la formation de la couche de glace d'eau; aucun spectre IR n'ayant été acquis avant le dépôt de la glace d'eau à la surface de l'échantillon.

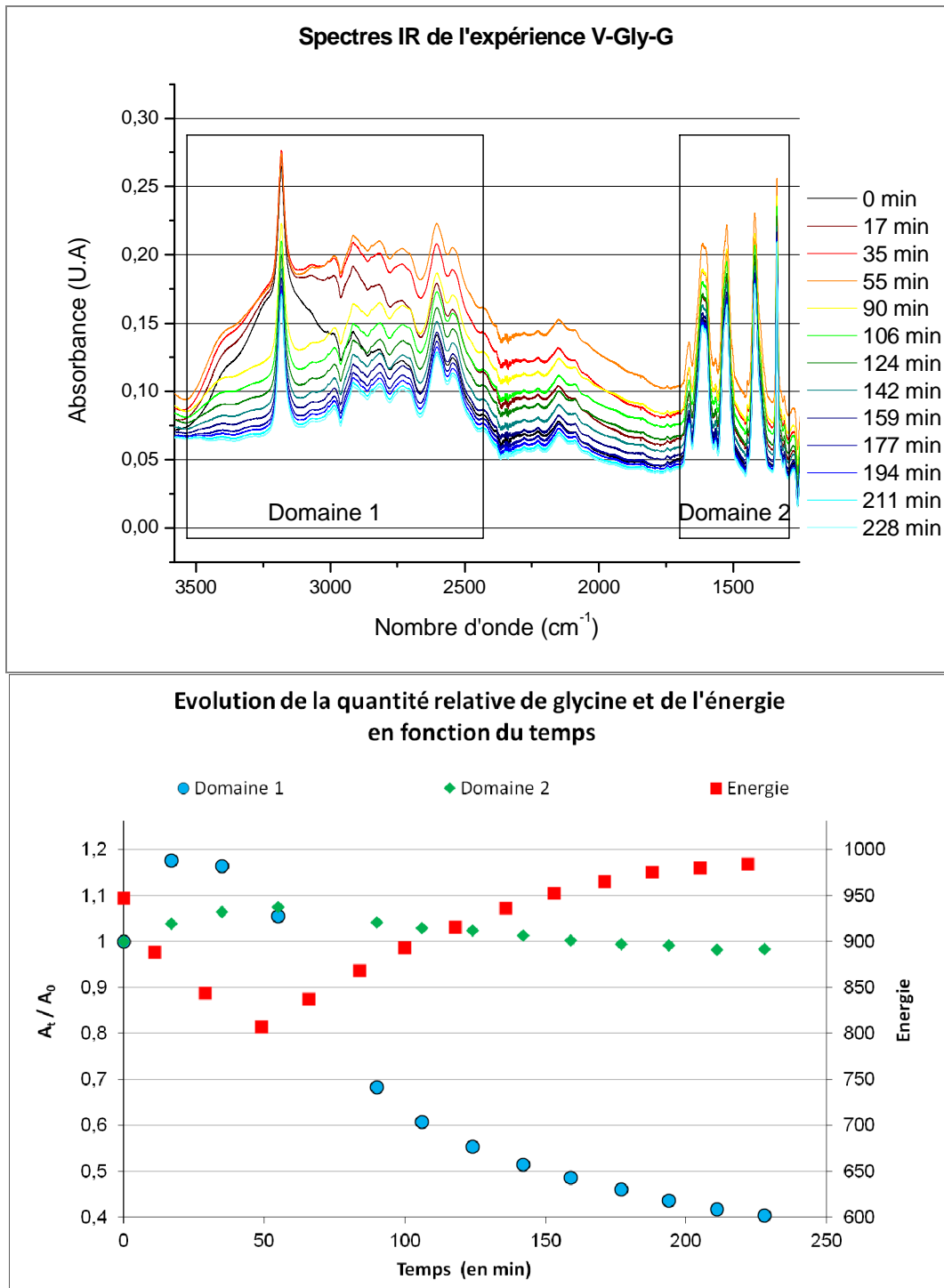


Figure IV-3 : En haut : ensemble des spectres IR acquis lors de l'expérience V-Gly-G. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en présence de glace d'eau (expérience V-Gly-G). Le code couleur est le même que pour la Figure IV-2.

A l'inverse de l'expérience V-Gly-S, les spectres IR indiquent que l'échantillon a évolué au cours de l'expérience. En effet on observe que le niveau de la ligne de base varie de manière significative au cours du temps (pendant les 55 premières minutes l'absorption de la ligne de base augmente, puis elle diminue progressivement jusqu'à être inférieure à son niveau initial). De plus, on

constate des variations de l'intensité de la bande d'absorption à 3200 cm^{-1} caractéristique de la glace d'eau. La quantité de glace d'eau suit deux tendances distinctes : dans un premier temps la quantité de glace d'eau augmente, puis celle-ci diminue rapidement. Les spectres IR acquis à la fin de l'expérience ne mettent plus en évidence de signature notable de glace d'eau, la quantité de glace d'eau à la surface de l'échantillon est donc négligeable. Les variations de la quantité de glace d'eau sur l'échantillon sont corrélées avec les variations de l'absorption de la ligne de base. En effet, lorsque la quantité de glace augmente, le niveau de la ligne de base augmente et inversement. Hormis les variations de l'intensité de l'absorption de la ligne de base et de la bande caractéristique de la glace d'eau, aucune nouvelle bande spectrale n'a été mise en évidence.

L'aire du domaine spectral 1 augmente de 17% pendant les 17 premières minutes de l'expérience puis diminue exponentiellement jusqu'à être égale à seulement 40% de sa valeur initiale après 3h50 d'exposition à la glace d'eau (le ratio A_t/A_0 semble tendre vers une valeur limite égale à environ 0,4). Le ratio A_t/A_0 calculé à partir du domaine spectral 2 suit une évolution similaire mais les amplitudes des variations sont bien plus faibles. L'énergie diminue durant les 50 premières minutes puis augmente jusqu'à atteindre une valeur palier. Les temps associés aux changements de pente des trois courbes de la Figure IV-3 coïncident avec la diminution de la quantité de glace d'eau observée sur les spectres IR.

- Discussion

L'expérience V-Gly-G permet d'évaluer l'influence de la glace d'eau sur les spectres IR des dépôts de glycine. La présence de glace d'eau est révélée par l'absorption des radiations proches de 3200 cm^{-1} qui sont caractéristiques des liaisons OH et par un abaissement du niveau de la ligne de base sur l'ensemble du domaine spectral (de 7000 à 1000 cm^{-1} , tout le domaine n'apparaît pas dans la Figure IV-3). L'augmentation de l'absorption du niveau de fond des spectres IR en présence de glace d'eau peut s'expliquer par l'extinction du signal causé par la glace, en effet, elle est susceptible de diffuser ou réfléchir une partie du faisceau infrarouge incident. Cette probable extinction supplémentaire aurait pour effet de diminuer l'intensité du faisceau IR parvenant jusqu'au détecteur. Les données spectrales et les valeurs de l'énergie reçue par le détecteur indiquent la formation de la glace d'eau durant les 50 premières minutes puis sa sublimation durant les 170 minutes suivantes. Ainsi en l'absence de rayonnement UV la glace d'eau a une durée de vie inférieure à 4 heures.

Les résultats déterminés à partir du domaine spectral 1 ne permettent pas d'extraire d'information quantitative sur l'évolution de la glycine. En effet, l'aire du domaine spectral 1 de la glycine est trop affectée par la présence de glace d'eau. De plus, pour exploiter de manière satisfaisante les données infrarouges, il aurait fallu disposer d'un spectre infrarouge acquis avant la

formation de la glace d'eau afin de comparer l'aire du domaine spectral avant formation de la glace d'eau et après la sublimation totale de celle-ci. Cette expérience a permis de mettre en évidence la nécessité d'acquérir un spectre IR avant la formation de la couche de glace d'eau sur l'échantillon.

L'aire du domaine spectral 2 du spectre de la glycine est moins modifiée par la présence de glace d'eau. En effet l'aire du domaine spectral 2 est affectée indirectement par la présence de la glace d'eau (diffusion ou réflexion d'une fraction du faisceau IR incident, variations du niveau de la ligne de base) mais le domaine spectral 2 ne contient pas de bande d'absorption caractéristique de la glace d'eau.

IV.2.B- EXPERIENCES DE PHOTOLYSE

L'étape suivante dans la mise en œuvre de la méthodologie a consisté à simuler les radiations UV (ultraviolet) qui atteignent la surface de Mars. Afin d'estimer l'effet potentiel des radiations UV sur la glycine, j'ai mené une série d'expériences qui sont recensées dans le Tableau IV-4.

Nom du test	Glace d'eau	Sol	UV	Température (°C)	Pression (mbar)
V-Gly-UV 1	non	non	oui	-57	5
V-Gly-UV 2	non	non	oui	-58	5 - 6
V-Gly-S-UV 1	non	JSC Mars-1	oui	-55 à -57	5
V-Gly-S-UV 2	non	JSC Mars-1	oui	-56	6 - 10
V-Gly-G-UV	oui	non	oui	-56 à -57	7 - 156
V-Gly-S-G-UV	oui	JSC Mars-1	oui	-56 à -58	6 - 8

Tableau IV-4 : Conditions opératoires des expériences menées sur la glycine en présence de radiations UV.

L'expérience V-Gly-UV consiste en l'irradiation d'un dépôt de glycine. L'expérience V-Gly-S-UV concerne l'étude de l'évolution d'un échantillon de glycine recouvert de quelques particules de JSC Mars-1 et soumis à une irradiation UV. L'expérience V-Gly-G-UV a été conduite dans le but d'étudier l'évolution de glycine irradiée en présence de glace d'eau. L'expérience V-Gly-S-G-UV est dédiée à l'étude de l'évolution de glycine irradiée en présence de glace d'eau et de JSC Mars-1.

Ces expériences d'irradiation sont destinées à mettre en évidence d'éventuelles interactions entre la glycine, l'analogue de sol martien JSC Mars-1, la glace d'eau et le rayonnement UV. Ces interactions pourraient engendrer des effets synergiques protégeant ou catalysant la dégradation de la glycine.

- Expérience V-Gly-UV

L'expérience V-Gly-UV a pour but de déterminer la photostabilité de la glycine dans des conditions environnementales martiennes. Cette expérience consiste à irradier un échantillon de glycine pendant des intervalles successifs de 10 min, et à acquérir un spectre infrarouge entre chaque irradiation. Cette expérience a été dupliquée à un mois d'intervalle afin de vérifier la répétabilité de cette expérience. Les conditions de température et de pression ont été contrôlées au cours des expériences, ces conditions sont consignées dans le Tableau A2-2 en Annexe 2.

- Résultats

Les aires des deux principaux domaines d'absorption de la glycine ont été calculées tout au long de l'expérience à partir des spectres IR acquis. La Figure IV-4 montre l'évolution du ratio A_t/A_0 des domaines d'absorption 1 et 2 ainsi que l'évolution de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en fonction du temps d'irradiation.

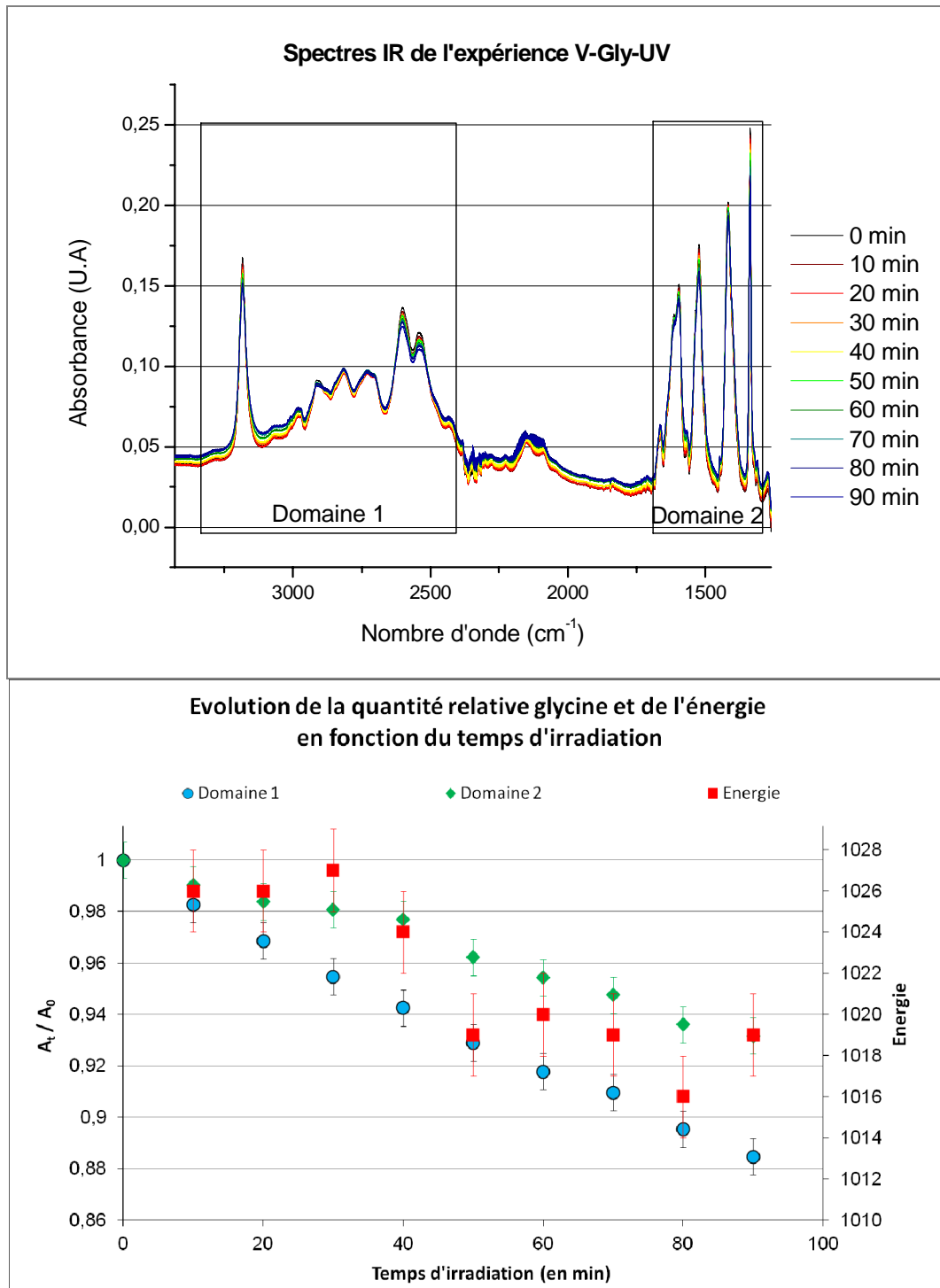


Figure IV-4 : En haut : ensemble des spectres IR acquis lors de l'expérience F-Gly-UV 1. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience F-Gly-UV 1). Le code couleur est identique à celui présenté en Figure IV-2.

Les spectres IR montrent qu'aucune nouvelle bande spectrale n'est apparue au cours de cette expérience. Cependant l'intensité des bandes caractéristiques de la glycine a diminué au cours de l'expérience. De plus, l'absorption de la ligne de base a légèrement augmenté durant l'expérience. Ces observations sont identiques pour les deux duplicats.

Les rapports A_t/A_0 , déterminés à partir des aires des domaines spectraux 1 et 2, de la glycine décroissent au cours du temps d'irradiation. En ce qui concerne l'expérience V-Gly-UV 1, après 90 minutes d'irradiation UV l'aire des domaines d'absorption 1 et 2 a respectivement diminué de 12 et 7%. Dans le cas de l'expérience V-Gly-UV 2, après 80 minutes d'irradiation UV l'aire des domaines spectraux 1 et 2 a diminuée respectivement de 7 et 4%. Pour chaque expérience, les variations de l'aire des deux domaines d'absorption sont de même ordre de grandeur mais ne sont pas identiques ce qui confirme que les domaines d'intégration sont mal définis. L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR diminue au cours de l'expérience V-Gly-UV 1 mais seulement d'environ 1%, et reste constante durant la deuxième expérience.

- Discussion

Les intensités des bandes caractéristiques de la glycine diminuent au cours de l'irradiation de l'échantillon, ceci est expliqué par la photodissociation de la glycine sous l'influence du rayonnement UV. Etant donné qu'aucune nouvelle bande spectrale n'a été mise en évidence sur les spectres IR, on peut en déduire que la photolyse de la glycine dans des conditions environnementales martiennes ne conduit pas à la production de photoproduits solides stables. Ainsi la glycine serait photodissociée en produits gazeux. Des expériences similaires ont également mis en évidence la photodégradation de la glycine en produits gazeux (Ehrenfreund *et al.*, 2001, Ten Kate *et al.*, 2005, Stalport *et al.*, 2008). Ehrenfreund *et al.* (2001) ont irradié de la glycine piégée dans une matrice d'argon à l'aide d'une lampe à hydrogène. La matrice d'argon a piégé les produits gazeux formés lors de la photolyse de la glycine : le CO_2 et le HCN. Les précédentes expériences ont montré que la photolyse de la glycine suivait une cinétique d'ordre 1. Une réaction d'ordre 1 peut se décrire mathématiquement grâce à la formule suivante :

$$C_t = C_0 \exp^{-kt}$$

où C_t et C_0 sont la concentration de la molécule au temps t et au temps initial et k est la constante cinétique de dégradation de la molécule : lors d'une expérience de photolyse la constante est appelée constante de photolyse J , exprimée en s^{-1} . On peut intégrer la formule précédente et déterminer la formule suivante illustrant la relation linéaire entre le logarithme népérien du rapport C_t/C_0 et le temps d'irradiation dans le cas d'une réaction d'ordre 1 :

$$\ln(C_t) = \ln(C_0) - kt \quad \text{d'où on déduit la relation :} \quad \ln(C_t/C_0) = -kt$$

Etant donné que le rapport C_t/C_0 est proportionnel au rapport A_t/A_0 , j'ai tracé le logarithme du rapport A_t/A_0 en fonction du temps d'irradiation afin d'estimer si la cinétique de dégradation observée est d'ordre 1 (Figure IV-5).

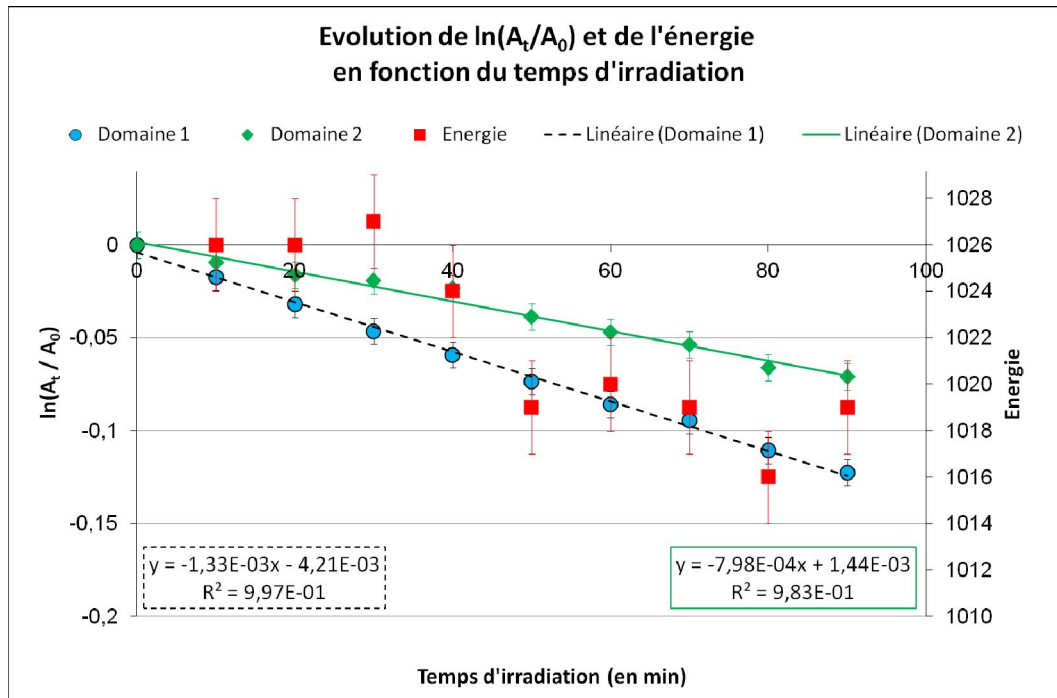


Figure IV-5 : Evolution du logarithme du rapport A_t/A_0 et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience V-Gly-UV). Le code couleur est identique à celui présenté en Figure IV-2.

Les logarithmes népériens du rapport A_t/A_0 calculés à partir des deux domaines d'absorption sont des droites décroissantes en fonction du temps d'irradiation. Ce résultat montre que la photodégradation de la glycine est un processus d'ordre 1, ce qui confirme que les dépôts de glycine réalisés avec le réacteur de sublimation peuvent être considérés comme optiquement minces, c'est-à-dire qu'il sont suffisamment fins pour que le faisceau UV ne soit pas totalement atténué par l'échantillon (Cottin *et al.*, 2003).

La constante cinétique de photolyse peut donc être déterminée graphiquement et le temps de demi-vie peut être calculé grâce à la relation suivante :

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Le temps de demi-vie est le temps au bout duquel 50% des molécules de l'échantillon auront été photodissociées. A partir de ces relations et de la pente des droites des courbes de la Figure IV-5, j'ai calculé le temps de demi-vie de la glycine pour les deux domaines spectraux et les duplicats de l'expérience V-Gly-UV.

Expérience	Durée de la photolyse (min)	Domaine spectral 1		Domaine spectral 2	
		Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)	Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)
V-Gly-UV 1	90	8,68	1,00	14,48	2
V-Gly-UV 2	80	13,57	2,55	20,74	8,14

Tableau IV-5 : Temps de demi-vie déterminé à partir des droites $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ des duplicats de l'expérience V-Gly-UV. L'expérience numéro 1 est celle dont les résultats sont présentés dans la Figure IV-4 et la Figure IV-5.

Les duplicats de l'expérience V-Gly-UV donnent des temps de demi-vie différents cependant l'ordre de grandeur de ces temps de demi-vie est identique. L'écart entre les cinétiques déterminées à partir des deux duplicats pourrait s'expliquer par un flux UV différent au cours des deux expériences. En effet, le flux UV reçu par l'échantillon n'est pas quantifié et est susceptible de fluctuer en fonction de plusieurs paramètres. Une différence d'épaisseur des dépôts ne semble pas suffisante pour expliquer cette différence de cinétique, étant donné que ces épaisseurs ont été contrôlées de façon à ce qu'elles soient identiques pour tous les échantillons.

La différence entre les résultats obtenus à l'aide des deux domaines d'intégration d'une même expérience est vraisemblablement due à un mauvais choix des bornes d'intégration, ces bornes seraient trop larges et pourraient inclure des signatures spectrales autres que celles de la glycine. De plus, à cause d'une avarie sur le spectromètre infrarouge la qualité des spectres infrarouges est médiocre : ligne de base est penchée et certains domaines de longueur d'onde sont très bruités.

D'autres études ont permis d'étudier la photolyse de la glycine dans des conditions environnementales similaires. Ten Kate *et al.* (2005) ont déterminé que le temps de demi-vie de la glycine irradiée par une lampe à hydrogène était d'environ une heure. Ten Kate *et al.* (2005) ont également reproduit cette expérience en utilisant une lampe à deutérium et ont déterminé un temps de demi-vie de l'ordre de 500 heures. Ces résultats illustrent l'importance de la maîtrise du flux UV. Des expériences dédiées à l'étude de la photostabilité de la glycine ont également été menées à l'aide du précédent dispositif MOMIE. Ces expériences ont mis en évidence que la glycine déposée par sublimation et soumise au rayonnement d'une lampe à arc de Xénon est photodissociée avec une cinétique d'ordre 1 et avec un temps de demi-vie moyen égal à $7,8 \pm 2,4$ h.

Les expériences V-Gly-UV montrent que la glycine est photodissociée en produit gazeux dans des conditions environnementales martiennes. De plus, les temps de demi-vie déterminés grâce au nouveau dispositif expérimental MOMIE (Tableau IV-5) sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors des études précédentes.

- Expérience V-Gly-S-UV

L'expérience V-Gly-S-UV est dédiée à l'étude de la photostabilité de la glycine en présence de particules d'analogue de sol martien dans des conditions de température et de pression représentatives de l'environnement martien actuel. Cette expérience a été dupliquée, et les résultats présentés ici proviennent du même échantillon que celui utilisé au cours de l'expérience V-Gly-S. Les expériences V-Gly-S-UV ont consisté à irradier par intervalle de 10 min un échantillon de glycine recouvert de particules minérales d'analogue de sol martien JSC Mars-1. Des spectres IR ont été acquis entre chaque irradiation. Les conditions de température et de pression sont indiquées dans le Tableau A2-3 en Annexe 2.

- Résultats

La Figure IV-6 montre l'évolution du ratio A_t/A_0 des domaines spectraux 1 et 2 ainsi que l'évolution de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en fonction du temps d'irradiation.

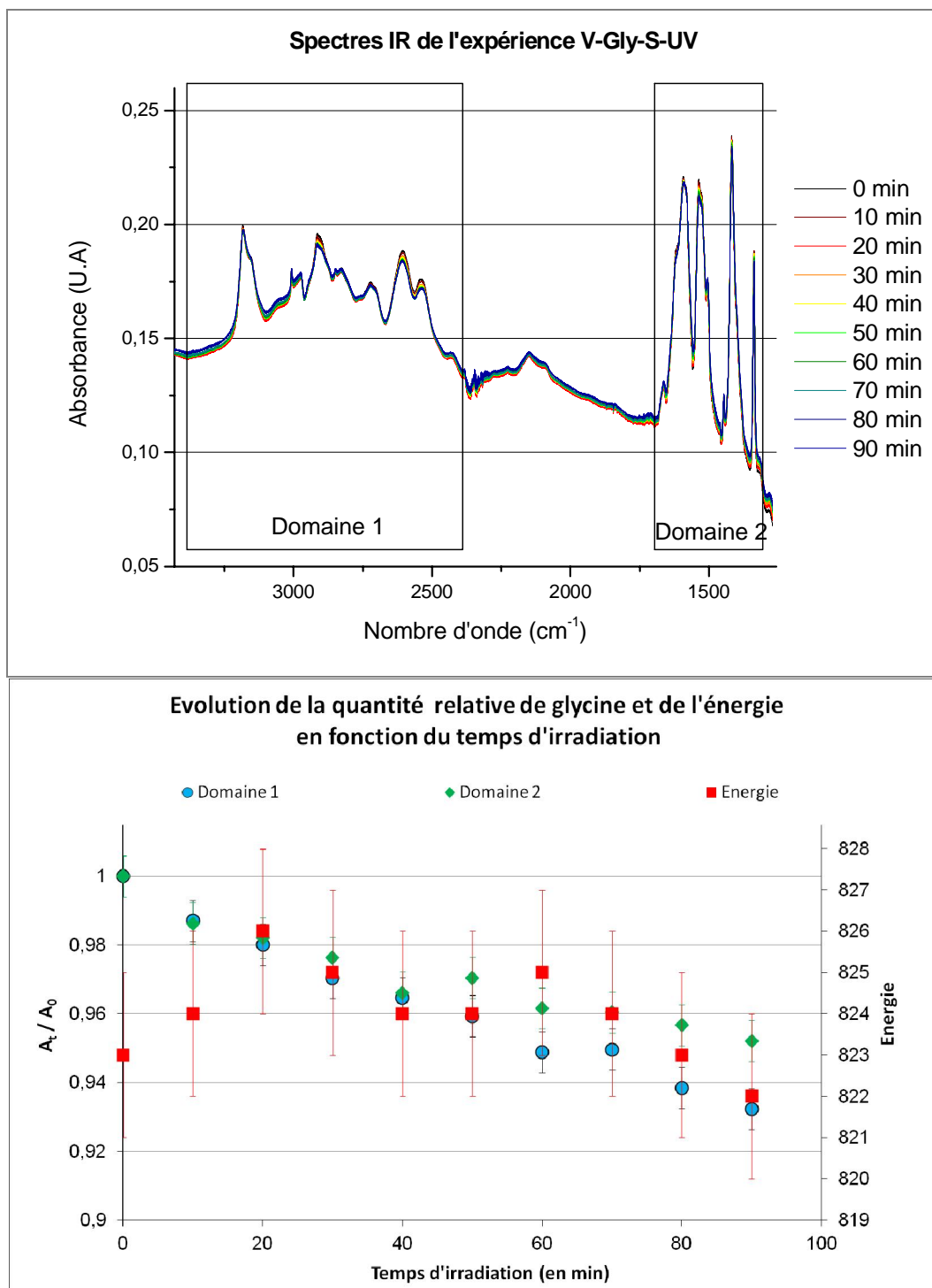


Figure IV-6 : En haut : ensemble des spectres IR acquis lors de l'expérience V-Gly-S-UV 1. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en présence de JSC Mars-1 (expérience V-Gly-S-UV 1). Le code couleur est le même que celui utilisé dans la Figure IV-2.

Comme il s'agit du même échantillon, les spectres IR de l'échantillon étudié lors de cette expérience sont identiques aux spectres présentés dans la Figure IV-2. L'expérience V-Gly-S-UV a été dupliquée et les spectres acquis au cours de cette deuxième expérience sont conformes à celui présenté dans la Figure IV-1. Les spectres IR acquis lors des deux expériences V-Gly-S-UV n'indiquent

pas l'apparition de nouvelles bandes spectrales, mais montrent la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques de la glycine au cours de l'irradiation de l'échantillon.

L'évolution de l'aire des domaines d'absorption 1 et 2 de la glycine suit la même tendance pour les deux duplicats. On constate une décroissance des rapports A_t/A_0 pour les 2 domaines spectraux de la glycine indiquant une perte de glycine au cours de l'expérience. Après 90 minutes d'irradiation l'aire du domaine spectral 1 de la glycine a diminué de 7 % pour l'expérience V-Gly-S-UV 1 et de 12 % pour l'expérience V-Gly-S-UV 2 tandis que l'aire du domaine spectral 2 a diminué de 5,5 % pour la première expérience et 8 % pour la deuxième.

- Discussion

La forme particulière des spectres IR de cette expérience (et de l'expérience V-Gly-S) n'est pas une conséquence de la présence de particules de JSC Mars-1 étant donné que les spectres infrarouges du duplicat sont semblables à ceux de la Figure IV-1. Les spectres IR indiquent que la glycine a été photodissociée en produits gazeux (pas de nouvelles bandes spectrales). J'ai tracé le logarithme népérien du rapport A_t/A_0 en fonction du temps d'irradiation afin de déterminer le temps de demi-vie de la glycine en présence de particules minérales d'analogues de sol martien JSC Mars-1 (Figure IV-7).

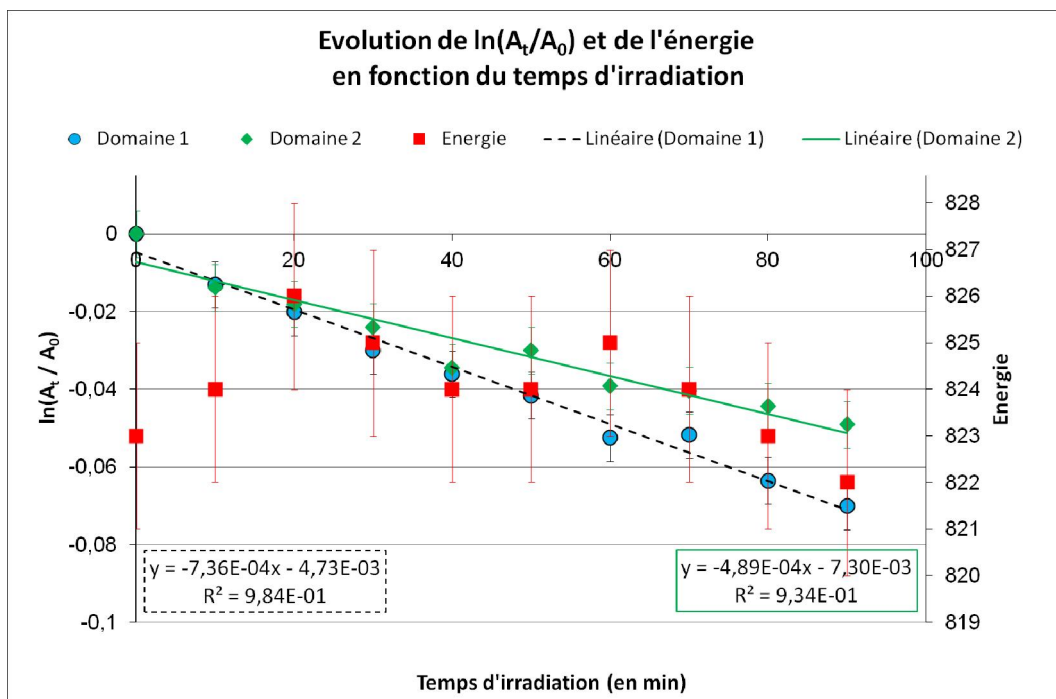


Figure IV-7 : Evolution du logarithme népérien du rapport A_t/A_0 et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience V-Gly-S-UV 1). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-2.

Les droites $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ déterminées à partir des domaines spectraux 1 et 2 sont des linéaires décroissantes en fonction du temps d'irradiation. Ce résultat montre que la photodissociation de la glycine en présence de JSC Mars-1 est également un processus d'ordre 1. A partir des coefficients directeurs des courbes de tendance, j'ai calculé les temps de demi-vie associés aux deux domaines d'absorption pour les duplicats (Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

Expérience	Durée de la photolyse (min)	Domaine spectral 1		Domaine spectral 2	
		Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)	Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)
V-Gly-S-UV 1	90	15,70	3,55	23,62	7,12
V-Gly-S-UV 2	90	9,63	1,93	12,83	2,33

Tableau IV-6 : Temps de demi-vie déterminé à partir des droites $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ des duplicats de l'expériences V-Gly-S-UV. L'expérience numéro 1 est celle dont les résultats sont présentés dans la Figure IV-7.

Les duplicats de l'expérience V-Gly-S-UV donnent des temps de demi-vie statistiquement différents, cet écart pourrait s'expliquer par un flux UV différent au cours des expériences des deux duplicats. On remarque également que les cinétiques déterminées durant les expériences V-Gly-UV et V-Gly-S-UV sont de même ordre de grandeur, ainsi la présence de sol ne semble pas protéger ou accélérer la dégradation de la glycine. Ce résultat pourrait s'expliquer soit par le fait que l'analogue de sol martien est inerte en présence de rayonnement UV, soit par le fait que l'interaction entre les particules minérales déposées à la surface de l'échantillon et la matière organique n'est pas suffisante pour avoir un impact sur l'évolution de la glycine.

• Expérience V-Gly-G-UV

L'objectif de l'expérience V-Gly-G-UV est de déterminer la photostabilité de la glycine en présence de glace d'eau et dans des conditions de température et de pression représentatives de l'environnement martien. Cette expérience consiste à irradier par intervalle de 10 min un échantillon de glycine recouvert d'une couche de glace d'eau. Un spectre IR est acquis entre chaque irradiation. Les conditions de température et de pression de l'expérience sont indiquées dans le Tableau A2-4 dans l'Annexe 2.

• Résultats

La Figure IV-8 présente les spectres IR acquis durant l'expérience et l'évolution du rapport A_t/A_0 des domaines spectraux 1 et 2, ainsi que l'évolution de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en fonction de la durée d'irradiation. Le spectre et le point labélisés au temps -10 min correspondent aux données collectées avant la formation de la couche de glace d'eau à la

surface de l'échantillon. Les rapports A_t/A_0 ont été calculés en utilisant l'aire des 2 domaines d'absorption du spectre -10 min comme valeur A_0 .

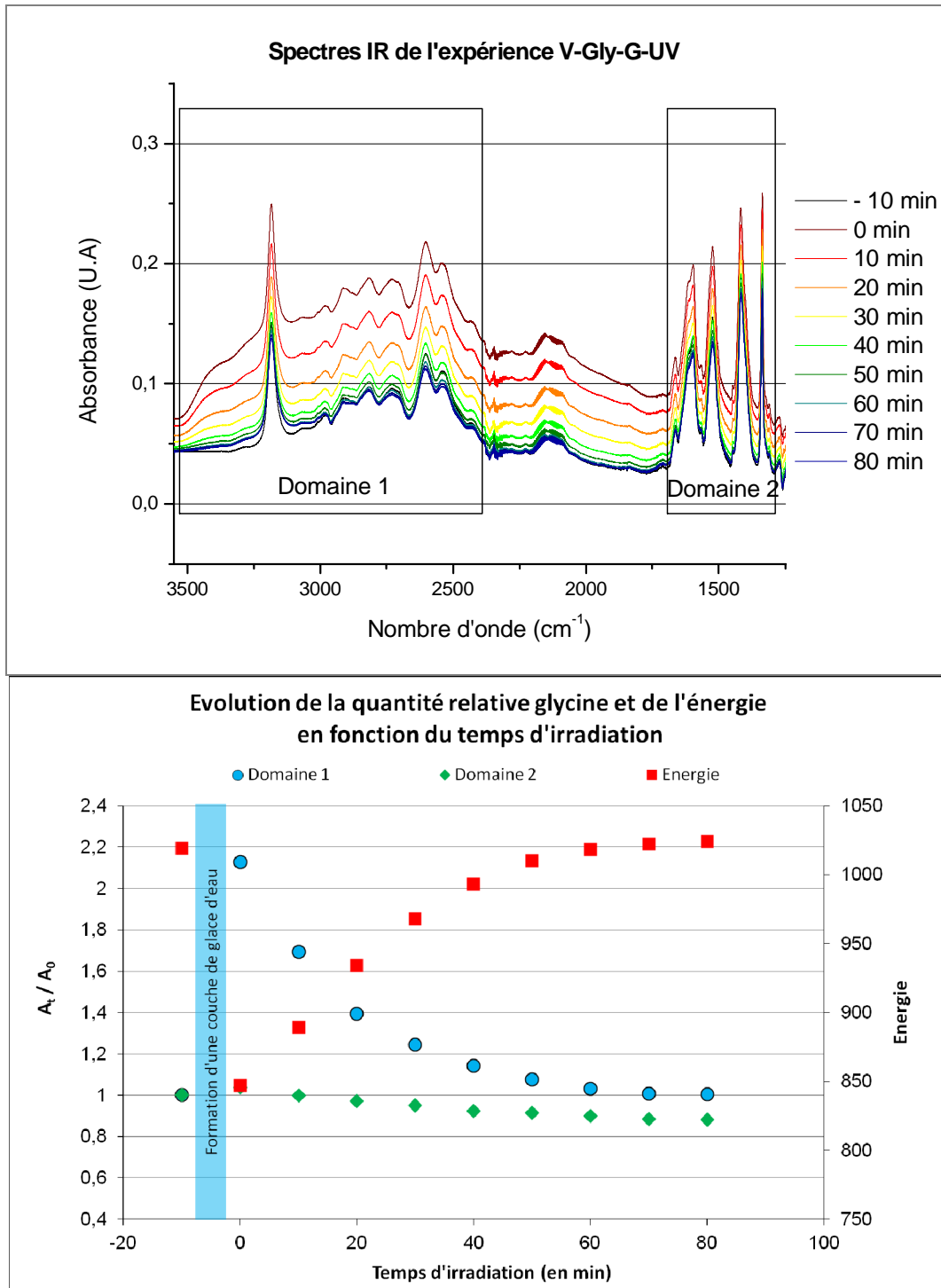


Figure IV-8 : En haut : ensemble des spectres IR acquis lors de l'expérience V-Gly-G-UV. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en présence de glace d'eau (expérience V-Gly-G-UV). Le code couleur est identique à celui utilisé en Figure IV-2.

Comme pour l'expérience V-Gly-G, on note la formation de la glace d'eau par la présence de la bande à 3200 cm^{-1} , de plus l'absorbance de la ligne de base des spectres IR varie en fonction de la quantité de glace d'eau. La ligne de base revient à son niveau d'origine après 60 minutes d'irradiation. Hormis l'absorption de la glace d'eau on n'observe pas de nouvelle bande spectrale au cours de l'expérience.

On constate que les rapports A_t/A_0 et l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre évolue différemment :

- Domaine spectral 1 : L'aire du domaine spectral 1 du spectre IR de la glycine a augmenté d'environ 110% après la formation de la couche de glace d'eau. L'irradiation de la glycine recouverte par la couche de glace d'eau conduit à la diminution progressive de l'aire du domaine spectral 1 jusqu'à tendre vers la valeur obtenue avec le spectre acquis avant l'exposition à la vapeur d'eau.
- Domaine spectral 2 : Le rapport A_t/A_0 du domaine spectral 2 augmente faiblement après la formation de la couche de glace puis diminue de 12 % durant le reste de l'expérience.
- Energie : L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR a diminué d'environ 17 % après la formation de la couche de glace d'eau. L'énergie a ensuite augmenté jusqu'à atteindre la valeur de l'énergie correspondant au spectre IR « - 10 min ». Le profil de l'énergie en fonction du temps d'irradiation est anti-corrélé à celui de la courbe A_t/A_0 correspondant au domaine spectral 1.

La formation de la couche de glace d'eau a une influence significative sur l'aire du domaine spectral 1 ainsi que sur la valeur de l'énergie reçue par le spectromètre ; la présence de glace d'eau affecte peu l'aire du domaine spectral 2 de la glycine. Il semble difficile de pouvoir déterminer la variation réelle de la quantité de glycine au cours de cette expérience en raison de la fluctuation des données causée par la présence de la glace d'eau.

- Discussion

La forme générale des spectres IR, ainsi que l'aire des domaines d'absorption et l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre permettent de comprendre l'évolution de la quantité de glace d'eau sur l'échantillon. Dans un premier temps la glace se forme sur l'échantillon comme le suggère l'augmentation de l'aire du domaine spectral 1. Le niveau de la ligne de base des trois derniers spectres (acquis après 60, 70 et 80 minutes d'irradiation) ne varie plus après avoir atteint le niveau initial de la ligne de base. Cependant une très faible signature spectrale semblable à la

signature d'absorption de la glace d'eau est visible sur les derniers spectres de l'expérience, la glace d'eau ne semble donc pas avoir été totalement sublimée à la fin de l'expérience. Il est probable que l'affinité de l'eau avec la glycine puisse limiter sa sublimation, cependant ce résultat n'a pas été observé durant l'expérience témoin V-Gly-G.

Dans le but de déterminer la cinétique de la photolyse de la glycine en présence de glace d'eau j'ai tracé le logarithme népérien du rapport A_t/A_0 en fonction du temps d'irradiation. Je fais donc ici l'hypothèse que la présence de glace d'eau ne change pas l'ordre cinétique de l'évolution de la quantité de glycine. Afin de limiter les erreurs liées à la présence de glace d'eau je n'ai représenté ici que les données correspondant au spectre acquis avant la formation de la glace d'eau et au dernier spectre (Figure IV-9).

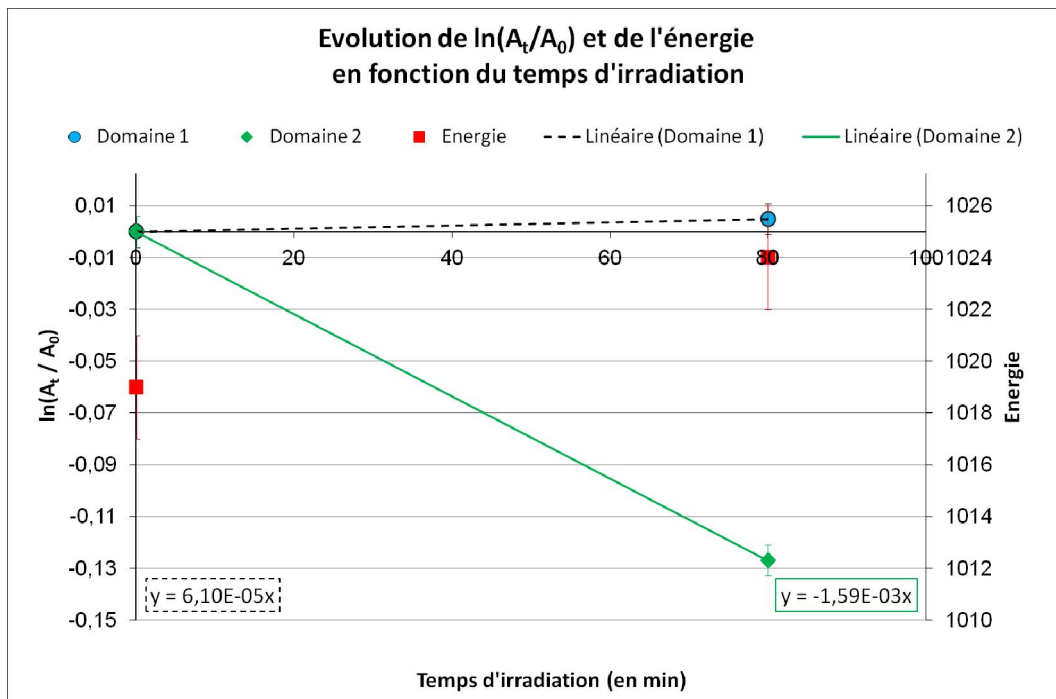


Figure IV-9 : Evolution du logarithme népérien du rapport A_t/A_0 et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience V-Gly-G-UV). Le code couleur est identique à celui utilisé en Figure IV-2.

On constate que l'évolution de l'aire des deux domaines d'absorption est très différente. En effet, l'aire du domaine spectral 1 a légèrement augmenté tandis que l'aire du domaine spectral 2 a beaucoup diminué. L'évolution de l'aire du domaine spectral 1 peut être expliquée par le fait que le dernier spectre inclue l'absorption d'une faible quantité de glace d'eau contribuant alors à l'augmentation de l'aire du domaine spectral. Ainsi la contribution de l'eau dans le dernier spectre doit être supérieure à la diminution des bandes caractéristiques de la glycine au cours de la photolyse. Le domaine spectral 2 est beaucoup moins affecté par la présence de la glace d'eau et permet donc d'estimer la variation de la quantité de glycine.

Le temps de demi-vie de la glycine durant l'expérience V-Gly-G-UV peut donc être calculé à partir du domaine spectral 2 en supposant une cinétique de dégradation d'ordre 1 (Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

Expérience	Durée de la photolyse (min)	Domaine spectral 2	
		Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)
V-Gly-G-UV	80	7,26	0,99

Tableau IV-7 : Temps de demi-vie déterminé à partir des droites $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ de l'expériences V-Gly-G-UV.

Le temps de demi-vie de la glycine est environ deux fois plus faible que ceux obtenus lors des expériences V-Gly-UV et V-Gly-S-UV. Ce résultat peut indiquer un effet catalytique de la glace d'eau sur la dégradation de la glycine. La glace d'eau absorbe les longueurs d'onde les plus énergétiques émises par la lampe UV (Cheng *et al.*, 1999). A ces longueurs d'onde l'eau pourrait être photodissociée et conduire à la formation de radicaux hydroxyl (OH), une espèce oxydante particulièrement réactive et susceptible d'oxyder la glycine. L'utilisation d'une loi cinétique d'ordre 1 pour décrire cette dégradation est peut-être abusive, car en effet il est probable qu'il y ait une compétition entre la photolyse directe de la glycine et la dégradation de la glycine par des radicaux formés par la photolyse de la glace d'eau.

Il semble que la présence de glace d'eau sur l'échantillon accélère la dégradation de la glycine. L'hypothèse la plus probable pour expliquer ce résultat est la formation d'espèces radicalaires très réactives via la photolyse de la glace d'eau.

- Expérience V-Gly-S-G-UV

L'expérience V-Gly-S-G-UV permet d'étudier la photostabilité de la glycine en présence d'analogue de sol martien et de glace d'eau et dans des conditions de température et de pression représentatives de l'environnement martien. Cette expérience consiste à irradier par intervalle de 10 min un échantillon de glycine recouvert de quelques particules de JSC Mars-1 et d'une couche de glace d'eau. Un spectre IR est acquis entre chaque irradiation UV. Les conditions de température et de pression ont été contrôlées tout au long de l'expérience et sont indiquées dans le Tableau A2-5 en Annexe 2.

- Résultats

La Figure IV-10 montre l'évolution du rapport A_t/A_0 des domaines d'absorption 1 et 2 ainsi que l'évolution de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en fonction du temps

d'irradiation. Le spectre et le point labellisés -10 min correspondent l'échantillon avant la formation de la couche de glace d'eau à la surface de l'échantillon. Les rapports A_t/A_0 ont été calculés en utilisant l'aire des domaines d'absorption du spectre -10 min comme valeur A_0 .

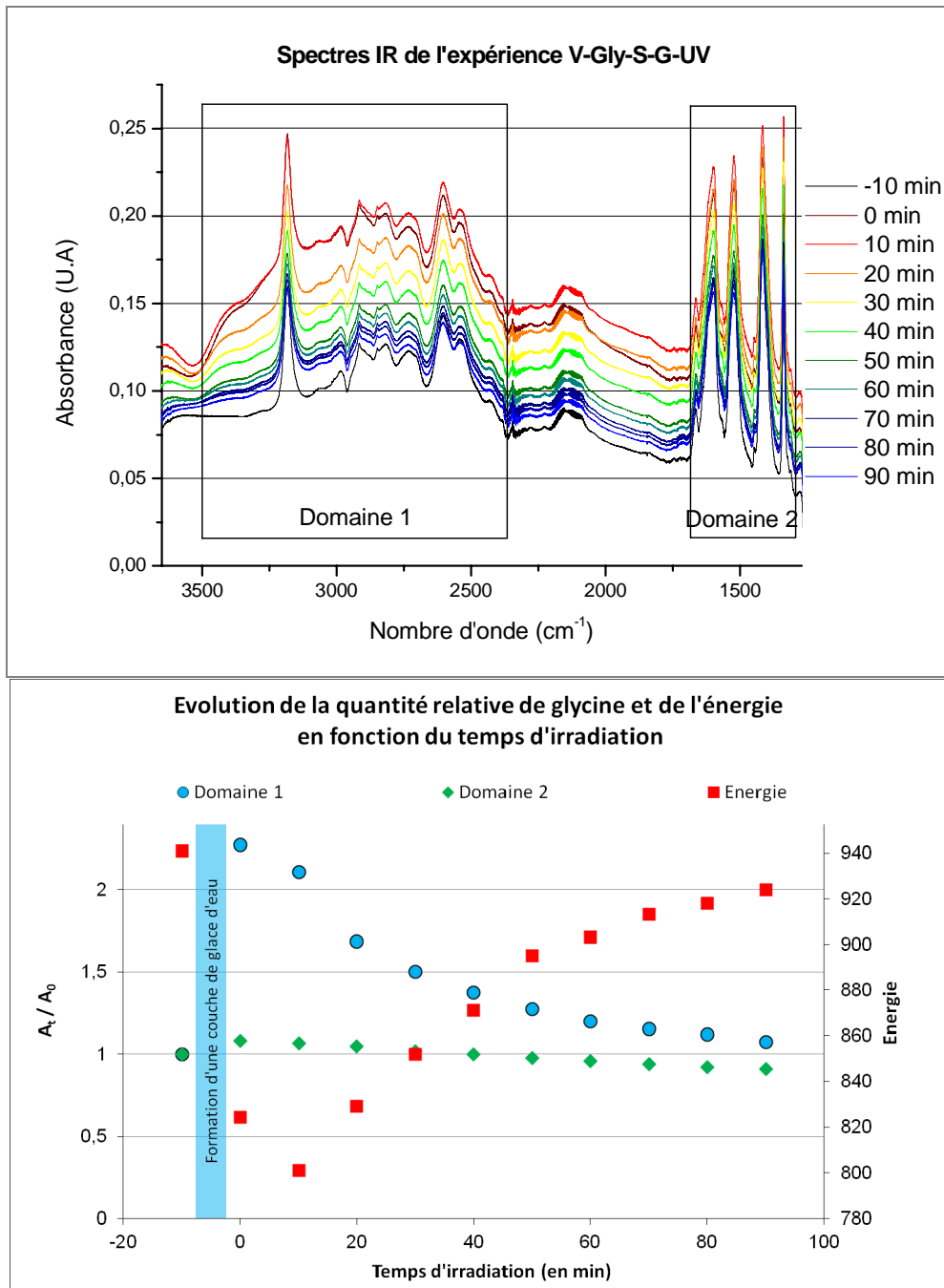


Figure IV-10 : En haut : ensemble des spectres IR acquis lors de l'expérience V-Gly-S-G-UV, les rectangles représentent les domaines spectraux pris en compte pour le calcul des aires. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en présence de JSC Mars-1 et de glace d'eau (expérience V-Gly-S-G-UV). Le code couleur est identique à celui utilisé en Figure IV-2.

On constate la formation de la glace d'eau par l'absorption des nombres d'onde proches de 3200 cm^{-1} . De plus, lorsque la glace d'eau est présente à la surface de l'échantillon l'absorbance de la ligne de base est élevée. Hormis l'absorption de la glace d'eau, aucune nouvelle bande spectrale n'apparaît au cours de l'expérience.

L'évolution du rapport A_t/A_0 calculé à partir du domaine spectral 1 et du domaine spectral 2 et l'évolution de l'énergie suivent des profils semblables à ce qui a été observé durant l'expérience V-Gly-G-UV :

- Domaine spectral 1 : L'aire du domaine spectral 1 a doublé suite à la formation de la couche de glace d'eau à la surface de l'échantillon. L'irradiation de la glycine recouverte par la couche de glace d'eau conduit à la diminution progressive de l'aire du domaine spectral 1 jusqu'à tendre vers sa valeur initiale.
- Domaine spectral 2 : Le rapport A_t/A_0 du domaine spectral 2 a légèrement augmenté après la formation de la couche de glace d'eau. Le rapport a ensuite suivi une faible diminution tout au long de l'irradiation.
- Energie : L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR a diminué d'environ 15 % après la formation de la couche de glace d'eau. L'énergie a ensuite augmenté jusqu'à atteindre sa valeur initiale (« -10 min »). Le profil de l'énergie en fonction du temps d'irradiation est anti-corrélé avec celui de la courbe A_t/A_0 correspondant au domaine spectral 1 de la glycine.

- Discussion

Les spectres IR acquis durant l'expérience V-Gly-S-G-UV sont semblables aux spectres IR acquis durant l'expérience V-Gly-G-UV et montrent la formation et la sublimation de la glace d'eau au cours de l'irradiation. Cependant l'absorbance de la ligne de base du dernier spectre est supérieure à celle du premier spectre, donc il est probable qu'une quantité non négligeable de glace d'eau soit toujours présente à la surface de l'échantillon à la fin de l'expérience. Cette hypothèse est confirmée par l'absorption des longueurs d'onde caractéristiques des liaisons OH sur le dernier spectre de l'expérience. Le fait que la glace d'eau soit encore présente à la fin de l'expérience pourrait s'expliquer par l'adsorption de la glace d'eau facilitée par la présence de particules de JSC Mars-1.

J'ai tracé le logarithme népérien du rapport A_t/A_0 en fonction du temps d'irradiation pour le spectre acquis avant la formation de la couche de glace d'eau et pour le dernier spectre (Figure IV-11).

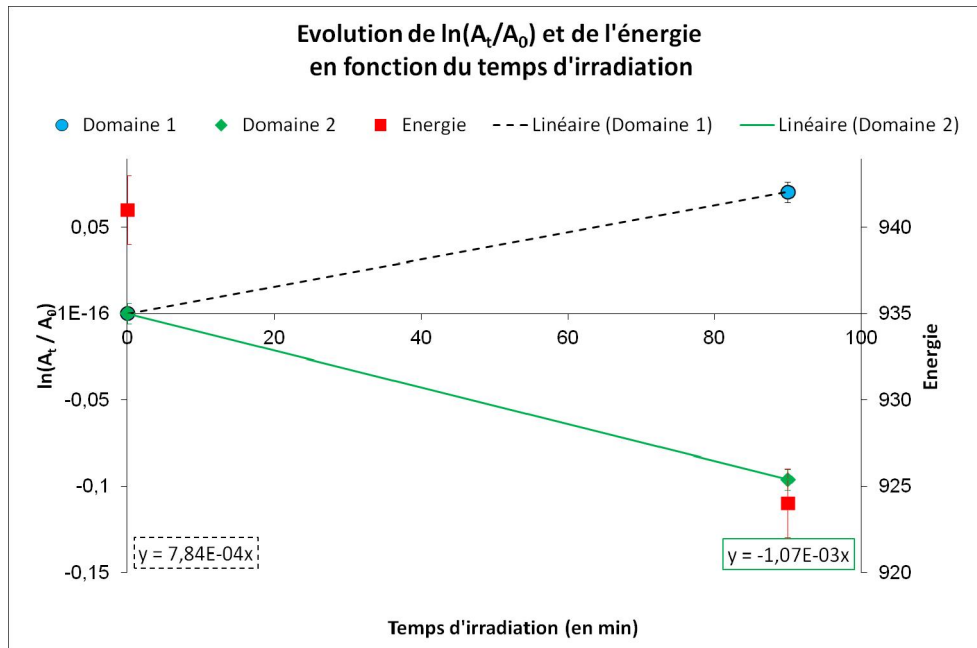


Figure IV-11 : Evolution du logarithme népérien du rapport A_t/A_0 et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience V-Gly-S-G-UV). Le code couleur est identique à celui utilisé en Figure IV-2.

Comme pour l'expérience V-Gly-G-UV, on constate que les évolutions de l'aire des deux domaines spectraux sont opposées. En effet, l'aire du domaine spectral 1 a augmenté au cours de l'expérience tandis que l'aire du domaine spectral 2 a diminué. La présence d'eau résiduelle à la surface de l'échantillon durant l'acquisition du dernier spectre explique l'augmentation de l'aire du domaine spectral 1. Le fait que le niveau de la ligne de base des deux spectres étudiés ici soit différent suggère que le temps de demi-vie déterminé à partir du domaine spectral 2 doit comprendre une incertitude supplémentaire. L'absorbance de la ligne de base du dernier spectre étant supérieure à celle du premier spectre, la perte de glycine pourrait être sous-estimée. En effet comme en témoigne l'expérience V-Gly-G, la quantité réelle de glycine n'a pas évolué alors que l'aire du domaine spectral 2 a fluctué au cours du temps à cause des variations de l'absorbance de la ligne de base.

Le temps de demi-vie de la glycine dans l'expérience V-Gly-S-G-UV a été calculé à partir du domaine spectral 2 (Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

Expérience	Durée de la photolyse (min)	Domaine spectral 2	
		Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)

V-Gly-S-G-UV	90	10,807	2,04
--------------	----	--------	------

Tableau IV-8 : Temps de demi-vie déterminé à partir des droites $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ de l'expérience V-Gly-S-G-UV.

Le temps de demi-vie déterminé lors de l'expérience V-Gly-S-G-UV est plus faible que pour les expériences de photolyse faites en l'absence de glace d'eau. Cependant comme décrit précédemment l'absorbance de la ligne base des deux spectres implique probablement à une surestimation du temps de demi-vie de la glycine puisque l'aire du domaine spectral 2 apparaît supérieure à ce qu'elle serait en l'absence de glace d'eau.

Il semble difficile de conclure sur le temps de demi-vie de la glycine lors de l'expérience V-Gly-S-G-UV à cause de l'eau résiduelle à la surface de l'échantillon à la fin de l'expérience.

IV.2.C- BILAN DES RESULTATS DES TESTS DE VALIDATION DE LA METHODOLOGIE

• Instrumentation

Les conditions de température ont été correctement simulées étant donné qu'au plus près de l'échantillon la température était comprise entre -53°C et -58°C durant toutes les expériences. On observe que la température de l'échantillon augmente d'environ 1°C durant les expériences d'irradiation, traduisant le réchauffement local qu'il subit durant une photolyse.

Les conditions de pression sont également satisfaisantes, en effet la pression a été maintenue entre 5 et 7 mbar hormis lors de la formation des couches de glace d'eau. Toutefois une augmentation soudaine de la pression (de 5 à 100 mbar en moins de 10 minutes) a été observée à la fin de certaines expériences. Cette fuite ne se résorbe que lorsque la température du réacteur augmente. Ce comportement est surprenant, en effet on pourrait s'attendre à un dégazage qui augmenterait lorsque la température augmente. L'hypothèse favorisée pour expliquer cette augmentation soudaine de la pression est la contraction d'une ou de plusieurs pièce(s) du réacteur causée par les faibles températures prolongées.

L'irradiation UV des échantillons a correctement fonctionné. Malgré de nombreuses précautions, nous ne disposons pas à l'heure actuelle de méthode simple pour s'assurer d'irradier les échantillons de façon totalement reproductible. Le flux UV émis par la lampe dépend de plusieurs paramètres difficiles à contrôler. En effet la géométrie et la qualité des optiques dans la lampe UV peut varier d'une expérience à une autre. La lampe UV contient une ampoule à vapeur de Xénon, un réflecteur arrière (miroir concave en AlMgF_2) et une lentille plan convexe en silice fondue. Ces optiques se recouvrent progressivement d'un dépôt blanchâtre suite à l'utilisation de la lampe. C'est

notamment pour tenter de limiter la formation de ce dépôt que la boîte à gants est purgée avec du diazote. Afin de limiter les effets perturbateurs de la présence de ce dépôt, les optiques sont régulièrement retirées de la lampe et nettoyées (papier optique imbibé d'acétone et éthanol). Une fois nettoyées, ou remplacées, les optiques sont de nouveau placées dans la lampe. Malgré des précautions particulières, il est difficile de les replacer dans la même géométrie qu'initialement, ce qui implique des variations du flux UV incident. La géométrie des optiques dans la lampe UV conditionne la position du maximum de flux UV sur l'échantillon. Ainsi entre deux changements d'optiques, il est possible que le flux UV ne soit pas toujours focalisé de façon identique sur l'échantillon.

La glace d'eau a été déposée sur les échantillons de glycine à partir de vapeur d'eau. Les variations de l'énergie reçue par le spectromètre indiquent que les couches de glace formées durant ces tests sont d'épaisseur similaire. Cependant ces couches de glace se subliment rapidement, même en l'absence de rayonnement UV (cf expérience V-Gly-G).

- **Traitement des données**

Le suivi de l'évolution des échantillons par spectroscopie IR s'est avéré particulièrement adapté à cette étude puisqu'il informe sur l'évolution qualitative et quantitative des molécules organiques et de la glace d'eau. Cependant la qualité des spectres IR a compromis le traitement de l'évolution du domaine spectral 1 à cause notamment de la présence d'une zone très bruitée et d'une ligne de base penchée. Ces problèmes font échos à une difficulté d'ordre expérimentale ayant endommagé les optiques du spectromètre. De plus, le traitement des données s'est avéré complexe pour les expériences impliquant la présence de glace d'eau. Aucune information quantitative sur l'évolution de la quantité de glycine ne peut être tirée du domaine spectral 1 à cause de l'absorption de la glace d'eau et de la présence de contributions autres que l'échantillon. De plus la présence de la glace d'eau a pour conséquence de diminuer l'énergie reçue par le détecteur IR et de modifier l'absorption de la ligne de base des spectres IR ce qui impacte également le domaine spectral 2 de la glycine. La glace d'eau sublime rapidement, ainsi le niveau de la ligne de base n'est pas stabilisé et diffère pour tous les spectres étudiés. Il est difficile de tirer des informations quantitatives en présence de glace d'eau, même à partir du domaine spectral 2.

Afin de disposer d'informations cinétiques indiscutables il faut s'intéresser aux spectres IR de l'échantillon lorsque celui-ci n'est plus recouvert de glace d'eau. De plus il faut pouvoir former plusieurs couches de glace d'eau successives afin de déterminer la cinétique d'évolution de la glycine

à partir de plusieurs points expérimentaux contrairement à ce qui a été fait durant les expériences V-Gly-G-UV et V-Gly-S-G-UV.

Durant ces tests de validation, les échantillons de glycine ont été photolysés pendant 80 à 90 minutes. La durée de ces expériences est très courte et ne permet pas de distinguer de façon non ambiguë les cinétiques de dégradation de la glycine. La connaissance précise de la cinétique de dégradation d'un composé peut permettre d'apprécier les processus physico-chimiques mis en jeu dans cette dégradation.

• Evolution de la glycine

Ces tests de validation ont permis d'étudier l'évolution de la glycine dans plusieurs conditions environnementales. La Figure IV-12 résume les temps de demi-vie obtenus lors des expériences de photolyse.

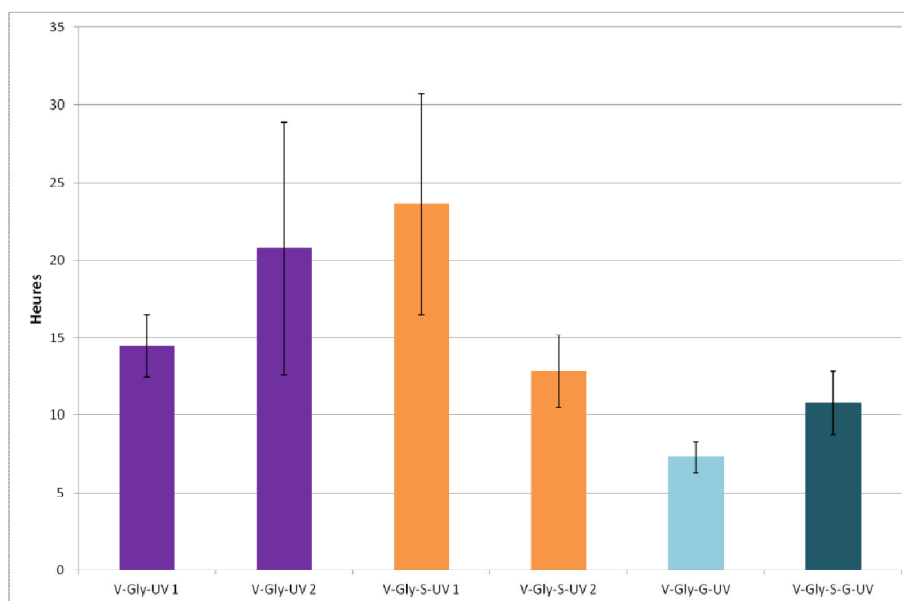


Figure IV-12 : Résumé des temps de demi-vie de la glycine dans les différentes expériences de photolyse durant les tests de validation.

La moyenne des temps de demi-vie de l'irradiation de la glycine en l'absence de particules minérales et de glace d'eau est environ égale à $17,61 \text{ h} \pm 10,14 \text{ h}$. La présence de particules minérales ne semble pas affecter la cinétique de dégradation de la glycine; en effet en présence de JSC Mars-1, le temps de demi-vie moyen de la glycine est égal à environ à $18,22 \text{ h} \pm 9,45 \text{ h}$. Au contraire la présence de glace d'eau sur l'échantillon semble accélérer la dégradation de la glycine. Ce résultat est probablement dû à l'oxydation de la glycine par les radicaux hydroxyl formés par la

photolyse de la glace d'eau. Ainsi le dispositif expérimental est capable de simuler les processus d'oxydation susceptibles d'avoir lieu à la surface de Mars.

En résumé, les tests de validation ont montré que le dispositif expérimental remplit correctement son cahier des charges. Il permet une grande flexibilité quant à la nature des échantillons étudiés et reproduit les conditions de température, pression et irradiation UV de façon satisfaisante. Cependant quatre principaux problèmes ont été mis en évidence :

- la variabilité du flux UV
- la difficulté d'interprétation des expériences faites en présence de glace d'eau (absorption de la glace d'eau dans le domaine spectral 1 et variation du niveau de la ligne de base)
- la difficulté d'interprétation des spectres en raison de leur mauvaise qualité dans le domaine spectral 1 (bruités)
- la durée des expériences est trop courte, ce qui entraîne des incertitudes non négligeables

Après avoir mis en évidence les atouts et les limites durant les tests de validation, j'ai débuté une série d'expériences dites de "qualification", dans le but de caractériser sans ambiguïté l'évolution de la glycine dans différentes conditions opératoires représentatives des conditions environnementales de la surface de Mars.

IV.3- QUALIFICATION DE L'EVOLUTION DE LA GLYCINE DANS DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES MARTIENNES

Les tests de qualification sont destinés à apporter des informations cinétiques robustes sur l'évolution de la glycine dans des conditions simulant l'actuel environnement de la surface de Mars.

Suite à des problèmes liés à une contamination du spectromètre IR, la source IR a été remplacée et un flux continu d'azote dans le spectromètre a été mis en place afin d'améliorer le signal et la durée de vie des optiques. Dans le but de déterminer plus précisément la cinétique de dégradation de la glycine j'ai augmenté la durée des expériences ce qui a conduit à quelques aménagements en particulier pour les expériences en présence de glace d'eau. De plus l'épaisseur des couches de glace d'eau a été diminuée afin de réduire leur temps de vie permettant ainsi d'acquérir davantage de spectres IR de l'échantillon en l'absence de glace d'eau, à partir desquels il

est possible de déterminer les cinétiques de dégradation de la glycine. Enfin j'ai étudié l'évolution de l'aire de bandes spectrales spécifiques de la glycine dans le domaine spectral 2 afin de m'affranchir un maximum des perturbations liées à la présence de glace d'eau et aux éventuels signaux parasites. Ces bandes sont les bandes H et I de la glycine (Figure IV-1).

Dans un premier temps j'ai mis en place des expériences témoin afin de vérifier la stabilité de la glycine à plus long terme dans les conditions de température et de pression du dispositif expérimental et finalement des expériences de photolyse de différents échantillons de glycine.

IV.3.A- EXPERIENCES TEMOIN

J'ai donc débuté par la mise en place de plusieurs expériences témoins au cours desquelles la glycine était exposée à de la montmorillonite ou bien à de la glace d'eau afin de vérifier la stabilité de la glycine en l'absence de rayonnement UV (Tableau IV-9).

Expérience	Glace d'eau	Sol	Température (°C)	Pression (mbar)
Q-Gly	non	non	- 54 à - 58	5
Q-Gly-S	non	Montmorillonite	-53 à -57	5 - 28
Q-Gly-G	oui	non	-53 à -55	5 - 94

Tableau IV-9 : Tableau récapitulatif décrivant les conditions opératoires des trois expériences témoins. L'expérience Q-Gly consiste en l'exposition d'un dépôt de glycine aux conditions de température et pression de la surface de Mars. Q-Gly-S concerne l'étude de l'évolution d'un échantillon de glycine recouvert de quelques particules de montmorillonite et l'expérience Q-Gly-G est dédiée à l'étude de l'évolution de glycine en présence de glace d'eau.

Ces expériences sont destinées à mettre en évidence une éventuelle évolution qualitative, voire même quantitative de la glycine en présence de montmorillonite contenant du fer dans la structure cristalline ou bien en présence de glace d'eau dans des conditions environnementales martiennes

• Expérience Q-Gly

L'échantillon étudié durant l'expérience Q-Gly est un dépôt de glycine d'environ 200 nm d'épaisseur exposé aux conditions de température et de pression représentatives des conditions moyennes de la surface de Mars. L'expérience a été réalisée sur deux jours entre lesquels l'échantillon a été réchauffé à 20°C sous pompage (7 mbar). Des spectres IR de l'échantillon ont été régulièrement acquis afin de disposer d'informations qualitatives et quantitatives sur l'évolution de l'échantillon. Au cours de l'acquisition de chaque spectre IR, la valeur de la température et de la pression au plus près de l'échantillon est relevée (voir Tableau A2-6 dans l'Annexe 2).

- Résultats

Une fraction des spectres IR acquis durant l'expérience ainsi que l'évolution de l'énergie et du rapport A_t/A_0 dans bandes H et I en fonction du temps sont présentés dans la Figure IV-13.

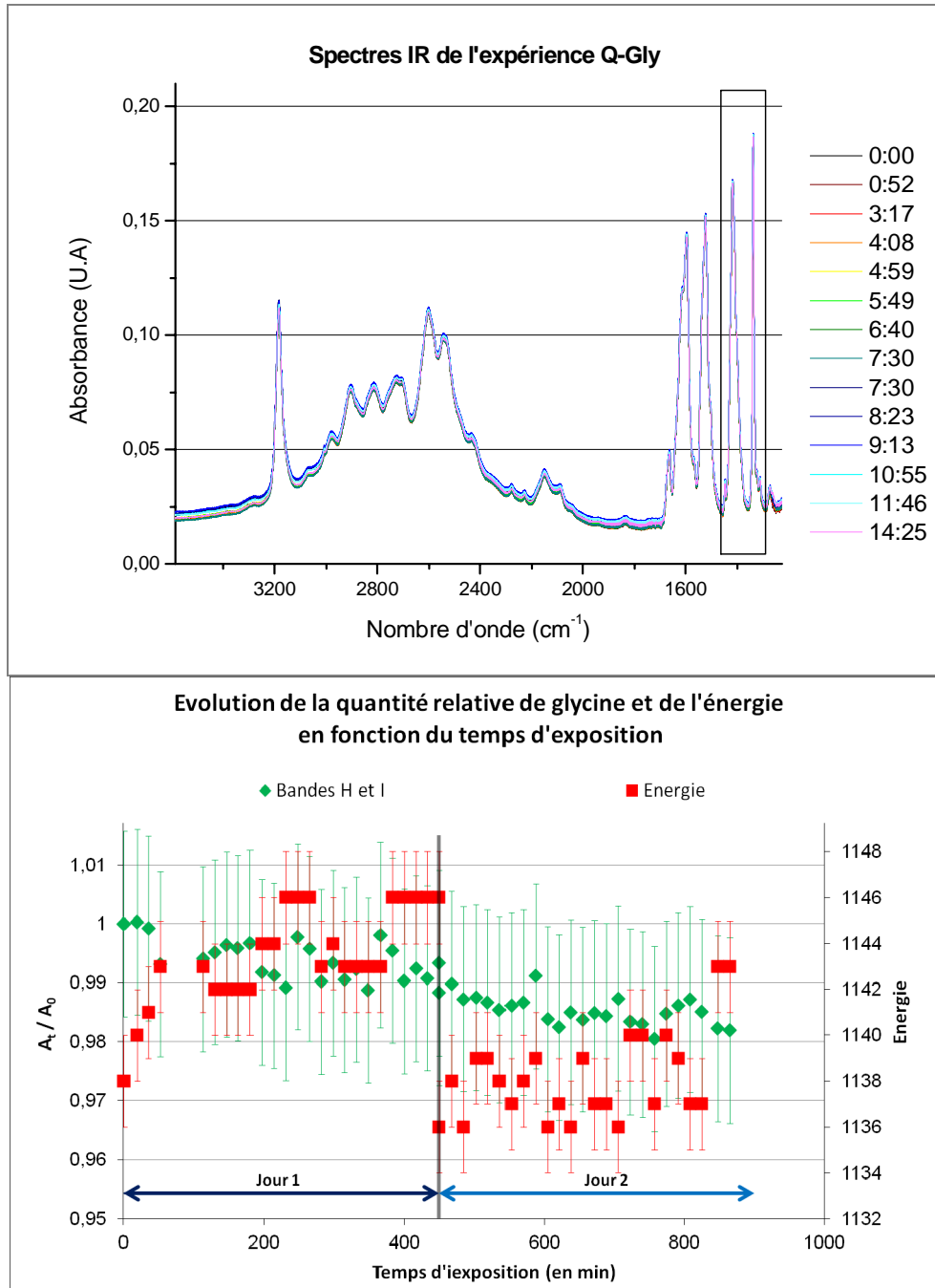


Figure IV-13 : En haut : fraction des spectres IR acquis lors de l'expérience Q-Gly. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en fonction du temps (expérience Q-Gly). Les losanges verts correspondent au ratio de l'aire des bandes H et I du spectre de glycine (Figure IV-1) au temps t par rapport au temps 0. L'énergie est représentée par les carrés rouges.

Les spectres IR acquis lors de cette expérience sont identiques. L'intensité des bandes caractéristiques de la glycine n'a pas diminué au cours de l'expérience et aucune nouvelle bande

spectrale n'a été mise en évidence. Seules de faibles variations du niveau de la ligne de base ont été observées.

L'aire des bandes H et I diminue d'environ 2% au cours des deux journées de l'expérience. A l'inverse l'énergie totale reçue par le spectromètre augmente légèrement au cours de chaque journée de l'expérience mais a diminué entre ces deux journées (arrêt du spectromètre entre les deux journées de l'expérience). Les données de l'expérience Q-Gly ont permis de déterminer l'incertitude associée à l'analyse par spectroscopie IR qui englobe également l'erreur causée par l'arrêt de l'expérience entre les deux journées de test. J'ai calculé l'écart type (σ) associé aux valeurs des ratios calculés à partir de l'aire des bandes H et I de la glycine. J'ai appliqué des barres d'erreurs égales à $\pm 3\sigma$ sur les ratios A_t/A_0 . On observe alors une probabilité de 99,7 % que la valeur réelle soit comprise dans les barres d'erreur. Concernant les valeurs d'énergie, j'ai appliqué des barres d'erreur égales à ± 2 afin de prendre en compte la légère variabilité de la valeur de l'énergie. Ces écarts-types associés à l'erreur de l'analyse par spectroscopie IR ont été utilisés lors du traitement de données associées à toutes les expériences des tests de qualification.

- Discussion

La diminution du ratio A_t/A_0 pourrait être expliquée par une lente diminution de la quantité de glycine sur l'échantillon ou par la variabilité du signal infrarouge émis par la source du spectromètre. De précédents tests ont montré que la glycine n'est pas sublimée à des températures environ égales à -55°C et à des pressions environ égales à 10^{-2} mbar. En conclusion il est plus probable que cette diminution de quantité de glycine soit la conséquence de la variabilité du signal infrarouge du spectromètre IR. En conséquence, la glycine est stable dans les conditions de température et de pression simulées de la surface de Mars.

- Expérience Q-Gly-S

L'échantillon étudié au cours de l'expérience Q-Gly-S consiste en un dépôt de glycine recouvert de quelques particules de montmorillonite contenant du fer dans la structure cristalline. La montmorillonite est déposée à l'aide d'un tamis de 100 micromètres de diamètre. L'expérience s'est déroulée sur deux journées, entre lesquelles l'échantillon a été réchauffé et placé sous pompage (7 mbar). L'évolution du dépôt de glycine est suivie régulièrement par spectroscopie IR, lors de l'acquisition de chaque spectre IR, la valeur de la température et de la pression au plus près de l'échantillon sont alors relevées (Tableau A2-7 en Annexe 2).

- Résultats

J'ai tracé l'évolution du rapport A_t/A_0 correspondant aux bandes d'absorption H et I de la glycine ainsi que l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre infrarouge en fonction du temps d'exposition. L'énergie est proportionnelle à l'intégrale de l'intensité reçue par le détecteur du spectromètre IR (Figure IV-14). J'ai représenté sur la Figure IV-14 une fraction des spectres IR acquis durant cette expérience et les domaines spectraux dans lesquels l'aire des bandes a été calculée.

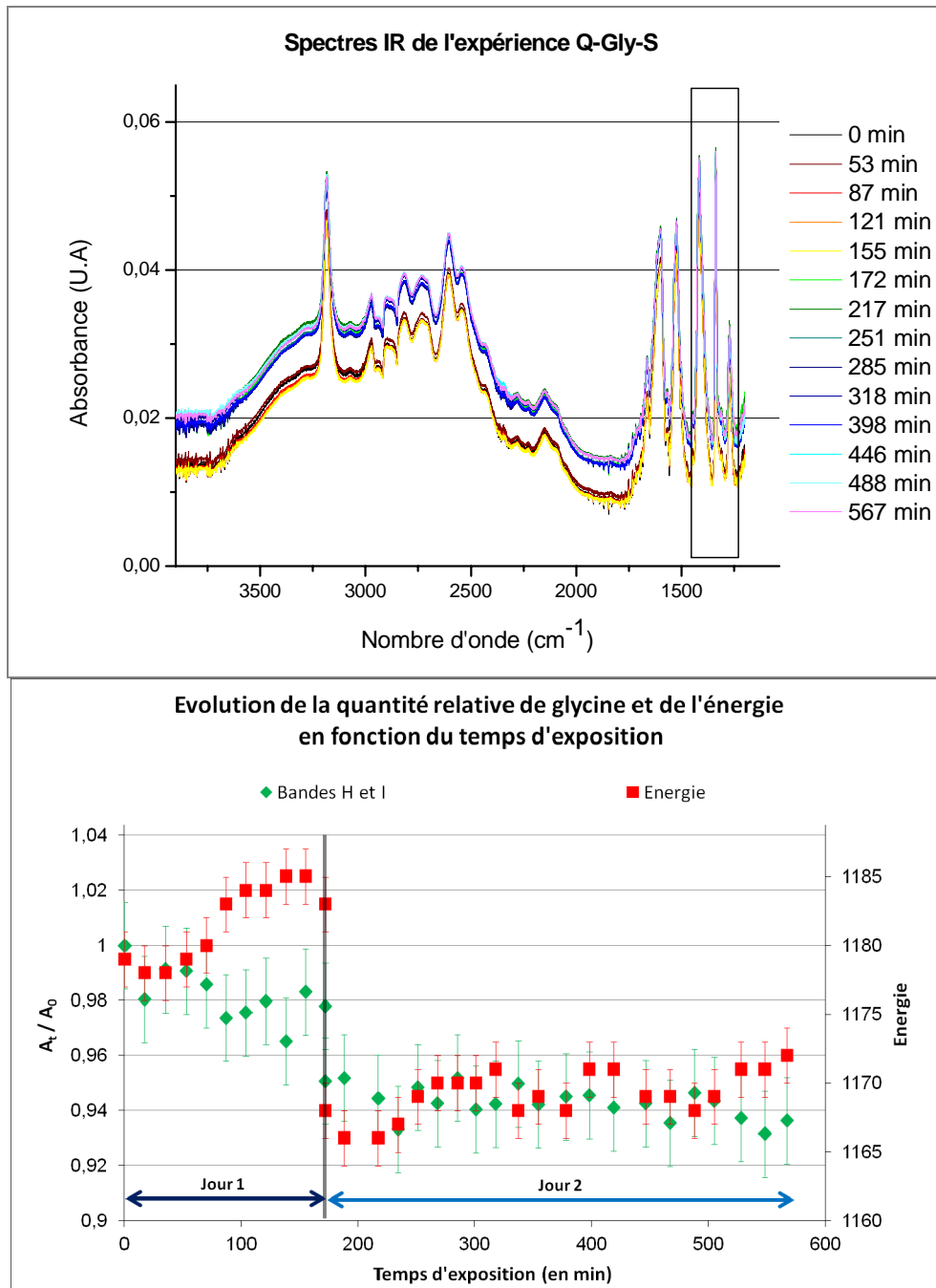


Figure IV-14 : En haut : sélection de spectres IR acquis lors de l'expérience Q-Gly-S. En bas : Evolution du ratio A_t/A_0 des bandes H et I de la glycine et de l'énergie en présence de particules de montmorillonite (expérience Q-Gly-S). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Tous les spectres IR acquis lors de cette expérience sont identiques et indiquent la présence de glycine, mais également la présence d'une bande spectrale empiétant sur le domaine spectral 1 de la glycine. Cette bande spectrale semble être centrée autour de 3200 cm^{-1} . L'intensité des bandes caractéristiques de la glycine n'a pas diminué au cours des deux journées de l'expérience, cependant l'absorption de la ligne de base des spectres a augmenté entre les deux journées d'expérience.

Le rapport A_t/A_0 calculé à partir des bandes H et I est demeuré constant au cours des deux journées, mais l'arrêt de l'expérience a conduit à une diminution de l'aire des bandes. L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre a augmenté rapidement durant la première journée d'expérience et a modérément augmenté durant la deuxième journée, par contre entre les deux journées de l'expérience l'énergie a diminué.

- Discussion

La contribution spectrale chevauchant le domaine spectral 1 de la glycine pourrait s'expliquer par les bandes d'absorption de liaisons OH. Ces liaisons OH pourraient être caractéristiques de la présence d'eau dans les feuillets de la montmorillonite. Cependant cette bande spectrale n'a pas été observée avec cette intensité avec les autres échantillons contenant des particules de montmorillonite.

La variation du rapport A_t/A_0 des bandes H et I est vraisemblablement due à la variabilité du signal infrarouge du spectromètre. La glycine est donc stable en présence de particules de montmorillonite dans les conditions de température et de pression de la surface de Mars.

- Expérience Q-Gly-G

L'expérience Q-Gly-G est dédiée à l'étude de l'évolution de la glycine suite à des expositions successives à différentes couches de glace d'eau. Les couches de glace d'eau formées lors des tests de qualification ont été formées lors d'une exposition de 30 secondes à de la vapeur d'eau (cette exposition durait 1 minute durant les expériences de validation). Ce nouveau protocole est destiné à accélérer la sublimation de la glace permettant ainsi d'acquérir davantage de spectres affranchis de la présence de glace d'eau. Ainsi la cinétique de dégradation de la glycine en présence de glace d'eau pourra être déterminée à partir de plusieurs données expérimentales. Les conditions de température et de pression ont été contrôlées et sont indiquées dans le Tableau A2-8 en Annexe 2.

- Résultats

La Figure IV-15 montre une partie des spectres IR acquis durant l'expérience et ainsi que l'évolution du ratio A_t/A_0 des bandes H et I et de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en fonction du temps.

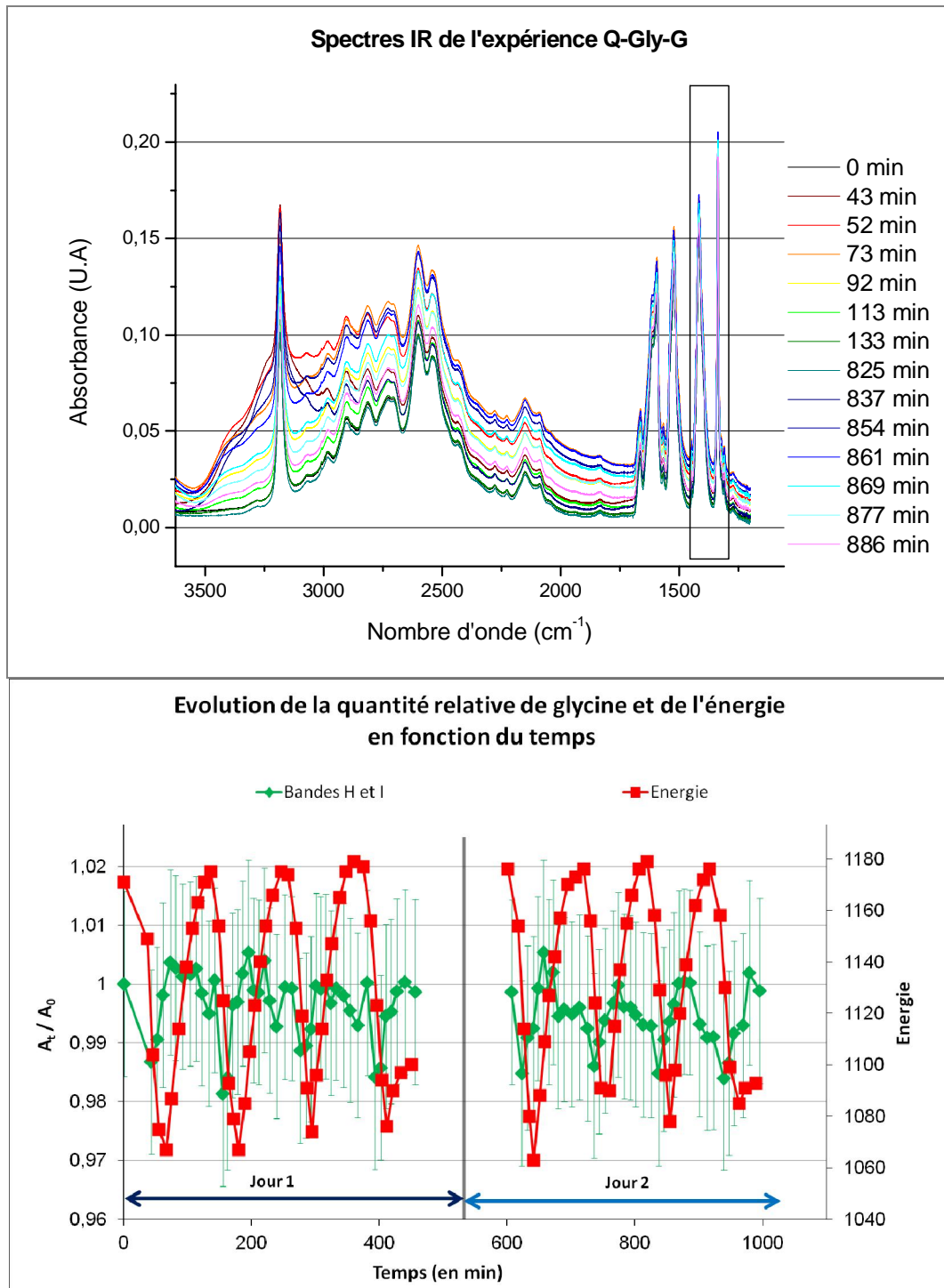


Figure IV-15 : En haut : sélection de spectres IR acquis lors de l'expérience Q-Gly-G. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en présence de glace d'eau (expérience Q-Gly-G). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Les spectres présentés dans la Figure IV-15 illustrent la formation et la sublimation de la première couche de glace de la première journée de test et la formation de l'avant dernière couche de glace d'eau du deuxième jour de test. On remarque que les spectres IR acquis à $t=0$ min, puis à 133 et 825 minutes ont la même forme générale : ils ne présentent pas de signature spectrale de glace d'eau, au contraire des autres spectres. On observe de grandes variations du niveau de la ligne de base sur ces spectres IR, ces variations étant corrélées avec l'intensité de la bande caractéristique de l'absorption de la glace d'eau. Hormis l'apparition et la sublimation de la glace d'eau les spectres IR n'indiquent pas la formation d'un nouveau produit solide.

On constate que l'évolution du rapport A_t/A_0 calculé à partir des bandes H et I et l'évolution de l'énergie suivent des profils différents :

- Bandes H et I : L'aire des bandes H et I suit des variations cycliques qui semblent corrélées au cycle de formation et de sublimation de la glace d'eau. Cependant, l'amplitude de ces variations est faible (variation maximale inférieure à 2 %).
- Energie : L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR diminue d'environ 9% suite à la formation d'une couche de glace, l'énergie augmente ensuite jusqu'à son niveau initial lors de la sublimation de la couche de glace.

En conclusion, le domaine spectral utilisé pour déterminer l'évolution de la quantité de glycine semble correctement choisi. En effet il semble faiblement impacté par la présence de glace d'eau à la surface de l'échantillon.

- Discussion

L'expérience Q-Gly-G permet d'apprécier l'influence des couches de glace d'eau successives sur les données IR et sur la glycine. Les spectres IR acquis durant l'expérience illustrent la formation et la sublimation de la glace d'eau. On constate que les spectres acquis en l'absence de glace ont la même forme générale bien qu'ils aient été plus ou moins exposés à de la glace d'eau. Ainsi la présence de couches successives de glace d'eau ne semble pas modifier qualitativement les spectres infrarouges de la glycine. L'augmentation de l'absorption de la ligne de base des spectres acquis en présence de glace d'eau peut s'expliquer par une réflexion ou une diffusion du faisceau incident du spectromètre IR induite par la glace d'eau.

La formation de couches de glace successives permet de pouvoir sélectionner les données acquises lorsque la quantité de glace d'eau est négligeable (entre chaque couche de glace d'eau) et permet donc de limiter l'impact de la glace d'eau sur les données (Figure IV-16).

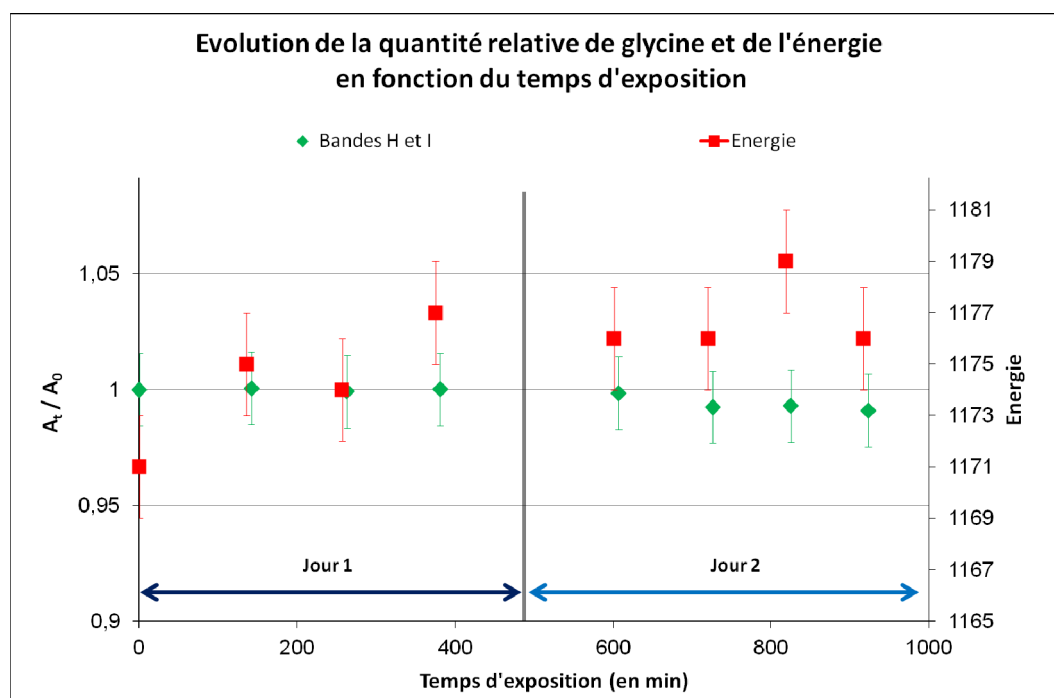


Figure IV-16 : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie entre deux couches de glace d'eau (expérience Q-Gly-G). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Le rapport A_t/A_0 déterminé à partir des bandes H et I des spectres IR de la glycine acquis entre deux couches de glace d'eau est constant tout au long de l'expérience. L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en l'absence de glace d'eau sur l'échantillon varie peu durant les deux journées de tests. Ce résultat montre que la présence de la glace d'eau n'entraîne pas de lessivage ou de dégradation de la glycine.

IV.3.B- EXPERIENCES DE PHOTOLYSE

J'ai procédé à plusieurs expériences de photolyse dans différentes conditions expérimentales dans le but de caractériser les processus physico-chimiques mis en jeu dans la dégradation de la glycine (Tableau IV-10).

Expérience	Glace d'eau	Sol	Température (°C)	Pression (mbar)
Q-Gly-UV 1	non	non	- 51 à - 56	5
Q-Gly-UV 2	non	non	- 50 à - 54	5 - 6
Q-Gly-S-UV 1	non	montmorillonite	- 49 à - 54	5
Q-Gly-S-UV 2	non	montmorillonite	- 51 à - 55	5 - 6
Q-Gly-G-UV 1	oui	non	- 52 à - 55	5 - 28
Q-Gly-G-UV 2	oui	non	- 51 à - 56	6 - 29
Q-Gly-S-G-UV 1	oui	montmorillonite	- 49 à - 55	5 - 32

Tableau IV-10 : Tableau récapitulatif décrivant les conditions opératoires des différentes expériences de photolyse.

L'expérience Q-Gly-UV consiste en la photolyse d'un dépôt de glycine dans des conditions de température et pression de la surface de Mars. Q-Gly-S-UV concerne l'étude de la photostabilité d'un échantillon de glycine recouvert de quelques particules de montmorillonite, les expériences Q-Gly-G-UV sont dédiées à l'étude de la photostabilité de la glycine en présence de glace d'eau. Et finalement l'expérience Q-Gly-S-G-UV est consacrée à l'étude de l'évolution de la glycine soumise à une irradiation UV en présence de montmorillonite et de glace d'eau.

- Expérience Q-Gly-UV

L'expérience Q-Gly-UV permet d'étudier la photostabilité de la glycine dans des conditions environnementales martiennes. Elle est identique à l'expérience V-Gly-UV mais a été étendue sur 2 jours afin d'augmenter le nombre de données, ce qui a permis de mieux caractériser la cinétique de dégradation de la glycine. Cette expérience consiste à irradier un échantillon de glycine par intervalle de 10 min. Cette expérience a été dupliquée : l'expérience Q-Gly-UV 1 a permis d'irradier l'échantillon 380 min, tandis que l'expérience Q-Gly-UV 2 a permis d'irradier la glycine pendant 264 min. Ces expériences ont été réalisées sur plusieurs journées, entre chaque journée de test l'échantillon est réchauffé à 20°C sous pompage (7 mbar). Les conditions de température et de pression durant les deux expériences sont indiquées dans le Tableau A2-9 en Annexe 2.

- Résultats

La Figure IV-17 représente une sélection de spectres IR acquis durant l'expérience, l'évolution du rapport A_t/A_0 des bandes d'absorption H et I ainsi que l'évolution de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre infrarouge en fonction du temps d'irradiation.

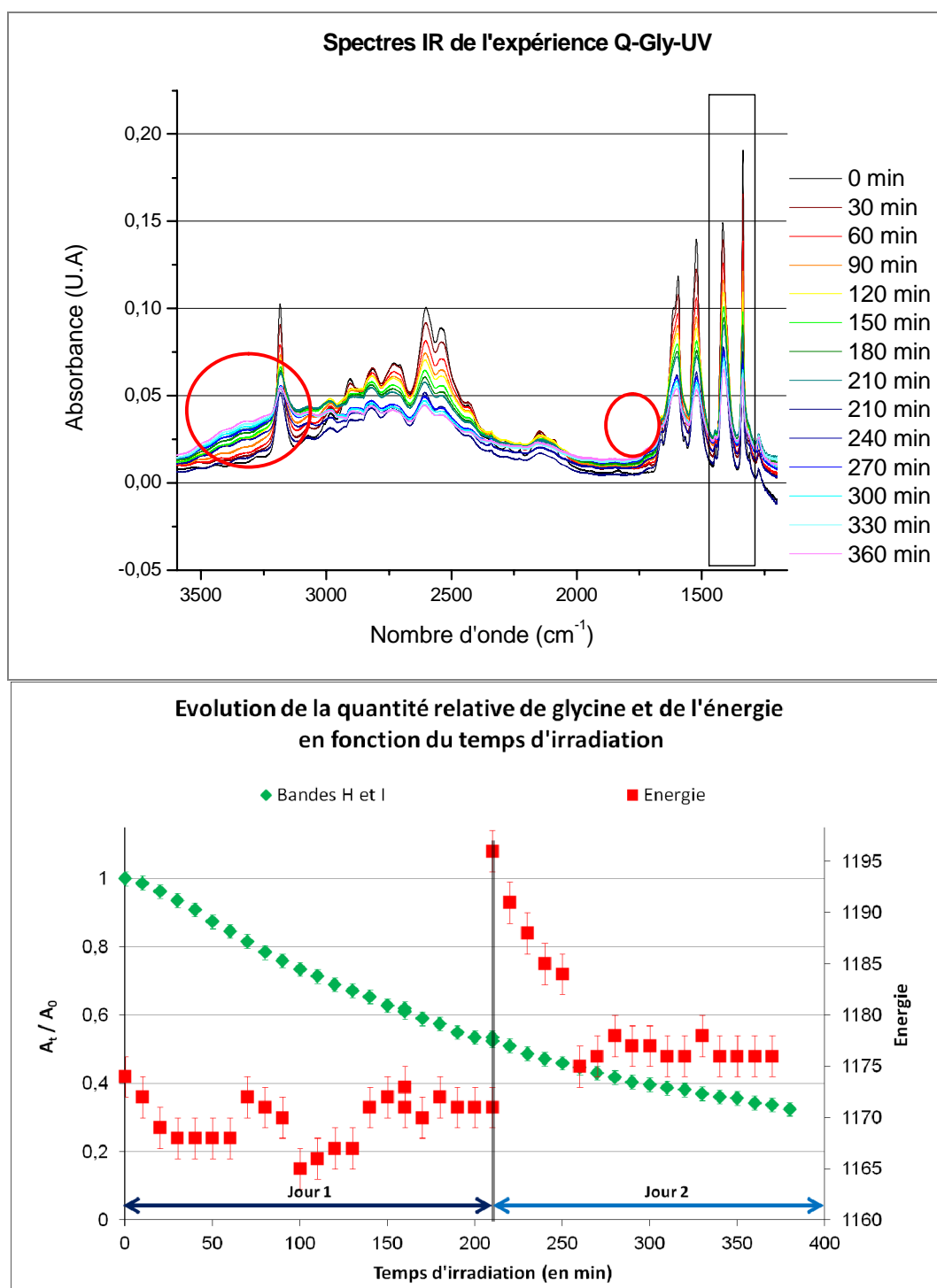


Figure IV-17 : En haut : sélection de spectres IR acquis lors de l'expérience Q-Gly-UV 1, les cercles rouges montrent l'apparition d'une nouvelle contribution spectrale et le rectangle noir illustre le domaine spectral pris en compte pour le calcul de l'aire. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie (expérience Q-Gly-UV 1). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Une nouvelle bande spectrale apparaît avant les deux principaux domaines d'absorption de la glycine au cours de l'irradiation (entourées en rouge dans la Figure IV-17), ces deux bandes spectrales chevauchent les domaines d'absorption caractéristiques de la glycine. L'étendue et

l'intensité de la bande spectrale apparaissant au niveau du domaine spectral 1 (à partir de 3600 cm^{-1}) est bien plus importante que celle de la contribution apparaissant avant le domaine spectral 2. Cette contribution spectrale apparaît également au cours de l'expérience Q-Gly UV 2, mais son intensité y est plus faible. L'intensité de ces contributions augmente au fur et à mesure du temps d'irradiation au cours d'une journée de test, par contre cette intensité diminue considérablement entre deux journées de test jusqu'à avoir presque totalement disparue. L'absorbance de la ligne de base augmente au cours de l'irradiation des échantillons, cette augmentation est également corrigée entre les deux journées de test.

Le rapport A_t/A_0 des bandes H et I de la glycine suit une décroissance exponentielle en fonction du temps d'irradiation. En ce qui concerne l'expérience Q-Gly-UV 1, après 380 minutes d'irradiation UV, l'aire des bandes H et I a diminué de 68 %. L'aire des bandes H et I a diminué de 48 % après 264 minutes d'irradiation UV durant l'expérience Q-Gly-UV 2,.

Au cours des deux expériences la valeur des rapports A_t/A_0 des bandes H et I n'est pas modifiée entre les deux journées de tests. Par contre l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre a augmenté entre les deux journées de tests.

- Discussion

L'intensité des bandes caractéristiques de la glycine diminue au cours de l'irradiation de l'échantillon ce qui confirme la photodégradation de la glycine. L'apparition de nouvelles bandes spectrales avant les deux domaines d'absorption pourrait suggérer la formation d'une nouvelle molécule. Cependant cette nouvelle bande spectrale ne semble pas être stable puisque son intensité diminue entre les deux journées de test. La formation de ces bandes semble être corrélée aux variations du niveau de la ligne de base. En effet plus ces bandes spectrales sont intenses plus l'absorbance de la ligne de base est élevée. De plus, ces bandes spectrales sont vraisemblablement corrélées à l'irradiation UV de l'échantillon puisqu'elles n'ont pas été observées lors des expériences témoins, elles seraient donc représentatives d'une nouvelle espèce métastable en l'absence de rayonnement UV ou d'une distorsion des spectres IR due à l'irradiation de l'échantillon.

J'ai tracé le logarithme du rapport A_t/A_0 en fonction du temps d'irradiation afin de vérifier si la glycine a été photolysée selon une cinétique d'ordre 1 (Figure IV-18).

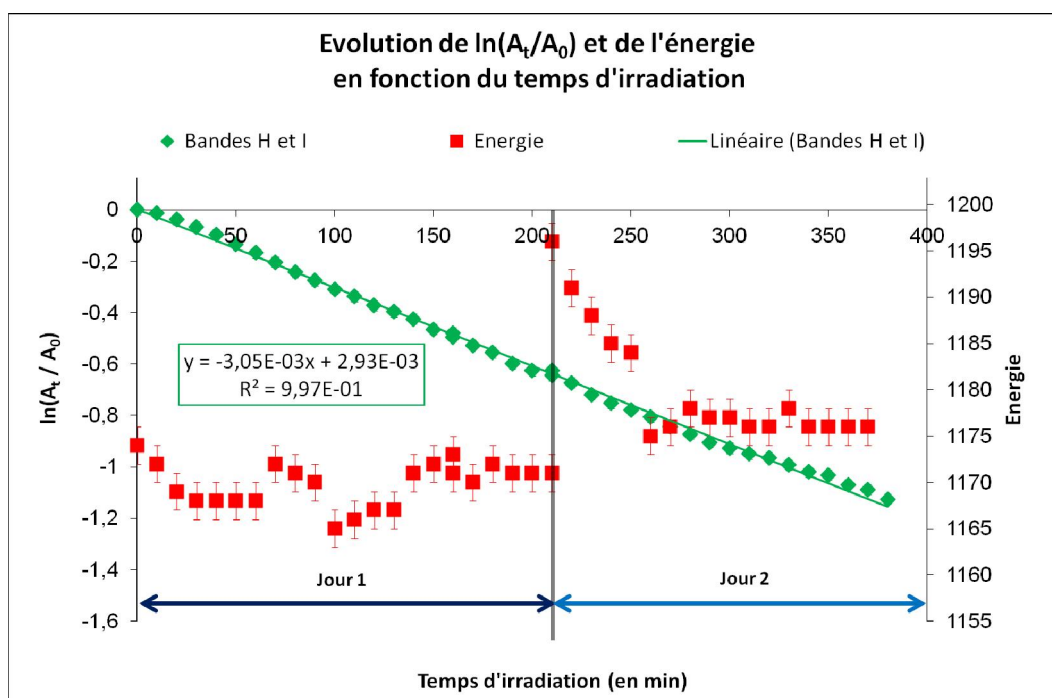


Figure IV-18 : Evolution du logarithme népérien du rapport A_t/A_0 et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience Q-Gly-UV). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Le logarithme du rapport A_t/A_0 des bandes H et I est une droite décroissante en fonction du temps d'irradiation, et ce pour les deux duplicats. Ce résultat confirme que la photodégradation de la glycine est un processus d'ordre 1, ce qui est en accord avec les données bibliographiques.

A partir de cette droite, j'ai calculé le temps de demi-vie de la glycine à partir de l'évolution de l'aire des bandes H et I de la glycine (Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

Expérience	Durée de la photolyse (h)	Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)
Q-Gly-UV 1	6,3	3,79	0,19
Q-Gly-UV 2	4,4	4,49	0,53

Tableau IV-11 : Temps de demi-vie déterminé à partir des droites $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ des duplicats de l'expériences Q-Gly-UV. L'expérience numéro 1 est celle dont les résultats sont présentés dans la Figure IV-18.

Les deux expériences donnent des résultats qualitativement similaires et montrent que la glycine est photodissociée en suivant une cinétique d'ordre 1. Les temps de demi-vie obtenus à partir de ces duplicats sont du même ordre de grandeur et sont cohérents avec les résultats obtenus avec la précédente version du dispositif MOMIE (Fabien Stalport, communication personnelle) qui a mis en évidence un temps de demi-vie de la glycine environ égal à 7,8 h. Les résultats obtenus durant ces expériences ont donné des résultats très satisfaisants et sont cohérents avec les précédentes études.

Cependant les bandes spectrales qui apparaissent en amont des deux domaines d'absorption de la glycine n'ont pas pu être identifiées.

- Expérience Q-Gly-S-UV

Au cours de l'expérience Q-Gly-S-UV, un dépôt de glycine recouvert de quelques particules de montmorillonite a été exposé au rayonnement UV représentatif de celui susceptible d'atteindre la surface de Mars. Cette expérience est dédiée à l'étude d'un éventuel effet protecteur ou catalyseur de la montmorillonite sur la photodégradation de la glycine. Cette expérience a été dupliquée et consiste à irradier par intervalle de 10 min un échantillon de glycine recouvert de fines particules de montmorillonite contenant du fer dans la structure cristalline et d'acquérir un spectre IR entre chaque irradiation. Les conditions de température et de pression sont indiquées dans le Tableau A2-10 en Annexe 2.

- Résultats

La Figure IV-19 renseigne l'évolution du ratio A_t/A_0 des bandes d'absorption H et I de la glycine ainsi que l'évolution de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en fonction du temps d'irradiation.

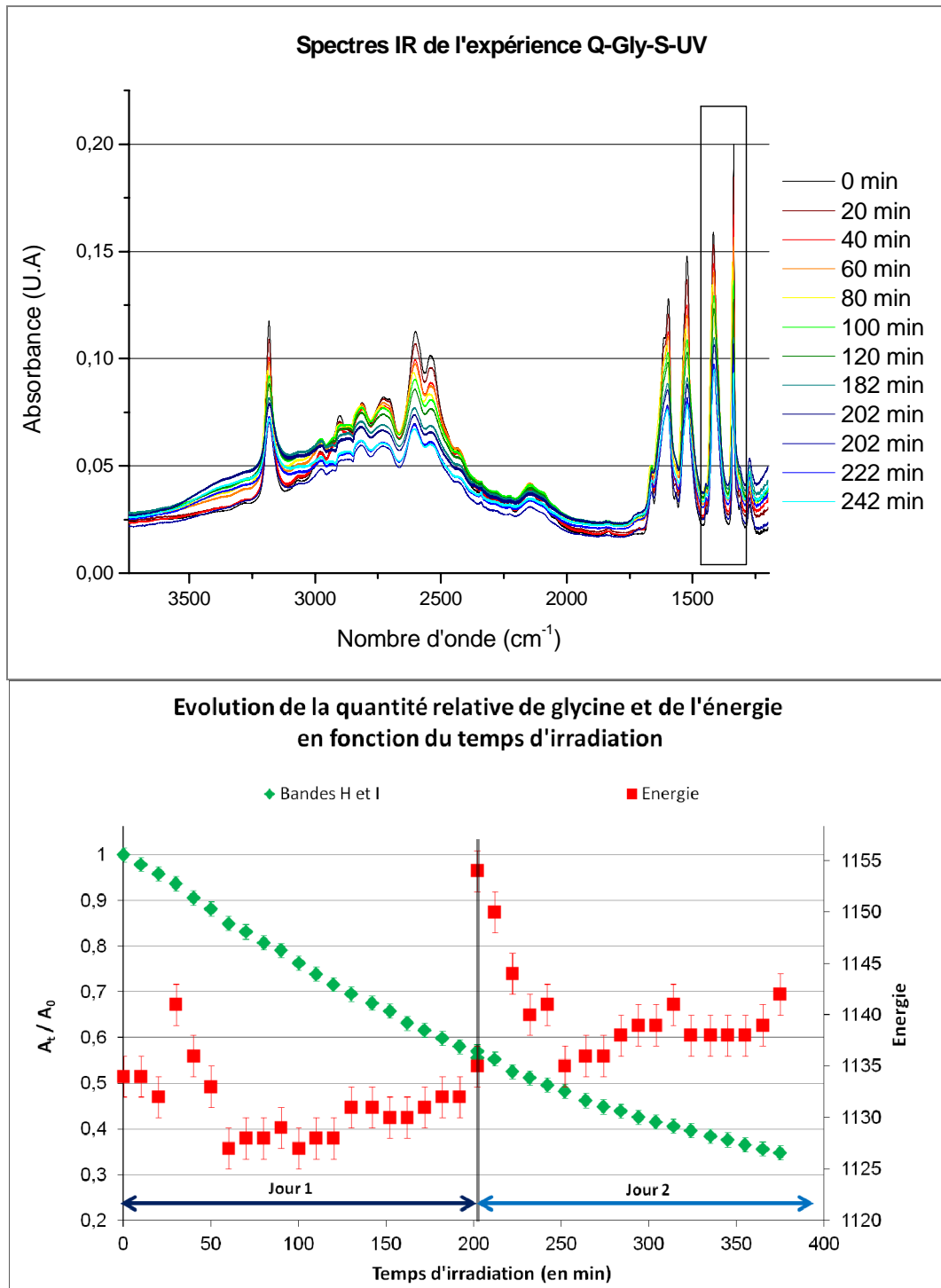


Figure IV-19 : En haut : sélection de spectres IR acquis lors de l'expérience Q-Gly-S-UV 1. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en présence de particules minérales de montmorillonite (expérience Q-Gly-S-UV 1). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Les spectres acquis durant les deux expériences Q-Gly-S-UV sont identiques. Une bande spectrale apparaît et croît au cours de l'irradiation UV de l'échantillon en chevauchant le domaine spectral 1. L'intensité de cette bande diminue entre les deux journées de tests. Comme pour

l'expérience Q-Gly-UV, une faible contribution apparaît également au cours de la photolyse de l'échantillon avant le domaine spectral 2 et diminue entre les deux journées de l'expérience.

Le rapport A_t/A_0 déterminé à partir de l'aire des bandes H et I décroît exponentiellement en fonction du temps d'irradiation. L'échantillon étudié au cours de l'expérience Q-Gly-S-UV 1 a été irradié 375 minutes et l'aire des bandes H et I a diminué de 65%. L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR est quasiment stable durant la première journée de test et diminue durant la deuxième journée de test. En ce qui concerne l'expérience Q-Gly-S-UV 2, après 250 minutes d'irradiation UV, l'aire des bandes H et I a diminué de 42%. L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR a diminué au cours des deux journées de test.

- Discussion

Les intensités des bandes caractéristiques de la glycine diminuent au cours de l'irradiation de l'échantillon. Ce résultat suggère la photodégradation de la glycine en présence de particules de montmorillonite.

J'ai tracé le logarithme du rapport A_t/A_0 en fonction du temps d'irradiation afin de déterminer le temps de demi-vie de la glycine en présence de particules de montmorillonite (Figure IV-20).

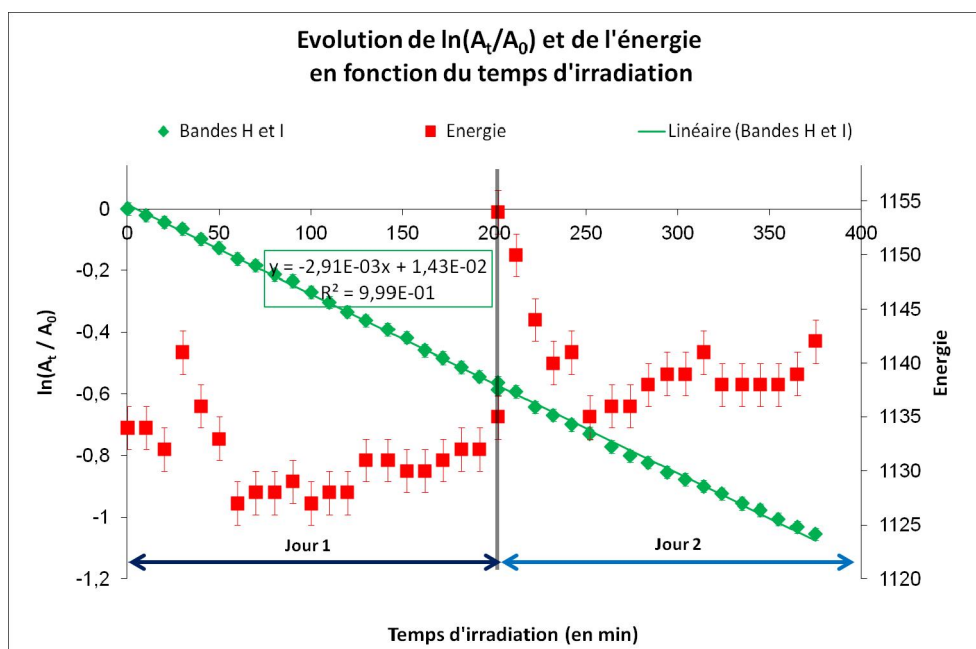


Figure IV-20 : Evolution du logarithme népérien du rapport A_t/A_0 et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience Q-Gly-S-UV 1). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Pour les deux duplicats, le logarithme du rapport A_t/A_0 des bandes H et I est une droite décroissante en fonction du temps d'irradiation. Ce résultat confirme que la photodégradation de la glycine est un processus d'ordre 1 malgré la présence de particules minérales.

A partir de ces droites, j'ai calculé le temps de demi-vie de la glycine pour les deux duplicats de l'expérience Q-Gly-S-UV (Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

Expérience	Durée de la photolyse (h)	Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)
Q-Gly-S-UV 1	6,25	3,97	0,31
Q-Gly-S-UV 2	4,2	5,42	0,40

Tableau IV-12 : Temps de demi-vie déterminé à partir des droites $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ des duplicats de l'expérience Q-Gly-S-UV. L'expérience numéro 1 est celle dont les résultats sont présentés dans la Erreur ! Source du renvoi introuvable..

Les temps de demi-vie de la glycine durant les deux expériences sont qualitativement identiques et montrent que la glycine est photodissociée en présence de particules de montmorillonite en suivant une cinétique d'ordre 1. Les temps de demi-vie obtenus en se basant sur ces duplicats sont du même ordre de grandeur et sont similaires aux temps de demi-vie déterminés en l'absence de particules de montmorillonite (Erreur ! Source du renvoi introuvable.). Ainsi la présence des particules discrètes de montmorillonite n'a pas d'impact sur la cinétique de dégradation de la glycine. Ce résultat suggère deux hypothèses :

- la montmorillonite n'influence pas la cinétique de dégradation de la glycine (pas de catalyse de la dégradation ou bien de protection de la glycine)
- l'absence d'impact de la présence de montmorillonite sur la cinétique de dégradation de la glycine pourrait être due au fait que les particules minérales soient simplement déposées sur le dépôt de glycine. Ce mode de dépôt limite les interactions molécules organiques/phase minérale. Ainsi la méthode de dépôt des particules minérales pourrait ne pas être adaptée à l'étude des processus de synergie pouvant avoir lieu entre le rayonnement UV et les phases minérales.

Les résultats obtenus durant ces expériences ont démontré la photodégradation de la glycine en présence de particules minérales. Toutefois l'absence d'un effet catalyseur ou protecteur des particules de montmorillonite suggère que l'interaction entre la phase minérale et la matière organique est probablement mal simulée dans le dispositif actuel. Ainsi cette étude doit être reconduite en utilisant une autre méthode de dépôt de la phase minérale afin de maximiser les

interactions entre les molécules organiques et les particules minérales. Ces nouvelles expériences devraient être plus représentatives des conditions environnementales martiennes.

- Expérience Q-Gly-G-UV

L'expérience Q-Gly-G-UV a été réalisée dans le but de déterminer la photostabilité de la glycine en présence de couches successives de glace d'eau dans des conditions de température et de pression représentatives de l'environnement martien. Cette expérience consiste à irradier par intervalle de 10 min un échantillon de glycine recouvert d'une couche de glace d'eau. Un spectre IR est acquis entre chaque irradiation. Cette expérience a été dupliquée, l'expérience Q-Gly-G-UV 1 a duré 4 jours et l'expérience Q-Gly-G-UV 2 a duré 4 jours, entre chaque journée de test l'échantillon était réchauffé à 20°C sous pompage en continu (pression environ égale à 7 mbar). Les conditions de température et de pression sont indiquées dans le Tableau A2-11 en Annexe 2.

- Résultats

La Figure IV-21 montre une sélection de spectres IR acquis durant l'expérience ainsi que l'évolution du rapport A_t/A_0 des bandes H et I de la glycine et l'évolution de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en fonction du temps d'exposition.

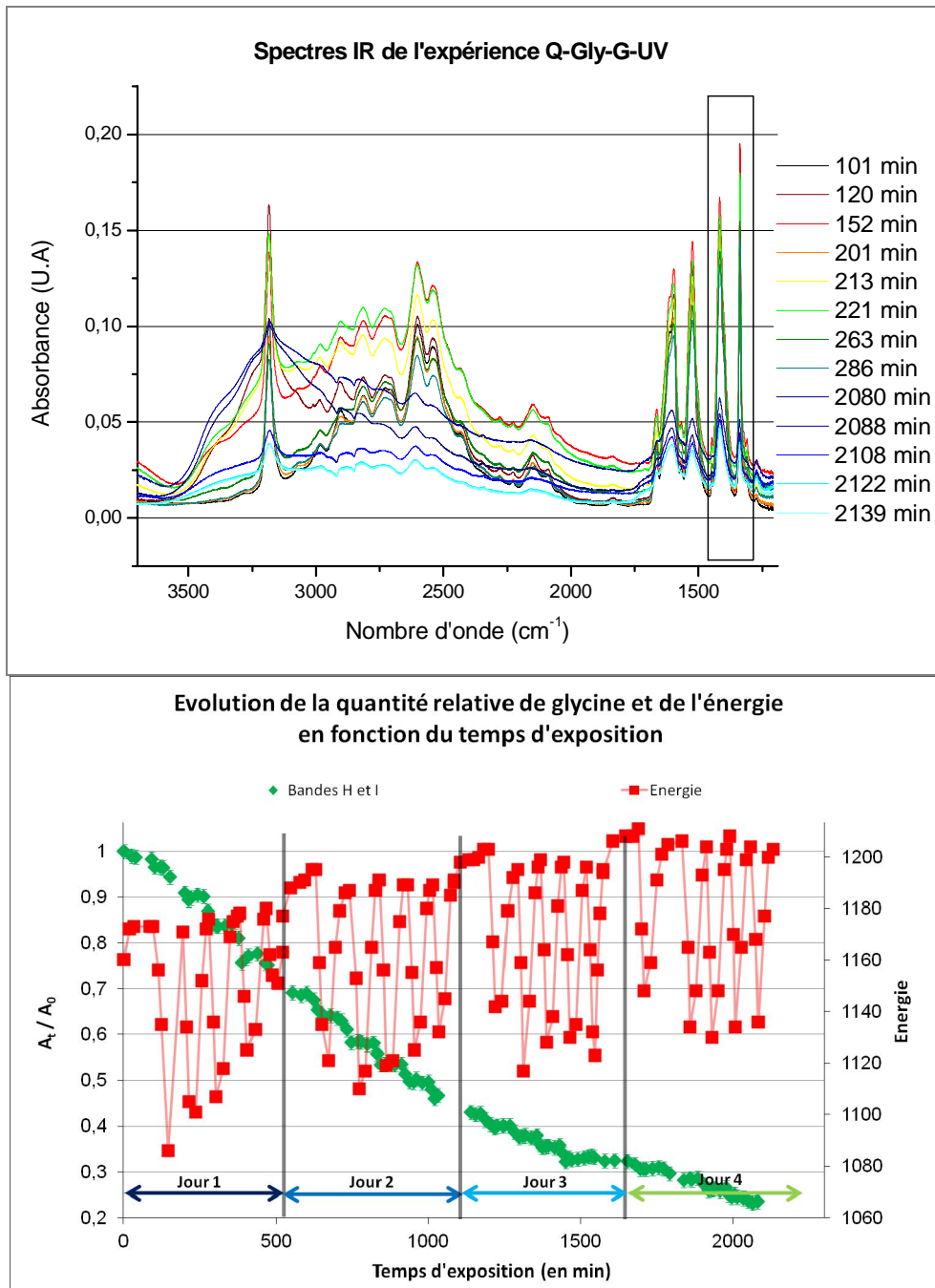


Figure IV-21 : En haut : sélection de spectres IR acquis lors de l'expérience Q-Gly-G-UV 1. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en présence de couches successives de glace d'eau (expérience Q-Gly-G-UV 1). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Les spectres présentés dans la Figure IV-21 illustrent la formation de la toute première couche de glace d'eau et la formation et la disparition de la dernière couche de glace de la dernière journée de test. L'apparition de la bande d'absorption à 3200 cm⁻¹ indique la formation de glace d'eau à la surface de l'échantillon. On observe également que l'absorbance de la ligne de base augmente en présence de la glace d'eau. De plus, une nouvelle contribution spectrale apparaît avant les deux domaines spectraux comme ce qui a été observé pour les expériences Q-Gly-UV et Q-Gly-S-

UV. L'intensité des bandes caractéristiques de la glycine diminue significativement au cours de l'expérience.

L'évolution du rapport A_t/A_0 calculé à partir des bandes H et I de la glycine et l'évolution de l'énergie sont différentes :

- Bandes H et I : L'aire des bandes H et I décroît exponentiellement en fonction du temps d'irradiation, à la fin de l'expérience le rapport A_t/A_0 a diminué de 77 %. L'aire des bandes H et I varie peu en fonction de la quantité de glace d'eau présente à la surface de l'échantillon.

- Energie : L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR a augmenté au cours des quatre journées de test. Cependant elle a connu de grandes variations au cours de chaque journée de test suite à la formation et à la sublimation des différentes couches de glace d'eau.

Les données acquises durant l'expérience Q-Gly-G-UV montrent la diminution de la quantité de glycine au cours de l'irradiation de l'échantillon en présence de glace d'eau.

- Discussion

Les intensités des bandes caractéristiques de la glycine diminuent au cours de l'irradiation de l'échantillon. Ce résultat montre la dégradation de la glycine en présence de glace d'eau et de rayonnement UV. Afin de mieux comprendre l'évolution de la glycine durant cette expérience il faut comparer les données IR acquises en l'absence de glace d'eau, c'est-à-dire entre la formation des différentes couches de glace. J'ai donc tracé le logarithme népérien du rapport A_t/A_0 des spectres acquis en l'absence de glace d'eau en fonction du temps d'irradiation afin de déterminer le temps de demi-vie de la glycine en présence de glace d'eau (Figure IV-22).

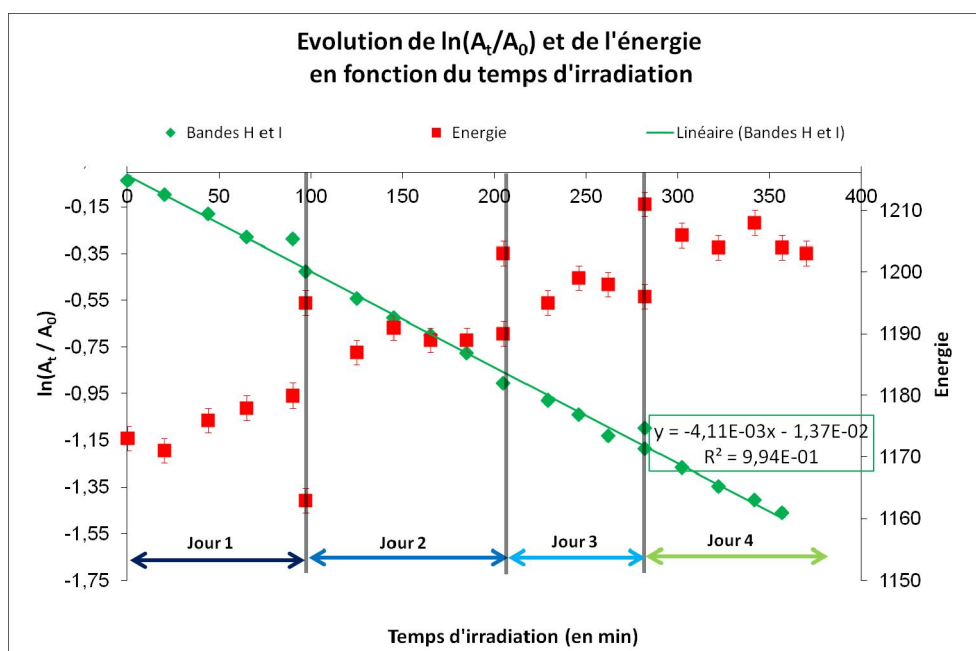


Figure IV-22 : Evolution du logarithme du rapport A_t/A_0 et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience Q-Gly-UV). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

L'évolution temporelle du logarithme du rapport A_t/A_0 calculé à partir des bandes H et I est une droite décroissante pour les deux duplicats. Ce résultat suggère que la glycine est dégradée suivant une cinétique d'ordre 1 en présence de glace d'eau.

A partir de la droite présentée dans la Figure IV-22, j'ai calculé le temps de demi-vie de la glycine (même méthodologie pour le duplicat) (Erreur ! Source du renvoi introuvable.).

Expérience	Durée de la photolyse (h)	Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)
Q-Gly-G-UV 1	6,2	2,81	0,23
Q-Gly-G-UV 2	4,2	4,92	0,33

Tableau IV-13 : Temps de demi-vie déterminé à partir des droites $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ des duplicats de l'expérience Q-Gly-UV. L'expérience numéro 1 est celle dont les résultats sont présentés dans la Figure IV-22.

Les temps de demi-vie de la glycine déterminés lors de ces expériences sont du même ordre de grandeur et sont similaires aux temps de demi-vie calculés à partir des expériences Q-Gly-UV et Q-Gly-S-UV.

Cependant le temps de demi-vie de la glycine déterminé durant l'expérience Q-Gly-G-UV 1 est inférieur à ceux déterminés durant les autres expériences, contrairement à l'expérience Q-Gly-G-UV 2. Ainsi, malgré les résultats des expériences de validation de la méthodologie, il est difficile de conclure sur un éventuel impact de la glace d'eau sur la stabilité de la glycine. Deux hypothèses

peuvent expliquer la différence entre les résultats durant les expériences de validation et les expériences de qualification :

- les données obtenues durant les tests de validation sont principalement des spectres IR acquis en présence de glace d'eau. Or nous avons vu qu'il était préférable de ne s'intéresser qu'aux données acquises lorsque l'échantillon est exempt de glace d'eau. Ainsi j'ai déterminé la cinétique de dégradation de la glycine à partir de droites ne possédant que deux points représentatifs de l'échantillon en l'absence de glace d'eau, ce qui a vraisemblablement conduit à des incertitudes significatives.

- durant les tests de validation, la glace d'eau était formée grâce à l'exposition de l'échantillon à de la vapeur d'eau pendant 1 minute. Durant les tests de qualification, la durée de contact entre la vapeur d'eau et l'échantillon a été diminuée (30 secondes) afin d'accélérer la sublimation de la glace et ainsi augmenter le nombre de spectres IR de l'échantillon acquis lorsque la glace d'eau se trouvait en quantité négligeable. Cependant ce nouveau protocole a potentiellement conduit à la formation de couches de glace d'eau moins épaisses mais également moins étendue à la surface de l'échantillon (Figure IV-23).

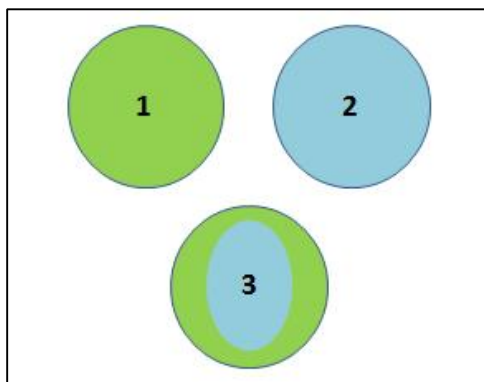


Figure IV-23 : Vue du dessus de trois échantillons types. L'échantillon 1 représente un échantillon de glycine, l'échantillon 2 représente un échantillon de glycine totalement recouvert d'une couche de glace d'eau et le troisième échantillon représente un échantillon de glycine recouvert partiellement de glace d'eau.

En effet les couches de glace d'eau formées durant les tests de qualification pourraient n'avoir recouvert qu'une fraction de la surface des échantillons. Cette surface pourrait être inférieure à la surface recouverte de glace d'eau durant les tests de validation compte tenu des durées d'exposition à la vapeur d'eau. Etant donné que le diagnostic IR prend en compte la totalité de la surface des échantillons, il permet de connaître l'évolution moyenne de la glycine à la surface de l'échantillon. Ainsi, les cinétiques déterminées sont une moyenne pondérée des différentes cinétiques pouvant s'appliquer à la surface de l'échantillon (présence de glace d'eau ou non).

Afin de conclure sur l'impact de la glace d'eau sur l'évolution de la glycine il faut donc répéter cette expérience avec des couches de glace étendues à la totalité de l'échantillon.

- Expérience Q-Gly-S-G-UV

L'échantillon étudié durant l'expérience Q-Gly-S-G-UV est constitué d'une couche de glycine et de particules de montmorillonite (contenant du fer dans la structure cristalline). De plus des couches de glace d'eau ont été formées successivement à la surface de l'échantillon. Au début de l'expérience les couches de glace étaient formées en exposant pendant 30 secondes l'échantillon à de la vapeur d'eau (même protocole que pour les autres expériences des tests de qualification), puis j'ai formé des couches de glace d'eau en exposant l'échantillon à de la vapeur d'eau pendant 1 minute (même protocole que pour les expériences de validation de la méthodologie). L'échantillon est irradié par intervalle de 10 minutes dans des conditions environnementales représentatives de la surface de Mars. Un spectre IR est acquis entre chaque irradiation. Cette expérience a duré 3 jours, entre chaque journée de test l'échantillon était réchauffé à 20°C sous pompage (7 mbar). Les conditions de température et de pression sont indiquées dans le Tableau A2-12 en Annexe 2.

- Résultats

La Figure IV-24 représente une sélection de spectres IR acquis durant l'expérience, l'évolution du rapport A_t/A_0 des bandes spectrales H et I de la glycine ainsi que l'évolution de l'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR en fonction du temps d'exposition.

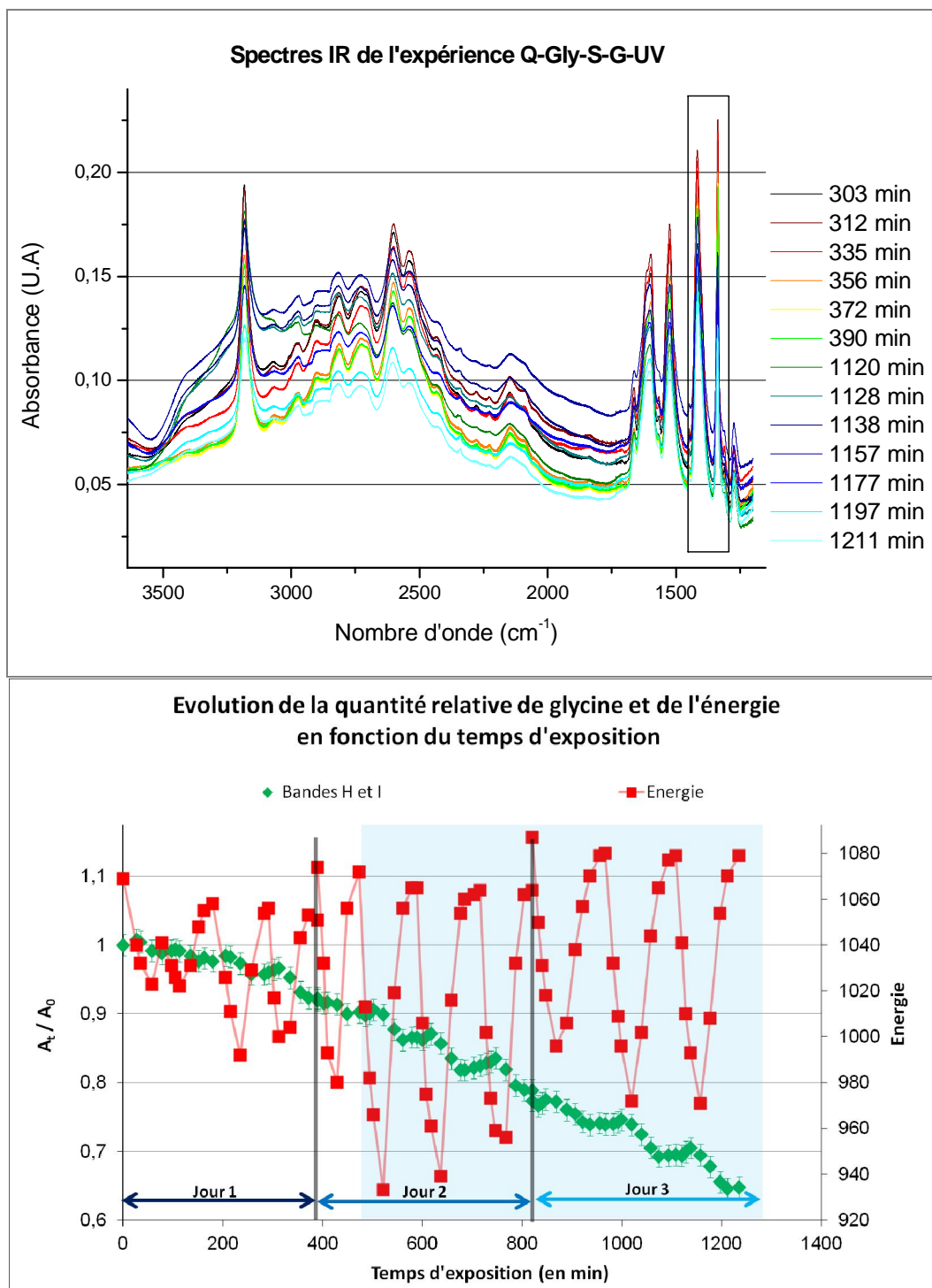


Figure IV-24 : En haut : sélection de spectres IR acquis lors de l'expérience Q-Gly-S-G-UV et des domaines spectraux utilisés pour le calcul des aires. En bas : Evolution de la quantité de glycine et de l'énergie en présence de particules minérales de montmorillonite et de couches successives de glace d'eau (expérience Q-Gly-S-G-UV). La partie "bleutée" indique la période pendant laquelle les couches de glace étaient formées grâce à une exposition de 1 minute à de la vapeur d'eau. Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Les spectres IR de la Figure IV-24 ont été acquis durant la première journée (temps d'exposition de l'ordre de 300 minutes) et pendant la troisième journée (temps d'exposition de

l'ordre de 1100 minutes). Les spectres illustrent la formation et la sublimation d'une couche de glace d'eau, la première couche de glace d'eau a été formée suite à l'exposition à de la vapeur d'eau pendant 30 secondes, tandis que la deuxième couche de glace d'eau a été formée lors d'une exposition de 1 minute à la vapeur d'eau. Les spectres IR acquis durant l'expérience Q-Gly-S-G-UV sont très similaires aux spectres IR acquis durant l'expérience Q-Gly-G-UV. Les spectres IR indiquent l'évolution de la quantité de glace d'eau à la surface de l'échantillon, ils confirment que la quantité de glace d'eau formée à la surface de l'échantillon en 1 minute est supérieure à la quantité de glace d'eau formée en 30 secondes. On observe également que l'absorbance de la ligne de base augmente en présence de la glace d'eau. De plus, une nouvelle bande spectrale apparaît avant les deux principaux domaines d'absorption de la glycine, cette contribution semble apparaître au cours de toutes les expériences de photolyse des tests de qualification. L'intensité des bandes spectrales caractéristiques de la glycine diminue au cours de l'expérience.

L'évolution du rapport A_t/A_0 calculé à partir de l'aire des bandes H et I et l'évolution de l'énergie sont semblables à ce qui a été observé durant les expériences Q-Gly-G-UV :

- Bandes H et I : L'aire des bandes H et I décroît au cours de l'expérience et subit de légères variations corrélées avec la quantité de glace d'eau à la surface de l'échantillon.
- Energie : L'énergie reçue par le détecteur du spectromètre IR a peu varié au cours des trois journées de test, malgré les fluctuations dues à la formation et à la sublimation des couches de glace d'eau à la surface de l'échantillon. Ces fluctuations ont une amplitude élevée dès lors que la glace d'eau est formée à partir d'une exposition de 1 minute à de la vapeur d'eau.

Les données acquises durant cette expérience sont très semblables aux données acquises durant l'expérience Q-Gly-G-UV. L'utilisation de deux protocoles différents pour former les couches de glace d'eau semble avoir un impact significatif sur les données.

- Discussion

Les intensités des bandes caractéristiques de la glycine diminuent au cours de l'irradiation de l'échantillon. Ce résultat montre la dégradation de la glycine en présence de glace d'eau et de rayonnement UV. Afin de mieux comprendre l'évolution de la glycine durant cette expérience il faut comparer les données IR acquises en l'absence de glace d'eau, c'est-à-dire entre les différentes couches de glace.

J'ai tracé le logarithme népérien du rapport A_t/A_0 des spectres acquis en l'absence de glace d'eau en fonction du temps d'irradiation afin de déterminer le temps de demi-vie de la glycine en présence de particules minérales et de glace d'eau (Figure IV-25).

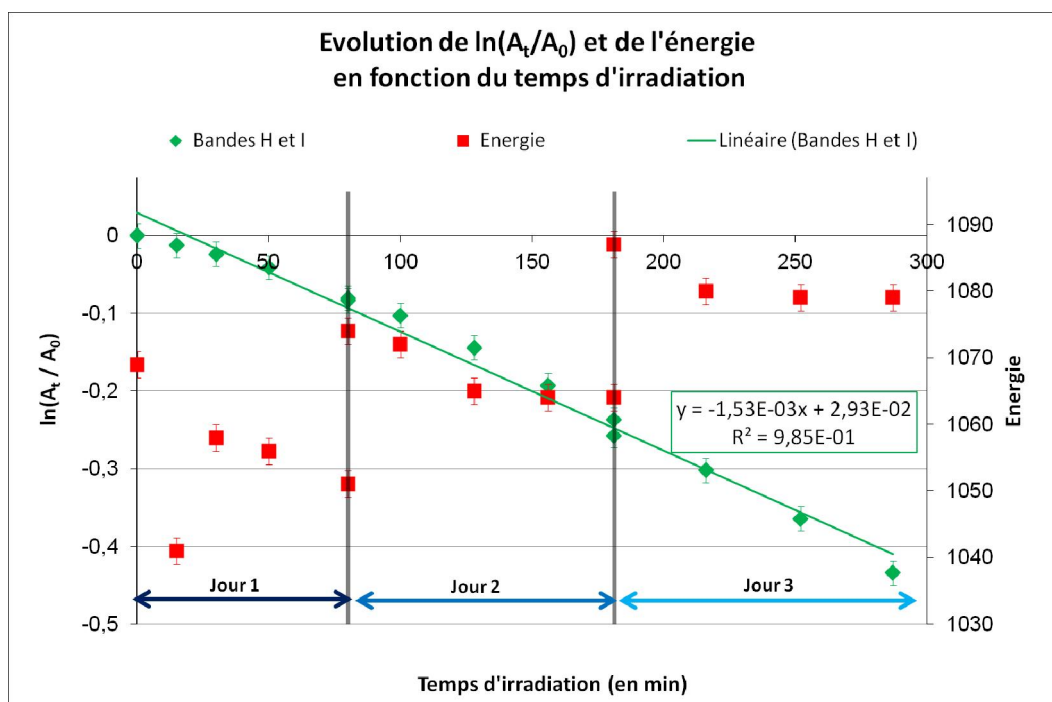


Figure IV-25 : Evolution du logarithme népérien du rapport A_t/A_0 et de l'énergie en fonction du temps d'irradiation (expérience Q-S-G-Gly-UV). Le code couleur est identique à celui de la Figure IV-13.

Le logarithme du rapport A_t/A_0 calculé à partir des bandes H et I de la glycine est une droite décroissante en fonction du temps d'irradiation. Ce résultat suggère que la glycine est dégradée suivant une cinétique d'ordre 1 en présence de glace d'eau et de particules minérales. A partir de la droite présentée dans la Figure IV-25, j'ai calculé le temps de demi-vie de la glycine (Tableau IV-14).

Expérience	Durée de la photolyse (h)	Temps demi-vie (h)	Incertitude (h)
Q-Gly-S-G-UV	4,78	7,55	0,70

Tableau IV-14 : Temps de demi-vie déterminé à partir de la droite $\ln(A_t/A_0)=f(t)$ de l'expérience Q-Gly-S-G-UV.

Le temps de demi-vie de la glycine déterminé lors de cette expérience est significativement supérieur aux temps de demi-vie calculés à partir des trois autres expériences de photolyse. L'énergie reçue par le spectromètre IR est inférieure à l'énergie reçue durant les autres expériences. Il est possible que la quantité de particules minérales ait été supérieure durant cette expérience augmentant ainsi l'absorption du faisceau IR et du rayonnement UV. Cependant il est peu probable que seule la présence de nombreuses particules minérales sur l'échantillon provoque une diminution aussi significative de la cinétique de dégradation de la glycine.

Afin de déterminer l'impact de la durée de contact entre la vapeur d'eau et l'échantillon, j'ai étudié séparément la cinétique de dégradation de la glycine en présence de couche de glace d'eau formées en 30 secondes et en présence de couches de glace d'eau formées en 1 minute. Pour cela j'ai étudié séparément les données de l'expérience Q-Gly-S-G-UV acquises avec une couche de glace formée en 30 secondes et celles acquises lorsque la glace d'eau était formée en 1 minute (Tableau IV-15).

	Domaine spectral 2	
Durée d'exposition à la vapeur d'eau (s)	30	60
Temps de demi-vie (h)	10,50	6,42

Tableau IV-15 : Temps de demi-vie de la glycine en fonction du temps d'exposition à la vapeur d'eau.

On constate que le temps de demi-vie de la glycine déterminé à partir des spectres acquis après exposition à de la vapeur d'eau pendant 1 minute est plus faible que dans le cas où la glace a été formée en 30 secondes. Ce résultat est cohérent avec les conclusions précédentes. En effet, l'exposition à la vapeur d'eau pendant une durée plus longue a probablement conduit à la formation de couches de glace plus étendues à la surface de l'échantillon, ainsi les données IR aurait mis en évidence une cinétique plus affectée par la présence de glace d'eau.

Cette expérience confirme le besoin de faire des expériences complémentaires avec des couches de glace recouvrant la totalité de l'échantillon.

IV.3.C- BILAN DES RESULTATS DES EXPERIENCES DE QUALIFICATION

• Instrumentation

Les conditions de température et de pression ont été correctement simulées au cours de ces expériences de qualification. La température des échantillons a été plus élevée au cours de ces expériences qu'au cours des tests de validation, en effet la vitesse de circulation de l'huile siliconée a été diminuée afin de minimiser les échanges thermiques entre la partie centrale du réacteur et les parties périphériques. Pour compenser cette diminution de la vitesse de l'huile, j'ai diminué la température de celle-ci à -79°C afin qu'elle refroidisse efficacement la partie centrale du réacteur. De plus, les expériences de photolyse ont duré plus longtemps que durant les expériences de validation de la méthodologie, ce qui a contribué à réchauffer davantage les échantillons à l'échelle d'une journée d'expérience.

L'irradiation UV des échantillons a été satisfaisante. En effet les temps de demie vie de la glycine exposée à des conditions identiques lors de duplicats d'expériences réalisées à plusieurs semaines d'intervalle sont de même ordres de grandeur. Cependant ces temps de demi-vie ne sont pas strictement égaux. Cet écart pourrait être expliqué par des variations du flux UV émis par la lampe à arc de Xénon. Pour répondre à cette interrogation il serait très bénéfique de qualifier et quantifier le flux UV atteignant l'échantillon avant chaque expérience afin de pouvoir discuter de ce paramètre.

- Traitement des données

La mise en place du flux d'azote dans le spectromètre IR, ainsi que le remplacement de la source de celui-ci a augmenté significativement la qualité des spectres IR durant les expériences de qualification de l'évolution de la glycine.

La production de plusieurs couches successives de glace d'eau sur les échantillons a permis de disposer de nombreux spectres IR acquis en présence de quantité négligeable de glace d'eau. Ainsi la cinétique de dégradation de la glycine en présence de glace d'eau peut être appréciée grâce à plusieurs données expérimentales contrairement aux tests de validation de la méthodologie.

Les expériences de photolyse ont mis en évidence la formation d'une nouvelle bande spectrale avant les deux domaines spectraux d'étude de la glycine. Ces deux bandes pourraient être des distorsions des spectres IR dues à l'irradiation UV, en effet l'intensité de ces bandes diminue fortement lorsque l'expérience est arrêtée. Cependant, il pourrait également s'agir de l'apparition d'un nouveau composé lors de la photolyse de la glycine, mais les données bibliographiques ne suggèrent pas la formation d'un photoproduit solide. Durant ces expériences la cinétique de dégradation de la glycine a été déterminée à partir de l'aire de bandes spectrales particulières : les bandes H et I (Figure IV-1). Les bandes H et I de la glycine sont faiblement affectées par la présence de glace d'eau à la surface de l'échantillon et par les nouvelles contributions spectrales apparaissant au cours des expériences de photolyse. Ainsi les données cinétiques déterminées durant les expériences de qualification sont robustes et permettent d'avoir une très bonne estimation de la stabilité de la glycine dans des conditions environnementales martiennes.

- Evolution de la glycine

Ces expériences de qualification ont permis de déterminer la cinétique de dégradation de la glycine dans des conditions expérimentales variées. La Figure IV-26 résume les temps de demi-vie obtenus lors des expériences de photolyse.

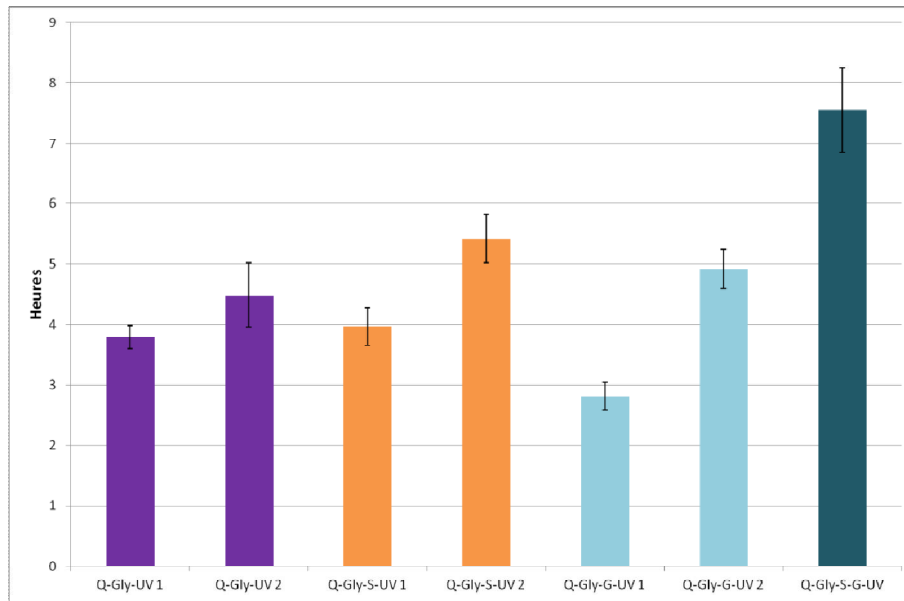


Figure IV-26 : Résumé des temps de demi-vie de la glycine déterminés à partir du domaine spectral 2 dans les différentes expériences de qualification.

En moyenne les temps de demi-vie de l'irradiation de la glycine en l'absence de particules minérales et de glace d'eau durant ces expériences de qualification est environ égale à $4,14 \text{ h} \pm 0,72 \text{ h}$. La présence de particules de montmorillonite à la surface de l'échantillon ne semble pas avoir d'impact sur la cinétique de dégradation de la glycine. L'influence de la présence de glace d'eau à la surface de l'échantillon est moins évidente que durant les expériences de validation. En conséquence, l'impact de la glace d'eau sur la photostabilité de la glycine mérite d'être étudié plus en profondeur en s'assurant que les couches de glace d'eau couvrent la totalité des dépôts de glycine.

En résumé, ces tests de qualification ont permis d'obtenir des résultats robustes sur l'évolution de la glycine dans différentes conditions environnementales. Ces résultats sont cohérents avec les précédentes études. Les données de la Figure III-9 indiquent que le flux émis par la lampe UV est très proche du flux UV supposé atteindre la surface de Mars. La glycine est donc une molécule organique peu susceptible d'être retrouvée abondamment à la surface de Mars étant donné que son temps de demi-vie est de l'ordre de l'heure dans toutes les conditions expérimentales étudiées. La glycine pourrait cependant être enfouie dans le sol martien, à l'abri du rayonnement UV, mais la présence d'espèces oxydantes pourrait également conduire à la dégradation de la glycine en profondeur dans le sol martien. Afin de conclure définitivement sur l'évolution de la glycine à la surface de Mars de nouvelles études doivent être mises en place afin de mieux documenter l'impact des phases minérales sur l'évolution de la molécule.

RÉFÉRENCES

- Cheng, B., Ming, Chew, E. P., Liu, C., Ping, Bahou, M., Lee, Y., Pern, Yung, Y. L. & Gerstell, M. F. (1999) Photo-induced fractionation of water isotopomers in the Martian atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 3657-3660.
- Cottin, H., Moore, M. H. & Benilan, Y. (2003) Photodestruction of Relevant Interstellar Molecules in Ice Mixtures. *The Astrophysical Journal*, 590, 874.
- Ehrenfreund, P., Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A. & Allamandola, L. J. (2001) The Photostability of Amino Acids in Space. *The Astrophysical Journal Letters*, L95.
- Fischer, G., Cao, X., Cox, N. & Francis, M. (2005) The FT-IR spectra of glycine and glycyglycine zwitterions isolated in alkali halide matrices. *Chemical Physics*, 313, 39-49.
- Ihs, A., Liedberg, B., Uvdal, K., Törnkvist, C., Bodö, P. & Lundström, I. (1990) Infrared and photoelectron spectroscopy of amino acids on copper: Glycine, -alanine and [beta]-alanine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 140, 192-206.
- Kumar, S., Rai, A. K., Singh, V. B. & Rai, S. B. (2005) Vibrational spectrum of glycine molecule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61, 2741-2746. doi: 10.1016/j.saa.2004.09.029.
- Rosado, M. T., Duarte, M. L. T. S. & Fausto, R. (1998) Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts. *Vibrational Spectroscopy*, 16, 35-54.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. & Raulin, F. (2008) Search for organic molecules at the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE) project. *Advances in Space Research*, 42, 2014-2018. doi: 10.1016/j.asr.2007.07.004.
- Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B. & Ehrenfreund, P. (2005) Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics & Planetary Science*, 40, 1185-1193.
- Uvdal, K., Bodö, P., Ihs, A., Liedberg, B. & Salaneck, W. R. (1990) X-ray photoelectron and infrared spectroscopy of glycine adsorbed upon copper. *Journal of Colloid and Interface Science*, 140, 207-216.

CHAPITRE V : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La recherche de traces d'activité prébiotique ou biologique à la surface de Mars est l'un des principaux objectifs du programme d'exploration martien. Mon travail de thèse s'inscrit dans ce cadre en intervenant en amont de ces phases d'exploration et en étudiant l'évolution de la matière organique en interaction avec les différents composants du sol. En effet l'objectif du projet MOMIE est de produire des données pouvant permettre de préparer le développement de telles missions d'exploration de la surface de Mars, définir des stratégies analytiques adaptées et aider l'interprétation des données collectées *in situ*.

V.1- CONCLUSION DE MES TRAVAUX DE THESE ET PERSPECTIVES DES ETUDES A MENER AVEC LE DISPOSITIF MOMIE

Mon travail de thèse a consisté, dans un premier temps, à estimer la pertinence à tenir compte de différents paramètres environnementaux l'étude de l'évolution de molécules organiques à la surface de Mars. Ce travail bibliographique de revue (Noblet *et al.*, PSS, en cours de révision) m'a amené à mieux comprendre les processus de formation d'oxydants dans l'environnement actuel de la surface de Mars et leur impact sur la matière organique. Ainsi j'ai pu mettre en évidence la nécessité de prendre en compte la présence de glace d'eau dans le sol, les interactions avec les phases minérales et la présence de rayonnement UV, paramètres qui n'ont jamais été pris en compte dans leur ensemble pour mener à bien des expériences de laboratoire.

En conséquence, j'ai ensuite développé et qualifié le dispositif expérimental MOMIE permettant de simuler la formation d'oxydants dans des conditions environnementales martiennes en présence de glace d'eau, de phases minérales et de rayonnement UV et d'étudier leur impact sur la matière organique. En étudiant les interactions entre les différents composants du sol et le rayonnement UV, le dispositif MOMIE permet de caractériser l'évolution de la matière organique dans sa globalité. Les tests qui ont conduit à la qualification du dispositif MOMIE ont été menés sur la glycine et font l'objet d'une publication en cours de rédaction. Le dispositif expérimental apparaît particulièrement adapté aux objectifs scientifiques auxquels il est supposé répondre. Il permet d'étudier avec une grande souplesse l'évolution de cibles organiques dans des conditions expérimentales variées. L'objectif de ce travail de thèse consistant à développer et qualifier un

dispositif expérimental dédié à l'étude de l'évolution de la matière organique dans des conditions environnementales martiennes est rempli et ouvre la voie à de nombreuses perspectives.

Parmi ces perspectives scientifiques, l'optimisation du protocole de dépôt de la phase minérale est sans doute la plus impérative. En effet, durant les tests de qualification du dispositif menés sur la glycine, la présence de phase minérale n'a pas induit d'effet protecteur ou catalyseur sur la photolyse de la glycine. Ce résultat pourrait être expliqué par les faibles interactions entre la phase minérale et la glycine. En effet le protocole de dépôt de la phase minérale utilisé au cours de ces tests consiste à déposer quelques particules discrètes sur le dépôt de molécule organique ce qui ne permet pas l'adsorption massive de la molécule sur la phase minérale. Le développement d'un nouveau protocole de dépôt permettant d'optimiser les interactions entre la phase minérale et la matière organique fait donc partie des perspectives de ce travail de thèse. Ce travail est en cours de développement par Olivier Poch actuellement en thèse au LISA sous la direction de Pr. Patrice Coll et de Dr. Cyril Szopa. La piste de travail actuelle serait de déposer simultanément la cible organique et le minéral par co-précipitation.

L'autre principale perspective scientifique est en réalité l'un des objectifs initiaux du dispositif MOMIE. Lors de l'élaboration des objectifs scientifiques du projet MOMIE il était clairement défini que le dispositif expérimental devrait être capable de simuler aussi bien les processus de surface que les processus de sous-surface. Or les expériences présentées dans ce travail de thèse n'illustrent que les processus de surface en faisant intervenir systématiquement les processus d'irradiation. Cependant le rayonnement UV ne pourrait traverser que le premier millimètre du régolite martien, ainsi les processus simulés ici ne représentent que la couche superficielle du sol martien. Comme décrit dans le chapitre 2, la matière organique en sous-surface serait principalement impactée par les processus d'oxydation gouvernés par la présence et l'abondance en peroxyde d'hydrogène. Ainsi afin de simuler les processus de sous-surface, l'objectif était d'exposer les échantillons à du peroxyde d'hydrogène dont la diffusion dans le régolite martien est suggérée par de nombreux travaux. Dans ce but j'avais initialement prévu d'exposer les échantillons à des vapeurs d'eau et de peroxyde d'hydrogène dans le but de former une couche de glace H_2O/H_2O_2 sur les échantillons. Par manque de temps je n'ai pas pu mener à terme les tests de formation de cette couche de glace. L'étude des processus d'évolution de la matière organique en sous-surface est également une priorité du développement de MOMIE à très court terme.

Deux autres perspectives techniques ont été mises en évidence par ce travail. En effet, le manque de suivi du flux UV émis par la lampe UV a fait partie des points négatifs relevés durant ces tests de qualification. Les temps de demi-vie de la glycine dans les différentes conditions opératoires

sont de même ordre de grandeur, ce qui signifie que les variations de flux UV doivent être faibles. Cependant il importe de pouvoir qualifier et quantifier ce flux UV incident afin de pouvoir discuter de l'impact de cette variable.

Et finalement, afin de mieux diagnostiquer l'évolution de la matière organique et de comprendre les processus mis en jeu, il semble primordial de pouvoir caractériser les produits gazeux formés lors de l'évolution chimique ou la dégradation des cibles organiques. Dans ce but, nous allons prochainement nous équiper d'un spectromètre de masse.

Le dispositif MOMIE permet cependant d'ores et déjà d'étudier l'évolution de molécules organiques traces de différents stades de complexification de la matière organique en interaction avec différentes phases minérales traces d'époques plus ou moins primitives de la surface de Mars. Les futures expériences seront focalisées sur la compréhension des interactions entre la matière organique et les minéraux détectés dans le cratère Gale, le site d'atterrissage de la mission MSL 2011 (NASA) afin de préparer au mieux la phase d'exploration à venir. Les résultats obtenus par le dispositif MOMIE pourront notamment être utilisés comme données de référence dans des modèles d'évolution de la matière organique à la surface et le proche sous-sol de Mars.

V.2- SIMULATION NUMERIQUE DU DEVENIR DE LA MATIERE ORGANIQUE A LA SURFACE DE MARS

A ce jour aucune molécule organique n'a été détectée dans l'environnement martien malgré les apports météoritiques et cométaires continus. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette non détection comme par exemple une stratégie analytique non adaptée, l'instabilité de la matière organique dans l'environnement martien, ou encore le fait que les échantillons n'aient pas été collectés suffisamment profondément dans le régolite. Nous souhaitons donc développer une simulation numérique permettant d'estimer des profils de concentration de matière organique en fonction de la profondeur. Les principales données d'entrées de cette simulation sont schématisées dans la Figure V-1.

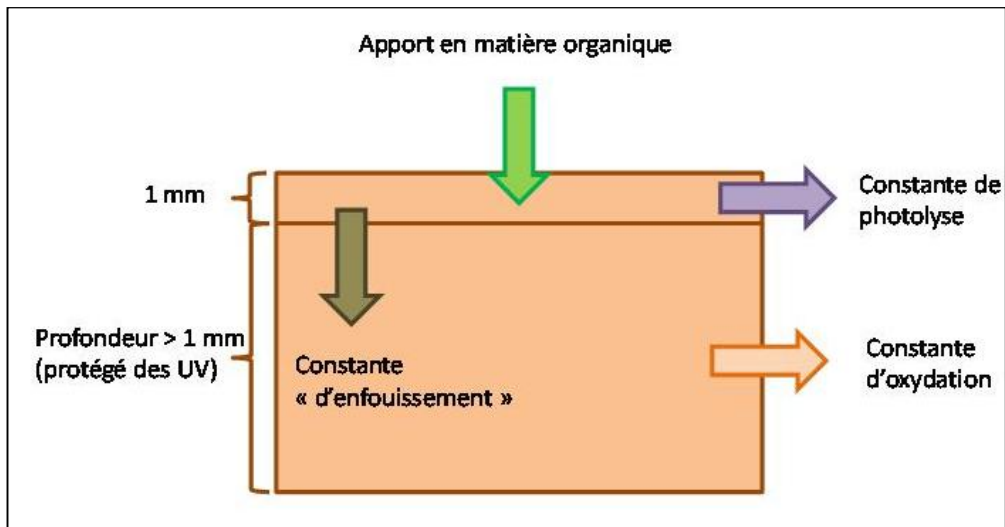


Figure V-1 : Schéma décrivant les principaux paramètres à prendre en compte lors du développement du modèle numérique.

Les apports en molécules organiques sont relativement bien documentés ce qui n'est pas le cas des autres paramètres. La photolyse de molécules organiques ne peut avoir lieu que dans les premiers millimètres du sol, tandis que les processus d'oxydation peuvent avoir lieu plus profondément dans le sol. La profondeur du sol influencée par les processus d'oxydation dépend principalement de la profondeur de pénétration du H_2O_2 dans le sol. Cette profondeur a été estimée par différentes simulations numériques et serait comprise entre quelques centimètres et plusieurs centaines de mètres de profondeur, en fonction des hypothèses de travail (Chyba *et al.*, 1989, Bullock *et al.*, 1994, Zent, 1998). Les constantes de photolyse ainsi que les constantes d'oxydation de référence pour ce modèle seront essentiellement déterminées grâce au projet MOMIE. Le dernier paramètre est la constante « d'enfouissement », c'est-à-dire la vitesse à laquelle la matière organique serait enfouie dans le sol. Ce paramètre pourrait être renseigné grâce au modèle de soulèvement de poussière développé au sein de l'IPSL (Hébrard *et al.*, 2008).

V.3- RECHERCHE *IN SITU* DE MATIERE ORGANIQUE A LA SURFACE DE MARS A PARTIR DES DONNEES DE L'INSTRUMENT SAM SOUTENUE PAR LE PROJET MOMIE ET LA MODELISATION

L'instrument SAM (Sample Analysis at Mars) est l'un des 10 instruments embarqués à bord de la mission MSL 2011 de la NASA qui devrait atteindre la cratère Gale le 5 août 2012 (Mahaffy *et*

al., 2010). SAM est dédié à la recherche de traces isotopiques et moléculaires d'activité prébiotique ou biologique dans l'atmosphère ou le sol de Mars et est composé de 3 sous instruments :

- un chromatographe en phase gazeuse (GC) : développé par le LISA et le LATMOS
- un spectromètre de masse quadrupolaire (QMS): développé par le NASA Goddard Space Flight Center
- un spectromètre laser accordable (TLS) : développé par le NASA Jet Propulsion Laboratory

En collaboration avec les équipes américaines (NASA-GSFC notamment), les équipes françaises (LATMOS et LISA) préparent actuellement les outils nécessaires au suivi des opérations de l'expérience SAM lors de la mission MSL, ainsi qu'à l'exploitation des données. J'ai intégré officiellement l'équipe scientifique de SAM en tant que *collaboratrice* lors de ma dernière année de thèse. Mon investissement dans ce projet, en prévision de futures activités, m'a amené à assister à des groupes de travail réunis autour de l'instrument, participer à des tests sur le modèle de vol de SAM, appréhender les outils mis en place pour l'exploitation des données et participer à des simulations d'opérations. J'ai pu participer en tant qu'*opérateur scientifique* de l'équipe française basée au centre d'opération FIMOC du CNES de Toulouse aux campagnes de tests STT (Surface Thermal Test) et FMFT (Fast Motion Test Field) en mars et juin 2011. Durant ces campagnes de tests j'ai pu utiliser les prototypes des outils dédiés à la définition de la stratégie de mesure et aux traitements de données. Durant ces simulations d'opérations j'ai pu interagir activement avec l'ensemble de la communauté scientifique impliquée dans le programme MSL et me familiariser avec l'ensemble des instruments embarqués à bord de la mission. L'expérience acquise au cours de ces activités sera précieuse pour mener à bien le travail de traitement des données, en interaction avec les scientifiques et ingénieurs de l'instrument SAM.



Figure V-2 : Logo et vue d'artiste du rover Curiosity à la surface de Mars. Crédits : NASA/JPL

Le travail que je mène avec le dispositif MOMIE, ainsi que la future simulation numérique de profils de concentration des espèces organiques dans le sol seront également des atouts pour ma participation à l'interprétation des résultats de l'expérience. Ces travaux d'accompagnement scientifique doivent permettre en effet de définir les cibles organiques les plus susceptibles d'être détectées dans les échantillons de sol collectés en fonction de la phase minérale et de la profondeur et permettront ainsi de définir des stratégies de mesure. Les résultats obtenus avec le dispositif MOMIE doivent permettre d'élaborer une liste de molécules organiques apparaissant stables dans les conditions environnementales martiennes et notamment en interaction avec les différentes phases minérales mises en évidence dans le cratère Gale, le site d'atterrissage de la mission MSL 2011. De plus, ces résultats doivent permettre d'aider l'interprétation des résultats en permettant de déterminer l'origine des molécules organiques potentiellement détectées (endogène/exogène, biotique ou abiotique ?).

La finalisation du développement des outils de stratégie de mesure et de traitement de données, ainsi que la valorisation des résultats au travers du projet MOMIE et de la simulation numérique de profils de matière organique font donc partie intégrante des perspectives liées à ce travail. L'ensemble de cette approche pourra être étendue à moyen terme à la mission ExoMars 2018 (ESA/NASA).

RÉFÉRENCES

- Bullock, M. A., Stoker, C. R., Mckay, C. P. & Zent, A. P. (1994) A Coupled Soil-Atmosphere Model of H₂O₂ on Mars. *Icarus*, 107, 142-154.
- Chyba, C. F., Squyres, S. W. & Sagan, C. (1989) Depth to unoxidized material in the martian regolith. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, 20, 157.
- Hébrard, E., Coll, P., Marticorena, B., Bergametti, G., Montmessin, F. & Forget, F. (2008) An aerodynamic roughness map derived from martian rock abundance data and its effects on aeolian erosion thresholds in a MGCM. *The Mars Atmosphere: Modeling and Observations*.
- Mahaffy, P. R., Bleacher, L., Jones, A., Atreya, S. K., Manning, H. L., Cabane, M., Webster, C. R. & Team, S. (2010) Bringing a Chemical Laboratory Named Sam to Mars on the 2011 Curiosity Rover. *American Geophysical Union*.
- Zent, A. P. (1998) On the thickness of the oxidized layer of the Martian regolith. *J. Geophys. Res.*, 103, 31491-31498.

ANNEXES

Annexe 1 : Signature de l'huile siliconée dans le domaine infrarouge et impact sur le traitement de donnée

Annexe 2 : Tableaux récapitulatifs des conditions de température et de pression des expériences présentées dans ce manuscrit

Annexe 1 : Signature de l'huile siliconée dans le domaine infrarouge et impact sur le traitement de donnée

L'huile siliconée absorbe principalement deux longueurs d'ondes dans le domaine infrarouge étudié lors des expériences MOMIE : 2962 et 1261 cm^{-1} (Figure A1-1).

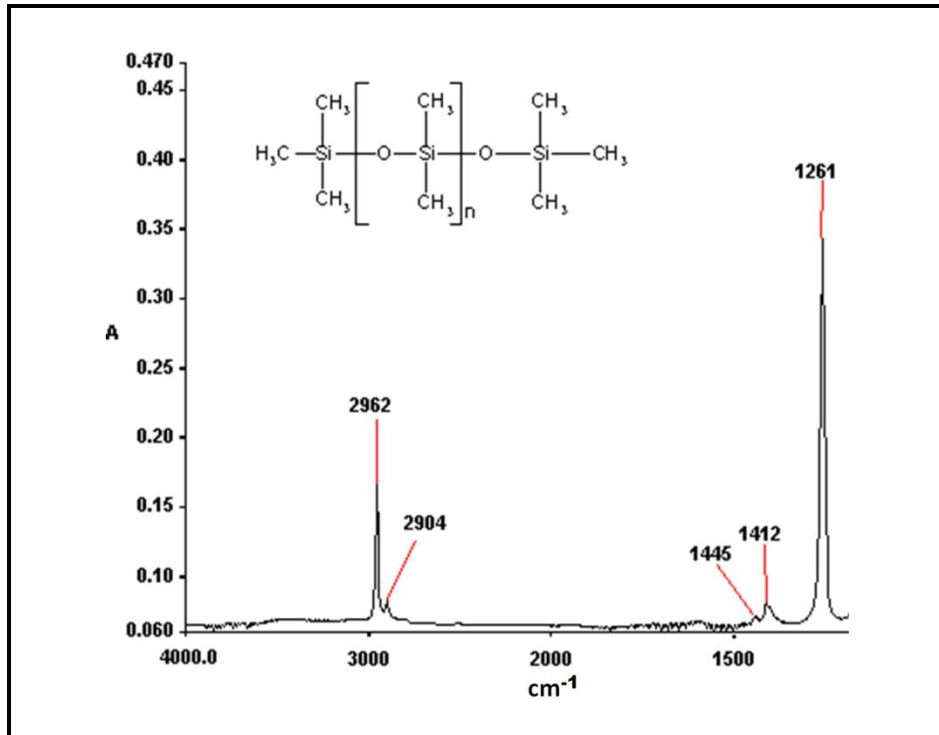


Figure A1-1 : Spectre infrarouge du polyméthylsiloxane entre 4000 et 1250 cm^{-1} .

La bande à 1261 cm^{-1} est en dehors des domaines de longueur d'onde dans lesquels on calcule l'aire des massifs 1 et 2. Cette bande n'impacte donc pas les conclusions et les discussions menées sur les résultats. La bande à 2962 cm^{-1} est située dans le massif 1 de la glycine, elle est donc prise en compte lors du calcul de l'aire du massif (Figure A1-2).

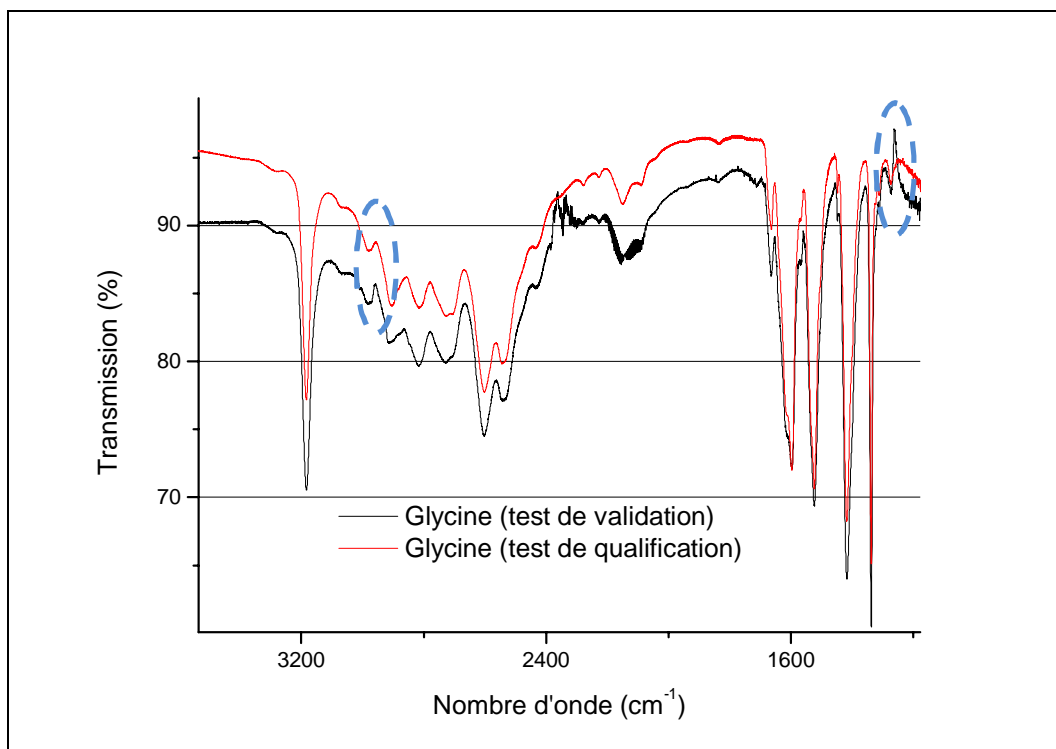


Figure A1-2 : Spectres IR de la glycine En noir un spectre de glycine acquis durant les tests de validation de la méthodologie et en rouge un spectre de la glycine acquis durant une expérience de qualification. Les deux zones entourées en bleu correspondent aux deux bandes d'absorption de l'huile siliconée.

On constate que les deux bandes d'absorption de l'huile siliconée apparaissent en négatif, ce résultat suggère que la quantité d'huile siliconée était supérieure durant l'acquisition du spectre de référence que durant l'acquisition du spectre de la glycine. Ainsi la contamination a diminué au cours du temps. La diminution de l'aire de massif 1 causée par l'absorption de l'huile siliconée à 2962 cm^{-1} est très faible et négligeable par rapport à l'aire du massif (même dans le cas des expériences de validation). Ainsi j'ai considéré que la présence d'huile siliconée affectait de façon négligeable les données IR obtenues au cours des expériences.

Annexe 2 : Tableaux récapitulatifs des conditions de température et de pression des expériences présentés dans ce manuscrit

Tests de validation de la méthodologie

- Expériences témoins

- Expérience V-Gly-G

Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-57	37
17	-57	12
35	-57	9
55	-57	7
72	-57	7
90	-57	6
106	-57	6
124	-57	6
142	-57	5
159	-57	5
177	-57	5
194	-57	5
211	-57	5
228	-57	5

Tableau A2-1 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres de l'expérience V-Gly-G.

- Expériences de photolyse

- Expérience V-Gly-UV

V-Gly-UV 1			V-Gly-UV 2		
Temps d'irradiation (min)	Température (°C)	Pression (mbar)	Temps d'irradiation (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-57	5	0	-58	6
10	-57	5	10	-58	6
20	-57	5	20	-58	5
30	-57	5	30	-58	5
40	-57	5	40	-58	5
50	-57	5	50	-58	5
60	-57	5	60	-58	5
70	-57	5	70	-58	5
80	-57	5	80	-58	5
90	-57	5			

Tableau A2-2 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres des expériences V-Gly-UV 1 et V-Gly-UV 2.

- Expérience V-Gly-S-UV

V-Gly-S-UV 1			V-Gly- S-UV 2		
Temps d'irradiation (min)	Température (°C)	Pression (mbar)	Temps d'irradiation (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-57	5	0	-56	10
10	-57	5	10	-56	8
20	-57	5	20	-56	7
30	-57	5	30	-56	6
40	-57	5	40	-56	6
50	-57	5	50	-56	6
60	-57	5	60	-56	6
70	-56	5	70	-56	6
80	-56	5	80	-56	6
90	-56	5	90	-56	6

Tableau A2-3 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres des expériences V-Gly-S-UV 1 et V-Gly-S-UV 2.

- Expérience V-Gly-G-UV

Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-57	7
10	-57	7
20	-57	6
30	-56	6
40	-56	6
50	-56	6
60	-56	6
70	-56	132
80	-56	156

Tableau A2-4 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres de l'expérience V-Gly-G-UV. Les pressions élevées durant la fin de l'expérience témoignent d'une fuite subite ayant eu lieu au cours de l'expérience.

- Experience V-Gly-S-G-UV

Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-58	8
10	-57	7
20	-57	7
30	-57	6
40	-57	6
50	-57	6
60	-56	6
70	-56	6
80	-56	6
90	-56	6

Tableau A2-5 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres de l'expérience V-Gly-S-G-UV.

Tests de qualification

- Expériences témoins

- Expérience Q-Gly

Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-56	5
19	-58	5
35	-55	5
52	-54	5
113	-54	5
130	-54	5
147	-54	5
163	-54	5
180	-54	5
197	-54	5
214	-54	5
231	-54	5
248	-54	5
265	-54	5
282	-54	5
299	-54	5
315	-54	5
332	-54	5
349	-54	5
366	-54	5
383	-54	5
400	-54	5
417	-54	6
433	-54	6
450	-54	6
450	-56	5
468	-58	5
485	-55	5
503	-55	5
519	-54	5
536	-54	5

553	-54	5
570	-54	5
588	-54	5
605	-54	5
621	-54	5
638	-54	5
655	-54	5
672	-54	5
689	-54	5
706	-54	5
723	-54	5
740	-54	5
757	-54	5
774	-54	5
791	-54	5
808	-54	5
825	-54	5
848	-54	5
865	-54	5

Tableau A2-6 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres de l'expérience Q-Gly.

- Expérience Q-Gly-S

Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-57	6
17	-57	6
35	-57	6
53	-57	6
70	-57	6
87	-57	6
104	-57	7
121	-57	7
138	-57	7
155	-57	7
172	-57	28
172	-53	5
188	-54	5
217	-54	5
234	-54	5
251	-54	5
268	-54	5
285	-54	5
301	-54	5
318	-54	5
337	-54	5
354	-54	5
378	-55	5
398	-55	5
419	-54	5
446	-54	5
467	-54	5
488	-54	5
505	-54	5
528	-54	5
548	-54	5
567	-54	5

Tableau A2-7 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres de l'expérience Q-Gly-S.

- Expérience Q-Gly-G

Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-55	5
43	-55	26
52	-55	11
61	-55	8
73	-55	7
81	-55	7
92	-55	6
104	-55	6
113	-55	6
122	-55	6
133	-55	6
142	-55	5
155	-55	30
162	-55	12
170	-55	9
178	-55	8
186	-55	7
195	-55	7
203	-55	7
211	-55	6
220	-56	6
228	-55	6
239	-55	6
252	-55	6
263	-55	5
276	-55	30
285	-55	10
293	-55	8
301	-55	8
308	-55	7
316	-55	7
324	-55	6
332	-55	6
344	-55	6

354	-55	6
366	-55	6
381	-55	5
393	-55	28
402	-55	12
410	-55	8
418	-55	8
427	-55	8
440	-55	110
456	-55	124
456	-55	5
472	-55	28
481	-55	11
490	-55	8
497	-55	7
506	-55	7
514	-55	6
521	-55	6
529	-55	6
538	-55	6
550	-55	6
562	-55	5
575	-55	5
585	-55	26
593	-55	11
602	-55	8
615	-55	7
623	-55	7
632	-55	6
642	-55	6
650	-55	6
662	-55	6
674	-55	5
686	-55	29
694	-55	12
703	-55	8

710	-55	7
718	-55	7
726	-55	7
735	-55	6
750	-55	6
762	-55	6
772	-55	5
788	-55	28
796	-55	12
804	-55	8
818	-53	94
828	-48	48
844	-53	39

Tableau A2-8 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres de l'expérience Q-Gly-G.

- Expériences de photolyse

- Expérience Q-Gly-UV

Q-Gly-UV 1			Q-Gly-UV 2		
Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)	Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-54	5	0	-54	5
23	-53	5	31	-54	5
43	-52	5	40	-52	6
64	-52	5	58	-53	6
86	-51	5	74	-53	6
110	-52	5	96	-53	6
131	-52	5	119	-52	6
151	-52	5	139	-51	6
171	-52	5	161	-51	6
196	-52	5	183	-51	6
219	-52	5	205	-51	6
242	-52	5	227	-51	6
263	-52	5	249	-51	6
283	-52	5	292	-51	6
312	-52	5	316	-51	6
333	-52	5	339	-50	6
355	-52	5	359	-50	6
391	-53	5	359	-54	5
415	-52	5	381	-53	5
439	-52	5	401	-53	5
462	-51	5	421	-53	5
485	-51	5	441	-52	5
508	-51	5	468	-53	5
508	-56	5	488	-52	6
528	-55	5	509	-52	6
548	-55	5	528	-52	6
567	-54	5	547	-52	6
588	-54	5	566	-52	6
609	-54	5	593	-51	6
628	-54	5	616	-52	6

647	-54	5	639	-52	6
667	-54	5			
686	-54	5			
706	-54	5			
725	-54	5			
744	-54	5			
767	-54	5			
794	-54	5			
812	-54	5			
831	-54	5			
851	-54	5			

Tableau A2-9 : Tableau récapitulatif des principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres des expériences Q-Gly-UV en fonction du temps d'exposition aux conditions opératoires.

- Expérience Q-Gly-S-UV

Q-Gly-S-UV 1			Q-Gly-S-UV 2		
Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)	Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-55	5	0	-55	5
23	-54	5	20	-54	5
44	-53	5	40	-53	5
64	-53	5	60	-53	5
86	-53	5	79	-53	5
109	-53	5	99	-53	5
132	-53	5	119	-53	5
156	-53	5	174	-53	6
176	-53	5	195	-53	6
202	-53	5	216	-53	6
222	-53	5	237	-52	6
246	-52	5	259	-52	6
266	-52	5	278	-52	6
287	-52	5	304	-52	6
309	-51	5	323	-52	6
338	-51	5	343	-52	6
358	-51	5	362	-51	6
378	-51	5	383	-52	6
397	-50	5	383	-54	5
416	-50	5	403	-53	5
436	-49	5	423	-52	5
436	-54	5	443	-52	5
458	-54	5	463	-52	5
477	-53	5	483	-52	5
497	-53	5	503	-52	5
520	-53	5	523	-52	5
543	-52	5	544	-52	6
566	-52	5	563	-52	6
586	-52	5	583	-52	6
606	-52	5	606	-52	6
626	-52	5	625	-52	6
646	-52	5	648	-52	6

667	-52	5	667	-51	6
687	-52	5	687	-51	6
707	-52	5			
729	-52	5			
749	-51	5			
769	-52	5			
788	-51	5			

Tableau A2-10 : Tableau récapitulatif des principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres des expériences Q-Gly-G-UV en fonction du temps d'exposition aux conditions opératoires.

- Expérience Q-Gly-G-UV

Q-Gly-G-UV 1			Q-Gly-G-UV 2		
Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)	Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	19	7	0	-54	5
25	-37	5	30	-54	29
39	-50	5	38	-54	14
91	-50	5	52	-53	9
101	-55	5	54	-53	9
120	-55	32	65	-53	8
129	-55	12	86	-52	7
152	-54	7	98	-53	23
201	-55	6	107	-53	13
213	-55	24	129	-52	8
221	-55	11	150	-52	7
242	-54	7	161	-53	6
263	-54	6	174	-53	29
277	-54	6	182	-53	13
286	-54	6	202	-53	9
301	-55	30	222	-52	7
310	-55	11	237	-52	6
333	-54	7	248	-53	6
355	-53	6	257	-53	29
366	-54	6	266	-53	13
379	-54	6	286	-52	8
389	-55	6	306	-52	7
402	-55	27	322	-52	6
410	-55	11	335	-52	28
438	-54	7	342	-52	12
464	-53	7	362	-51	8
473	-54	7	383	-51	7
486	-54	26	399	-51	6
494	-54	12	399	-55	5
512	-54	9	410	-54	25
528	-54	8	417	-54	12
528	21	7	438	-54	8

554	-35	5	458	-53	7
583	-55	5	474	-54	6
601	-54	5	490	-54	6
625	-55	5	501	-54	29
637	-55	5	509	-54	13
648	-55	27	528	-53	9
656	-55	11	548	-53	7
679	-54	7	570	-54	7
701	-53	6	579	-54	6
716	-54	6	589	-54	23
733	-54	5	598	-54	13
748	-54	5	617	-53	9
769	-55	24	638	-52	7
779	-55	9	656	-53	7
800	-54	7	666	-53	6
820	-53	6	677	-53	26
832	-54	6	685	-53	12
844	-54	6	704	-52	9
858	-55	23	724	-52	8
867	-55	10	751	-53	7
889	-54	7	751	-56	5
912	-53	6	762	-56	29
924	-54	6	781	-55	9
938	-54	6	801	-55	7
951	-55	24	821	-54	7
960	-55	10	839	-55	6
980	-54	7	856	-55	6
1001	-53	6	868	-55	29
1010	-54	6	876	-56	13
1021	-54	6	896	-55	9
1032	-54	23	915	-54	8
1040	-54	10	938	-55	7
1060	-53	7	962	-55	7
1079	-53	6	972	-56	27
1090	-54	6	980	-56	12
1090	-41	5	1000	-55	9
1112	-55	5	1020	-54	8

1140	-54	5	1037	-55	7
1155	-55	5	1054	-55	7
1172	-55	5			
1188	-55	5			
1204	-55	24			
1218	-55	10			
1226	-54	7			
1246	-53	6			
1267	-53	6			
1283	-53	6			
1298	-54	21			
1309	-54	10			
1317	-53	7			
1337	-53	6			
1356	-54	6			
1365	-54	6			
1374	-54	25			
1385	-54	11			
1393	-53	7			
1414	-53	6			
1431	-54	6			
1443	-54	6			
1451	-54	26			
1462	-54	11			
1470	-53	7			
1491	-53	6			
1512	-53	6			
1526	-54	22			
1537	-54	10			
1545	-54	8			
1553	-54	7			
1561	-54	6			
1569	-54	6			
1580	20	8			
1580	-43	5			
1613	-54	5			
1654	-54	5			

1677	-54	5	
1694	-54	28	
1705	-54	11	
1713	-53	7	
1735	-53	6	
1756	-53	6	
1772	-54	5	
1791	-54	5	
1838	-54	28	
1858	-54	11	
1865	-53	7	
1885	-52	6	
1905	-53	6	
1919	-53	27	
1930	-53	11	
1938	-53	7	
1958	-52	6	
1978	-53	6	
1986	-53	6	
1996	-53	26	
2007	-53	10	
2015	-53	7	
2035	-52	6	
2050	-53	6	
2065	-53	22	
2080	-53	10	
2088	-52	7	
2108	-52	6	
2122	-53	6	

Tableau A2-11 : Tableau récapitulant les principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres des expériences Q-Gly-G-UV en fonction du temps d'exposition aux conditions opératoires.

- Expérience Q-Gly-S-G-UV

Temps (min)	Température (°C)	Pression (mbar)
0	-55	5
27	-55	30
35	-55	12
58	-54	8
78	-54	7
97	-54	27
105	-54	13
113	-54	11
135	-53	8
151	-53	8
163	-53	7
180	-54	7
206	-54	30
215	-54	13
235	-54	9
257	-53	8
283	-53	7
292	-53	7
303	-53	23
312	-53	12
335	-53	9
356	-52	8
372	-51	7
390	-52	7
390	-53	5
402	-53	30
410	-52	12
429	-51	8
449	-52	7
474	-52	6
486	-52	30
494	-52	14
502	-52	12
522	-51	8

543	-50	7
561	-50	6
579	-51	6
589	-51	6
600	-51	29
608	-52	14
617	-52	11
637	-51	8
658	-50	7
676	-50	6
685	-50	6
703	-51	6
716	-51	5
728	-51	26
737	-51	13
747	-51	10
767	-50	8
787	-49	7
804	-49	6
820	-50	6
820	-55	5
832	-55	32
840	-55	15
847	-55	13
868	-55	9
889	-54	8
906	-54	7
921	-54	7
936	-54	7
955	-54	7
967	-54	7
983	-55	21
992	-55	14
999	-55	12
1019	-54	9
1039	-53	8
1058	-53	7

1074	-53	7
1093	-53	7
1108	-54	7
1120	-54	28
1128	-54	15
1138	-54	12
1157	-53	9
1177	-52	8
1197	-52	8
1211	-52	7
1235	-52	7

Tableau A2-12 : Tableau récapitulatif des principales informations sur les conditions environnementales lors de l'acquisition de spectres des expériences Q-Gly-S-G-UV en fonction du temps d'exposition aux conditions opératoires.

PUBLICATIONS LIÉES À CE TRAVAIL

F. Stalport, Y. Y. Guan, A. Noblet, P. Coll, C. Szopa, F. Macari, A. Person, D. Chaput, F. Raulin et H. Cottin, 2010 : UVolution, a photochemistry experiment in low earth orbit: Investigation of the photostability of carbonates exposed to martian-like UV radiation conditions, *Planetary and Space Science*, 58, 1617-1624.

A. Noblet, P. Coll, C. Szopa, F. Stalport, R. Navarro-González and S. K. Atreya : Possible oxidants at the surface and sub-surface of Mars: a review, *Planetary and Space Science*, en revision



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Planetary and Space Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/pss

UVolution, a photochemistry experiment in low earth orbit: Investigation of the photostability of carbonates exposed to martian-like UV radiation conditions

Fabien Stalport^{a,b,*}, Yuan Yong Guan^a, Audrey Noblet^a, Patrice Coll^a, Cyril Szopa^c, Frédérique Macari^a, Alain Person^d, Didier Chaput^e, François Raulin^a, Hervé Cottin^a

^a Laboratoire 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

^b NASA/Goddard Space Flight Center (GSFC), Code 699, 8800 Greenbelt Rd., Greenbelt, MD 20771, USA

^c UPMC Univ. Paris 06; Université Versailles St-Quentin; CNRS/INSU, LATMOS-IPSL, 4 place Jussieu 75005 Paris Cedex, France

^d Laboratoire de Biominéralisations et Paléoenvironnements, University Pierre et Marie Curie-Paris VI, Paris, France

^e Centre National d'Etudes Spatiales, 18 avenue Edouard Belin 31401 Toulouse Cedex 9 France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 May 2010

Received in revised form

20 July 2010

Accepted 2 August 2010

Available online 12 August 2010

Keywords:

Mars

Astrobiology

UV radiation

Carbonates

Biominerals

Low Earth orbit

ABSTRACT

The detection and identification of carbonates on Mars are of prime importance to establish the evolution of its atmosphere, correlated to the history of the liquid water, or even to determine the existence of a possible ancient biological activity. Till date, no large deposits of carbonates have been found. In fact, their detection is specific to local areas and in very low amounts. The absence of such deposits is commonly attributed to the harsh environmental conditions at the surface of Mars. Additionally, the presence of UV radiation has been proposed to explain their photodecomposition and hence their absence. However, contradictory results from laboratory experiments mimicking Mars' surface UV radiation did not resolve the behaviour of carbonates in such an environment, which is why we exposed, in low Earth orbit and in laboratory experiments, both abiotic and biotic calcium carbonates to UV radiation of wavelength above 200 nm, the same spectral distribution as the one reaching the surface of Mars. For low Earth orbit (LEO) exposure, this was done for the UVolution experiment on board the BIOPAN ESA module, which was set outside a Russian Foton automated capsule, and exposed to space conditions for 12 days in September 2007. The targeted carbonates are biominerals and abiotic samples. Our laboratory results mainly show that the exposed carbonates appear to be stable to UV radiation if directly exposed to it. The LEO experiment results tend to the same conclusion, but the integrated exposition time to Solar UV during the experiment is not sufficient to be conclusive. However, the stability of the biominerals derived from the laboratory experiment could strengthen the interest to explore deeper their potential as life records at Mars. Hence, they should be considered as primary targets for *in situ* analyses during future missions.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Several geochemical and geomorphologic evidences indicate that the martian environment was moister during the first 500–700 millions of years after the formation of the planet (Squyres et al., 2004; Poulet et al., 2005; Bibring et al., 2006). The presence of perennial liquid water would have been favoured by greenhouse gases in large amounts in the atmosphere (Kasting et al., 1992; Brown and Kasting, 1993; Forget and Pierrehumbert,

1997; Justh and Kasting, 2002; Kasting, 2002). Among these gases, CO₂ should have been the most important one, and it could have played an important role in warming up the surface of Mars. Besides, the interaction of liquid water and gaseous CO₂ in the atmosphere can generate carbonates. Hence, the formation of carbonates could have occurred on Mars. Their detection is of paramount importance. First, they could aid in understanding the evolution of the martian atmosphere, and by extension the story of the liquid water, since the formation of carbonate deposits has been proposed to explain part of the gradual loss of the martian atmosphere leading to its known current dry and cold environment. Second, they could provide traces of a potential past biological activity: on Earth, the carbonates are important biominerals which are produced by two distinct processes:

* Corresponding author at: NASA/Goddard Space Flight Center (GSFC), Code 699, 8800 Greenbelt Rd., Greenbelt, MD 20771, USA. Tel.: +1 301 614 5112.

E-mail addresses: Fabien.Stalport@lisa.univ-paris12.fr, fabien@umbc.edu (F. Stalport).

“biologically controlled” and “biologically induced” mineralization in eukaryotes and prokaryotes, respectively (Mann, 2001; Weiner and Dove, 2003). Such processes could have taken place on Mars and biogenic organic material could have been trapped in carbonate layers. It is also important to note that the carbonates can be fossil records capable of surviving several billions of years (Allwood et al., 2006).

The thermal infrared spectra of the martian dust indicated the presence of low concentrations (~2 to 5 wt%) of carbonates at the martian surface, specifically dominated by magnesite (MgCO₃), but without a clear indication of a concentrated source (Bandfield et al., 2003). Similar observations have been obtained with the thermal and evolved gas analyzer of the Phoenix Lander (3–5% calcium carbonate in the arctic soil) (Boynton et al., 2009). The Mars Reconnaissance Orbiter has revealed for the first time a regional rock layer with near-infrared spectral characteristics that are consistent with the presence of magnesium carbonate in the Nili Fossae region located at 22°N, 75°E with an estimated age of 3.5 Ga or more (Ehlmann et al., 2008). Furthermore, recently outcrops rich in Mg–Fe carbonate (16–34 wt%) have been identified by the miniature thermal emission spectrometer on board the Spirit in the Columbia Hills of Gusev crater (Morris et al., 2010).

Nevertheless, the detection of carbonates is limited to very specific to local areas and reveals only trace amounts: no large deposit has been observed, like on Earth. Several assumptions have been investigated to explain the lack of large deposits of carbonates: (i) the formation of such deposits could have been inhibited (Bullock and Moore, 2007), (ii) if carbonates deposits ever were present, they could have been destroyed by acidic aqueous activity (Fairén et al., 2004), (iii) they could be present on Mars, but obscured by younger rock materials, (iv) they could be decomposed by UV radiation reaching the surface of Mars (Mukhin et al., 1996). The conclusion of an acidic environment does not consider that multiple aqueous environments could be present on the planet at the same time (Bandfield, 2008). The detection of carbonates themselves, and the preliminary data recovered from the Wet Chemistry Labs on Phoenix (Kounaves et al., 2009), indicate that some aqueous environments have been compatible with the production of carbonates. If the carbonates are obscured by younger rock materials, *in situ* exploration missions are required to detect them in samples collected in the subsurface. Finally, the photodecomposition of carbonate deposits also presents an interesting explanation: the carbonate deposits, recently exposed to UV radiation by wind erosion processes of younger materials, possibly could be quickly destroyed (the carbonates detected by the MRO and MER missions could have been exposed to radiation only recently).

Mukhin et al. (1996) reported that photodecomposition of carbonates can occur on Mars, based on experimental simulations in which natural pure calcite crystal decomposed when exposed to UV light under vacuum. While they concluded that the rate of carbonate degradation is high enough to explain the apparent absence of these compounds at Mars' surface, other laboratory experiments showed that the decomposition of pure calcite does not take place in the presence of a martian-like atmosphere (Quinn et al., 2006) and that carbonates can form under conditions similar to those on Mars even with UV light present (Booth and Kieffer, 1978).

In an attempt to understand these contradictory results, we investigated the evolution of natural carbonates (calcite and aragonite) under martian-like UV radiation by conducting a series of laboratory and low Earth orbit experiments. Indeed, the UV radiation experiments in a laboratory are a good support for such studies, especially because it is possible to control environmental parameters such as the flux and the spectrum of UV sources, or

the samples temperature. Nevertheless, no available UV source is capable of perfectly mimicking the UV flux and spectrum reaching the martian surface. In order to complete these studies and validate results obtained with laboratory experiments, it is important to compare them with experiments conducted with an adequate UV spectrum. Therefore, we have exposed carbonate samples to the solar UV radiation in low Earth orbit, where the UV spectrum reaching our samples is similar to that reaching the surface of Mars in the 200–400 nm wavelength range (Patel et al., 2002).

This article describes the results obtained from the study of the evolution of carbonates exposed to a martian-like UV source in laboratory with the MOMIE experiment (Stalport et al., 2008, 2009), and those obtained from the UVolution experiment that flew in low Earth orbit (Cottin et al., 2008). This low Earth orbit experiment was developed by the Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), and it was supported both by the European and French Space Agencies (ESA and CNES). This experiment has also been supported scientifically by the Laboratoire des Atmosphères Milieux Observations Spatiales (LATMOS). The UVolution experiment was part of the Biopan-6 payload set outside the Foton-M3 Russian automated capsule that has orbited Earth in September 2007 for 12 days, at roughly 300 km altitude. Biopan is an ESA exposure facility, which enables a direct exposure of various samples to space conditions (Demets et al., 2005). The UVolution experiment consists of exposing mineral and organic materials to solar UV for the study of comets, meteorites, Mars, and Titan. The results concerning organic material related to Mars have been already published in Stalport et al. (2010). This article focuses on the results of the evolution of mineral samples of interest for Mars, and on their implication for the survival of carbonates in Mars' surface environment.

2. Material and method

Four samples have been selected for the UVolution mission and the MOMIE experiment: two abiotic crystals and two biominerals (presented in Table 1). We have also chosen to study biominerals because Mars would have been particularly hospitable to the emergence of life, in a period when life arose on the Earth for these following reasons: (i) the presence of long-standing liquid water (Klingelhöfer et al., 2004; Poulet et al., 2005; Bibring et al., 2006; Treiman, 2008), (ii) at least one source, i.e. the interplanetary medium, of organic materials of prebiotic interest (Cottin et al., 1999; Botta and Bada, 2002; Pizzarello et al., 2006; Glavin et al., 2008), and (iii) an atmosphere sufficiently dense for liquid water to be stable at the surface. We then assumed that fossils of a potential past biological activity could have been more efficiently preserved in the form of inorganic materials like biominerals. As it is possible to discriminate biotic from abiotic carbonates with space instrumentation (Cabane et al., 2004; Stalport et al., 2005, 2007), we then investigated the impact of UV radiation on the preservation of the biological signature of the biominerals. An energy deposit (thermal treatment in Orofino et al., 2007, and maybe from UV radiation in this experiment) could modify the mineral structure of the biomineral, especially the transformation of biotic aragonite in a kind of calcite (Orofino et al., 2007).

As the number of samples was limited for the UVolution mission (8 exposure cells available for Mars-related carbonate samples), focus was given on calcium carbonates, aragonite, and calcite. We focused our study on calcium carbonates produced by “biologically induced” mineralization (Table 1) because prokaryotic organisms are the most primitive life forms known on Earth. As the martian surface environmental conditions were probably

Table 1
Description of the samples and the corresponding relative variation of the infrared spectra area, compared before and after the flight in orbit.

Sample	Description	Variation area (4000–2080 cm ⁻¹)
Abiotic calcite Iceland spar, Iceland	Sample A exposed	+0.2%
	Sample B exposed	+1.5%
	Sample C not exposed	-0.2%
	Sample D not exposed	+2.1%
	Sample E ground	-0.1%
	Sample F ground	-0.2%
	Sample G ground	+0.4%
	Sample H ground	+1.7%
Biotic calcite stromatolite, Bolivia (Coipassa)	Sample A exposed	+1.5%
	Sample B exposed	-0.6%
	Sample C not exposed	-0.8%
	Sample D not exposed	+1.8%
	Sample E ground	-0.3%
	Sample F ground	N/A
	Sample G ground	N/A
	Sample H ground	N/A
Abiotic aragonite, aragonite crystal, Morocco	Sample A exposed	-4.4%
	Sample B exposed	+4.0%
	Sample C not exposed	+3.1%
	Sample D not exposed	-0.7%
	Sample E ground	-5.1%
	Sample F ground	+3.8%
	Sample G ground	-1.5%
	Sample H ground	-1.3%
Biotic aragonite microbialite, France	Sample A exposed	+4.7%
	Sample B exposed	+0.3%
	Sample C Not exposed	+4.9%
	Sample D not exposed	N/A
	Sample E ground	+2.1%
	Sample F ground	+4.5%
	Sample G ground	+3.7%
	Sample H ground	+4.0%

favourable for the emergence and evolution of life for only a short period (estimated to be only several hundred millions of years), prokaryotes are therefore the organisms the most likely to have ever emerged and evolved on Mars.

For the UVolution space experiment, the carbonates were deposited inside open exposition cells (more details in Cottin et al., 2008). The cells devoted to the “martian” samples are composed of a cylindrical aluminium body and a quartz window (1 mm thick, 9 mm diameter) on which our samples are deposited. Quartz windows filter UV radiation under 200 nm wavelengths, and they are transparent to higher wavelengths, simulating the UV spectrum at the surface of Mars. Indeed, UV photons reaching the Mars surface would be in the 190–400 nm wavelength range (Kuhn and Atreya, 1979; Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002), whereas the wavelength range of the UV solar spectrum is much wider (10–400 nm). The carbonates were directly deposited on the surface of the windows to measure the photolysis rate or the UV resistance of the targeted sample.

The carbonate samples were sieved (granulometry selected under 40 µm diameter) and dispersed by mechanical agitation as a powder in ethanol to prepare a suspension. Each solution was then deposited on the quartz window surface and heated to 50 °C to evaporate the ethanol. Hence, the carbonate films were obtained by evaporation and the thickness of each sample is about several hundred micrometers (determined by interferometric techniques).

For each sample, four deposits were prepared for the flight. They were kept in an inert atmosphere before being sent into orbit. Among them, two deposits were exposed to the solar

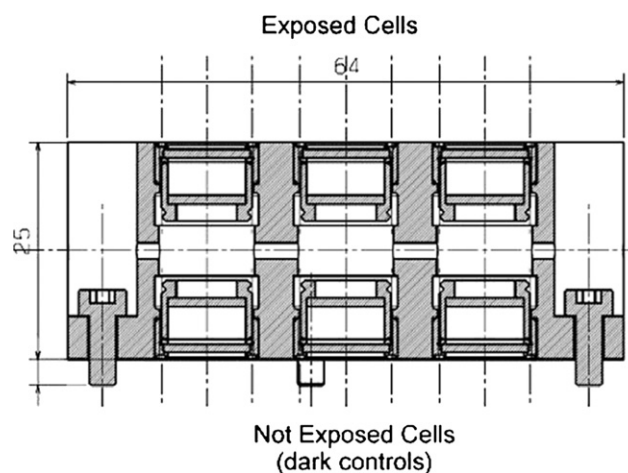


Fig. 1. Schematic of the arrangement of the cells. On the top, the cells are directly exposed to the solar UV radiation whereas on the bottom, the cells are kept in the dark.

radiation, and the two others were kept in the dark below the exposed ones: these are space dark controls (Fig. 1). Four samples of each kind were also prepared to be kept in the laboratory as ground controls. They were stored under vacuum under a controlled temperature in the laboratory.

The carbonate evolution was measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Perkin Elmer—BXII spectrometer resolution: 4 cm⁻¹; number of scans: 8). We also compared images of the deposits before and after the flight with a binocular magnifying glass (zoom × 10) to evaluate a potential qualitative evolution.

The cells were directly inserted in the measurement compartment of the instrument. The infrared spectrum of each sample was measured by transmission through the quartz window. A background measurement was performed with an empty cell. The acquisition range was set between 4000 and 2080 cm⁻¹ due to the transmission properties of the quartz window in the infrared wavelength range. An important part of the infrared range was then inaccessible. It is important to keep in mind that we have no *in situ* measurements during the flight. We then had two transmission spectra for each sample: one was recorded before the flight, and the other one, after the flight. The areas of the corresponding infrared bands were then compared in order to determine a possible modification of the samples properties (total absorbance area in the 3100–2300 cm⁻¹ range), and to calculate their photolysis rate when it is applicable. These two analyses are separated by 30 days, from the preparation of the sample, to its return to the laboratory for analysis after the flight.

Photolysis of the targeted carbonates was also implemented in the laboratory. We have developed an experiment (MOMIE, described in Stalport et al., 2008, 2009) to study the evolution of organics and minerals, especially biominerals, under Mars' surface environmental conditions, mainly including radiation and oxidants. The first step of this project is to reproduce as closely as possible the UV radiation reaching Mars' surface, and to submit various materials of astrobiological interest to these radiation. With this aim, a UV source releasing photons in the 190–400 nm wavelength range was used. The UV flux of the source in the range 190–290 nm wavelength range (wavelength range supposedly reaching the surface of Mars but not the surface of the Earth) is 11 ± 3 W/m² (4.0 ± 0.3 W/m² at the surface of Mars (Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002)), and it is focused on a surface of 0.8 cm² (the surface of a deposit). The UV flux and spectrum have been provided by the LOT-ORIEL company, and they were measured

with a Jobin Yvon monochromator. For this experiment, the carbonate films were also produced with the same protocol as previously described, but MgF_2 windows were used because of the transmission properties of MgF_2 in the infrared domain (down to 1000 cm^{-1}). Indeed, in this case, no filtering of the UV radiation shorter than 200 nm was required because the emission spectrum of the laboratory lamp begins at approximately 190 nm ; hence, the lamp spectrum directly mimics the radiation supposedly reaching Mars' surface. The evolution of the samples was also measured by transmission infrared spectroscopy following the same procedure as previously described.

3. Results

3.1. Low earth orbit results

The photolysis of an A molecule by UV radiation into new products can be described by the following equation:



This equation can then be mathematically described following the equation

$$\frac{d[A]}{dt} = -J[A] \quad (2)$$

If the kinetics of photolysis is of first order (meaning the hypothesis of an optically thin sample in the UV domain), with $[A]$ the abundance of A molecule, the irradiation time and J the photolysis rate ($[\text{time}]^{-1}$), then this equation can be resolved following the equation

$$\frac{\ln[A]_t}{\ln[A]_0} = -Jt \quad (3)$$

Then, by comparing results obtained for different film thicknesses (i.e. for different time of irradiation) of the same molecule (i.e. different $[A]$) and the relevant areas of the infrared spectra, we obtained a linear correlation between them. We can then determine the abundance of a molecule before and after the exposure. Regarding the Foton capsule orbiting the Earth, freely rotating around its longitudinal axis, its samples are not continuously exposed to the Sun. The integrated photolysis time during the experiment in orbit (t) has been estimated to 29 solar constant hours with an uncertainty of 15% in the 220–280 nm range. The exposure time is derived from on board sensors provided by ESA, cross-correlated with an orbital calculation provided by the RedShift Company (St Niklaas, Belgium). This corresponds to an amount of UV-C equal to 1.2 ± 0.2 days with Sun at zenith.

The results of direct exposure in low Earth orbit are shown in Table 1. No significant results can be derived from them. In fact, the area variations of both exposed and non-exposed samples are quite similar before and after the exposition in low Earth orbit. Table 1 summarizes the area variation of the IR spectra collected before and after the flight. Nevertheless, major constraints put into perspective these results: positive and negative variations are measured for exposed, not exposed, and ground samples. By observing the evolution of the infrared bands' area for the unexposed and ground samples (not exposed to UV radiations), an uncertainty of $\pm 5\%$ can be estimated. This large uncertainty is due to the fact that we cannot compare the most intense bands of both aragonite and calcite infrared spectra. These intense bands can only be observed for wavenumbers below 2000 cm^{-1} and

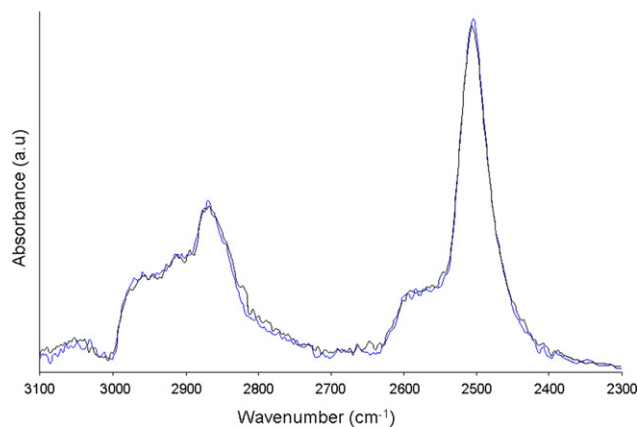


Fig. 2. IR spectra of biotic calcite measured before (black) and after (blue) the flight in orbit in the $3100\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ wavelength range with a 4 cm^{-1} resolution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

because of the properties of the quartz windows, this wavenumber range is not accessible; only weak absorption features of the mineral (absorbance < 1) can be measured in the $4000\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$ range, associated to quite significant uncertainties due to the instrumental noise level.

Hence, any variations of the area of infrared bands of the exposed samples are included within the variation range of the dark control and ground samples. Nevertheless, the carbonates seem to not have been photodegraded by UV radiation. Figs. 2 and 3 show the infrared spectra of a cell containing, respectively, biotic calcite and aragonite samples before and after exposure in space. Both spectra are quite similar and indicate that the exposed carbonates remained stable during the experiment. We observed the same results with the abiotic calcite and aragonite samples. We also calculated the upper limit of the photodegradation rate carbonate samples in low orbit in the 200–290 nm range from LEO experiments regarding the uncertainty. We estimated that this upper limit could correspond to a photodegradation rate of the carbonate samples of about 0.02 molecules/photon.

The comparison of pictures of the deposits recorded before and after the flight, with a binocular magnifying glass, did not show any pronounced macroscopic alteration. For example Figs. 4 and 5, respectively, present the comparison of pictures of the biotic calcite and aragonite samples.

3.2. Laboratory results

The durations of irradiation in the laboratory are longer than for the experiment in orbit (300 h of direct exposure for calcite samples and 200 h for aragonite samples). Both integrated fluxes for the sun at the top of the terrestrial atmosphere and the UV source are similar: 10 W/m^2 for the former (Thuillier et al., 2004) and $11 \pm 3\text{ W/m}^2$ for the latter. We focused on the 200–290 nm range because the UV radiations are filtered by the terrestrial atmosphere below 290 nm and the carbonate deposits at the surface of the Earth are stable.

The area variations of the carbonates after several hours of irradiation are null with an uncertainty of $\pm 0.03\%$. These variations are measured this time on the most intense absorption bands, in the $1000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ wavenumber range. We especially focused on the major peaks of calcite (1391 cm^{-1}) and aragonite (1448 cm^{-1}) resulting in a higher signal to noise ratio than for the samples exposed in space.

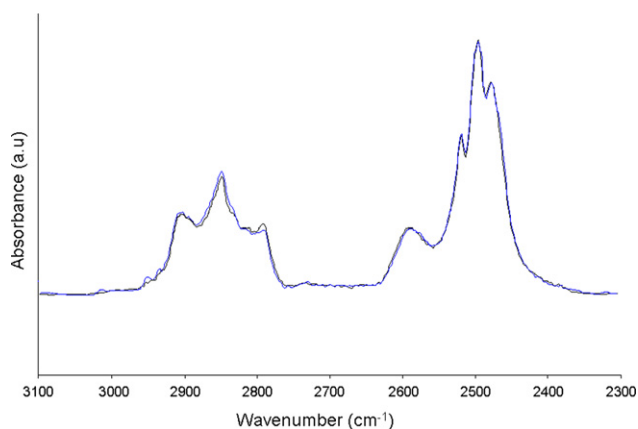


Fig. 3. IR spectra of biotic aragonite measured before (black) and after (blue) the flight in orbit in the 3100–2300 cm^{-1} wavelength range with a 4 cm^{-1} resolution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

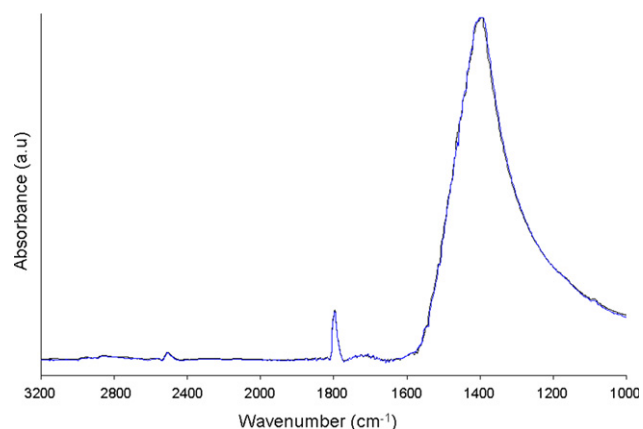


Fig. 6. IR spectra of biotic calcite measured before (black) and after (blue) the laboratory irradiation experiments in the 3200–1000 cm^{-1} wavelength range with a 4 cm^{-1} resolution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

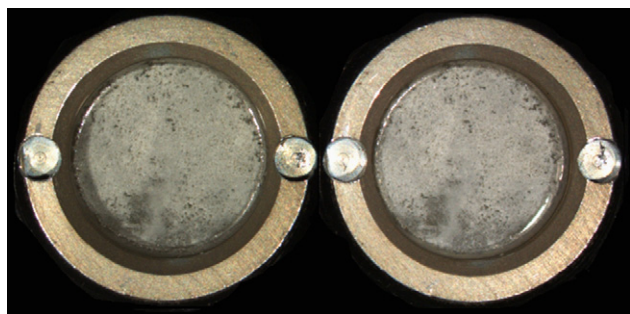


Fig. 4. Images of a deposit of biotic calcite before (left) and after (right) flight (zoom $\times 10$).

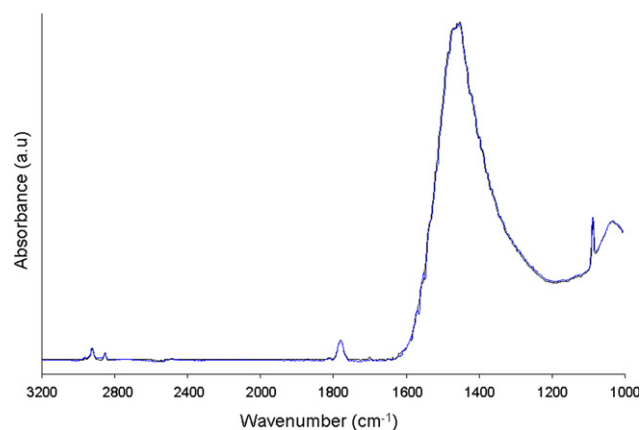


Fig. 7. IR spectra of biotic aragonite measured before (black) and after (blue) the laboratory irradiation experiments in the 3200–1000 cm^{-1} wavelength range with a 4 cm^{-1} resolution. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

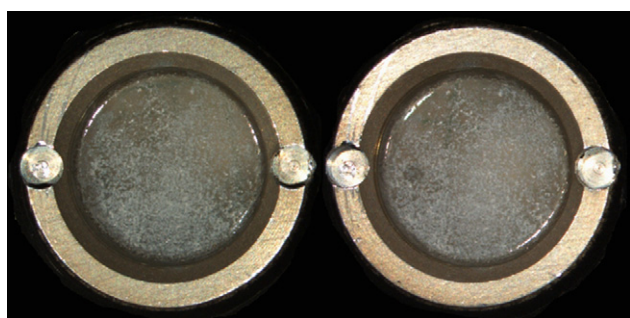


Fig. 5. Images of a deposit of biotic aragonite before (left) and after (right) flight (zoom $\times 10$).

Since the area variation of the infrared spectra was not significant, we can conclude that abiotic calcite, biotic calcite, abiotic aragonite, and biotic aragonite are not photolysed. Figs. 6 and 7, respectively, show spectra of the biotic calcite and aragonite samples before and after irradiation. No new spectral feature or change in the shape of the infrared spectra has been observed. For example, we did not observe the transition from aragonite samples to the formation of any kind of calcite. Nevertheless, we also calculated the upper limit of the photodegradation rate carbonate samples in laboratory experiments in the 200–290 nm the laboratory uncertainty. We estimated that this upper limit could correspond to a photodegradation

rate of the carbonate samples of about 7×10^{-6} molecules/photon on Mars.

4. Discussion

This low Earth orbit experiment is the first step for the study of the evolution of minerals and biominerals under martian-like conditions. The preliminary results are not conclusive because the wavenumber range studied is not adequate and the uncertainty remains too high. The interpretation of these data then appears more qualitative than quantitative. The samples do not seem to have been significantly affected by UV radiation in low Earth orbit. Conversely, according to the uncertainty of $\pm 5\%$, the degradation rate could reach an upper limit of 0.02 molecules/photon approximately. This would mean that the rate of carbonate decomposition would exceed those obtained by Mukhin et al. (1996) (between 4×10^{-5} and 2×10^{-6} molecules/photon) and by Quinn et al. (2006) (lower limit 3.5×10^{-8} molecules/photon). Quinn et al. (2006) considered that their value could not explain the lack of carbonates on the surface of Mars. Conversely, Mukhin et al. (1996) concluded that for the surface of Mars, this rate would be approximately 10^6 and 10^8 molecules/

cm²/s, assuming a carbonate abundance in the martian soil in the 0.01% and 1% range approximately, and this could explain the lack of carbonate deposits. From our upper limit rate, we can extrapolate the destruction of a layer of one hundred meters of carbonates for 220 000 years, which could then explain the lack of large deposits of carbonate on the surface of Mars.

We also performed a laboratory experiment in order to complete low Earth orbit data and found the behaviour of carbonates under UV radiation to be more significant. Our results show that the direct exposure to UV radiation, in laboratory conditions, does not lead to their photodissociation, contrary to what was shown by Mukhin et al. (1996). We calculated an upper limit that could correspond to a photodegradation rate of the carbonate samples of about 7×10^{-6} molecules/photon. This value is in the range of those from the article of Mukhin et al. (1996). Nevertheless, we estimated that the comparison is not pertinent and that the data provided by Mukhin et al. (1996) could be debated. Crucial information concerning the experimental device or the UV source (spectrum and flux) is missing. Finally, the release of CO₂ (from the photodegradation of calcite) in their vacuum chamber, due to a short period of UV irradiation of the surface of their calcite sample, could be easily interpreted as desorption effects of atmospheric CO₂ molecules from the inside surface of the vacuum chamber itself and not from a potential photodegradation of calcite sample. Nevertheless from our upper limit rate from laboratory data, we can extrapolate the destruction of a layer of one hundred meters of carbonates for about 630 million years. This result could then explain the lack of large deposits of carbonate on the surface of Mars.

Conversely, the laboratory results we obtained confirm the laboratory results of Booth and Kieffer (1978) and more recently, those of Quinn et al. (2006), even if the experimental conditions and data acquisitions are quite different. They are also in accordance with the observations performed by the Mars Reconnaissance Orbiter (Ehlmann et al., 2008; Morris et al., 2010), and *in situ* analyses performed by the Phoenix lander (Boynton et al., 2009) that showed the presence of carbonates on Mars. Quinn et al. (2006) found no experimental evidence of the UV photodecomposition of calcium carbonate in a simulated martian atmosphere. In fact, they were unable to detect carbonate decomposition in the limit of their experimental system ($\sim 3.10^{-8}$ molecules/photon). However, they indicated that if calcium carbonates would be stable in a CO₂ atmosphere, they could decompose under vacuum (Mukhin et al., 1996), and in vacuum, the decomposition of CaCO₃ may occur because of the photodetachment and photodissociation of CO₃⁻ radical defects generated by UV light (Bartoll et al., 2000). In a CO₂ atmosphere, the decomposition of CaCO₃ would be inhibited by the reformation of the UV-generated CO₃⁻ by adsorbed CO₂ and surface O⁻ radicals (Quinn et al., 2006). In our experiments, both low Earth orbit and laboratory experiments are performed under vacuum: the UVolution cells are opened and any residual gas is vented to space. An active pumping system also maintains a low pressure in the MOMIE experiment (more details in Stalport et al., 2009). The calcium carbonates seem to be stable in the Mars-like surface conditions of our experiments, even in the absence of a CO₂ atmosphere. Hence, based on our laboratory experimental results, we assume that the photodissociation of carbonates does not occur on Mars, and the UV radiation reaching the surface is not responsible for the absence of large deposits of carbonates. A review of all the discussed results is presented in Table 2.

The second objective of these experiments was to investigate the potential influence of UV radiation on the signature of biotic carbonates. If we assume that life emerged on Mars, fossil records of its activity could have survived for several billions years, till date (Morrison, 2001). The most common materials known to be

Table 2

Review of the different results for the exposition of calcite to UV radiation. The flux of UV source for Mukhin et al. (1996) cannot be estimated because no information has been provided.

	Irradiation time (h)	Flux 200–290 (W/m ²)	Upper limit (molecule/s)
Mukhin et al. (1996)	4	N/A	4×10^{-5} – 2×10^{-6}
Quinn et al. (2006)	70	11.5	3.5×10^{-8}
Low Earth orbit	29 ± 4	10	0.02
MOMIE experiment	300	11 ± 3	7×10^{-6}

produced by living organisms are organic molecules, and they are considered priority targets for detecting a potential martian life (McKay, 2004). However, if we exclude methane detected in the atmosphere by remote sensing (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004), no organic molecule has ever been detected on the surface of Mars with *in situ* analysis (Biemann et al., 1977). Furthermore, even if future space probes do attempt to search for organic molecules on the martian surface, organics are expected to be present at very low levels on Mars because they could be destroyed by the harsh surface conditions (Cockell et al., 2000; Patel et al., 2002; Dartnell et al., 2007; Wu, 2007; Lefèvre and Forget, 2009; Stalport et al., 2009, 2010), making their detection challenging. The carbonates are important biominerals that are produced by eukaryotes and prokaryotes. They are worth investigating strategic targets as previous studies showed it is possible to discriminate biominerals from their abiotic counterparts by *in situ* analyses on Mars like thermal analysis (Stalport et al., 2005, 2007). Orofino et al. (2007, 2009) showed that heat treatments of biotic and abiotic aragonite samples lead to their transformation into a kind of calcite (Orofino et al., 2007, 2009). They pointed out that after an energy deposit like thermal processing (UV radiation could be such an energy deposit), it is possible to distinguish, by means of infrared spectroscopy, biotic carbonate samples from their abiotic counterparts. However, an energy deposit like thermal processing erases the mineralogical signature of aragonite by transforming into calcite, which is why we also focused on the potential stability of biominerals under UV radiation. As we did not measure any evolution of the biotic mineral under UV radiation, especially with the laboratory experiments, we conclude that the record of their biological origin over the ages in the harsh martian environment could then be preserved. Hence, this physical signature can potentially be used to search for evidence of life on Mars in future missions, using any method capable to detect it, such as the thermal analysis of the decomposition of carbonates (Stalport et al., 2005, 2007).

5. Conclusion

The UVolution low Earth orbit experiment consists of exposing compounds (organic molecules and minerals) of astrobiological interest to the solar UV photons. Some of the samples were selected to study the behaviour and stability of the abiotic and biotic calcium carbonates which could be present on Mars. Measurements have shown that a clear conclusion is not possible based on this first low Earth orbit experiment. According to the wavenumber range studied and the uncertainty, both interpretations could be validated: under UV radiation, the carbonates samples could be either stable or decomposed. On the other hand, our laboratory experiments concluded that the targeted carbonates are radiotolerant; therefore, the photodissociation of carbonates should not occur on Mars, and the UV radiation

reaching the surface should not be responsible for the absence of large deposits of carbonates. Because the investigated biominerals were shown to remain stable after the UV irradiation, their stability is crucial to their preservation as biotic signatures on the surface of Mars. As technical tools are able to discriminate biominerals from their abiotic minerals, it appears important to explore more deeply the potential of the biological signature of the biominerals, especially the carbonates.

As it is still difficult to provide a definitive status about the evolution of carbonates on Mars, we continue to argue that such space experiments are important and must be supported by laboratory experiments because of the more efficient representativity of the martian-like UV conditions. Such space experiments could enable a better understanding about the history and evolution of carbonates, and also biocarbonates, in the environment of Mars, if their duration is long enough. Furthermore, new data about the photostability of martian-related compounds (carbonates included) should soon be available. Samples in quartz cells are among the samples accommodated in the PROCESS experiment, which is part of the EXPOSE-Eutef ESA exposure facility installed outside the Columbus module of the International Space Station since February 2008, samples which returned to Earth in September 2009 (Cottin et al., 2008). PROCESS is quite similar to UVolution (same kind of hardware and samples), except that a longer exposure time to solar UV radiation is expected (10–20 times more than during the Biopan-6 mission), enabling the acquisition of more accurate data on the studied samples.

Acknowledgements

This program has been selected by ESA in the frame of the AO Life and Physical Sciences and Applied Research Projects 2004. The authors would like to acknowledge the support of ESA (especially René Demets), CNES (especially Michel Viso for the human, financial, and technical supports), French Program for Planetology (PNP), COMAT aerospace (Toulouse, France), and Kayser Threde (Munich, Germany). The authors also acknowledge Jennifer Stern and Amy Houghton for helpful comments.

References

- Allwood, A.C., Walter, M.R., Kamber, B.S., Marshall, C.P., Burch, I.W., 2006. Stromatolite reef from the early Archaean era of Australia. *Nature* 441, 714–718.
- Bandfield, J.L. 2008. A complex history of martian surface mineralogy and aqueous processes. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Vol. 39, p. 1741.
- Bandfield, J.L., Glotch, T.D., Christensen, P.R., 2003. Spectroscopic identification of carbonate minerals in the Martian dust. *Science* 301, 1084–1087.
- Bartoll, J., Stöfser, R., Nofz, M., 2000. Generation and conversion of electronic defects in calcium carbonates by UV/vis light. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 1099–1105.
- Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F.A. ç.A.o., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., 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., 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.
- Booth, M.C., Kieffer, H.H., 1978. Carbonate formation in Marslike environments. *Journal of Geophysical Research* 83, 1809–1815.
- Botta, O., Bada, J.L., 2002. Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* 23, 411–467.
- Boynton, W.V., Ming, D.W., Sutter, B., Arvidson, R.E., Hoffman, J., Niles, P.B., Smith, P., Team, P.S., 2009. Evidence for calcium carbonate at the Phoenix landing site. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Vol. 40, p. 2434.
- Brown, L.L., Kasting, J.F., 1993. A carbon dioxide/methane greenhouse atmosphere on early Mars. *Workshop on Early Mars: How Warm and How Wet?* (Part 1), Lunar and Planetary Institute, p. 3.
- Bullock, M.A., Moore, J.M., 2007. Atmospheric conditions on early Mars and the missing layered carbonates. *Geophysical Research Letters* 34, 19201.
- 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.
- Cockell, C.S., Catling, D.C., Davis, W.L., Snook, K., Kepner, R.L., Lee, P., 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., 2008. 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* 42, 2019–2035.
- Cottin, H., Gazeau, M.C., 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., Coates, A.J., 2007. Modelling the surface and subsurface Martian radiation environment: implications for astrobiology. *Geophysical Research Letters* 34, 02207.
- Demets, R., Schulte, W., Baglioni, P., 2005. The past, present and future of Biopan. *Advances in Space Research, Space Life Sciences: Astrobiology: Steps toward Origin of Life and Titan before Cassini* 36, 311–316.
- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Poulet, F., Bishop, J.L., Brown, A.J., Calvin, W.M., Clark, R.N., Des Marais, D.J., Milliken, R.E., et al., 2008. Orbital identification of carbonate-bearing rocks on Mars. *Science* 322, 1828.
- Fairén, A.G., Fernández-Remolar, D., Dohm, J.M., Baker, V.R., Amils, R., 2004. Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. *Nature* 431, 423–426.
- Forget, F., 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., Giuranna, M., 2004. Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science* 306, 1758–1761.
- Glavin, D.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., 2008. Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. *Meteoritics and Planetary Science* 43, 399–413.
- Justh, H.L., Kasting, J.F., 2002. Warming early Mars with CH₄. *AGU Fall Meeting Abstracts*, vol. 52, pp. 0371.
- Kasting, J.F., 2002. Greenhouse models of early Mars climate. *AGU Fall Meeting Abstracts*, vol. 51, pp. 0345.
- Kasting, J.F., Brown, L.L., Acord, J.M., Pollack, J.B., 1992. Was early Mars warmed by ammonia? *Workshop on Martian Surface and Atmosphere Through Time, Lunar and Planetary Institute*, pp. 84–85.
- 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.
- Kounaves, S.P., Catling, D., Clark, B.C., Deflores, L., Gospodinova, K., Hecht, M.H., Kapit, J., Ming, D.W., Quinn, R.C., Team, P.S., 2009. Aqueous carbonate chemistry of the martian soil at the phoenix landing site. *Journal* 40, 2489.
- Krasnopolsky, V.A., Maillard, J.P., Owen, T.C., 2004. Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus* 172, 537–547.
- Kuhn, W.R., Atreya, S.K., 1979. Solar radiation incident on the Martian surface. *Journal of Molecular Evolution* 14, 57–64.
- Lefèvre, F., Forget, F., 2009. Observed variations of methane on Mars unexplained by known atmospheric chemistry and physics. *Nature* 460, 720–723.
- Mann, S., 2001. *Biominalization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. Oxford University Press, New York.
- McKay, C.P., 2004. What is life and how do we search for it in other worlds? *PLoS Biology* 2, 1260–1263.
- Morris, R.V., Ruff, S.W., Gellert, R., Ming, D.W., Arvidson, R.E., Clark, B.C., Golden, D.C., Siebach, K., Klingelhofer, G., Schroder, C., et al., 2010. Identification of carbonate-rich outcrops on Mars by the spirit rover. *Science*, 1189667.
- Morrison, D., 2001. The NASA astrobiology program. *Astrobiology* 1, 3–13.
- Mukhin, L.M., Koscheev, A.P., Dikov, Y.P., Huth, J., Wänke, H., 1996. Experimental simulations of the photodecomposition of carbonates and sulphates on Mars. *Nature* 379, 141–143.
- Orofino, V., Blanco, A., D’Elia, M., Fonti, S., Licchelli, D., 2009. Time-dependent degradation of biotic carbonates and the search for past life on Mars. *Planetary and Space Science, Mars Analogues, Exploring Mars and its Earth Analogues* 57, 632–639.
- Orofino, V., Blanco, A., D’Elia, M., Licchelli, D., Fonti, S., 2007. Infrared transmission spectroscopy of carbonate samples of biotic origin relevant to Mars exobiological studies. *Icarus* 187, 457–463.
- Patel, M.R., Zarnecki, J.C., 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., Flynn, G.J., 2006. The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. *Meteorites and the Early Solar System II*, 625–651.
- Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J.F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R.E., Gondet, B., Gomez, C., 2005. Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature* 438, 623–627.
- Quinn, R., Zent, A.P., McKay, C.P., 2006. The photochemical stability of carbonates on Mars. *Astrobiology* 6, 581–591.
- 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.
- Stalport, F., Coll, P., Cabane, M., Person, A., González, R.N., Raulin, F., Vaulay, M.J., Ausset, P., McKay, C.P., Szopa, C., et al., 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, 23205.

- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Cottin, H., Raulin, F., 2009. Investigating the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface ultraviolet radiation conditions. *Astrobiology* 9, 543–549.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Person, A., Navarro-González, 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: 2. Aragonite. *Geophysical Research Letters* 34, 24102.
- Stalport, F., Coll, P., Szopa, C., Raulin, F., 2008. Search for organic molecules at the Mars surface: the “martian organic material irradiation and evolution” (MOMIE) project. *Advances in Space Research* 42, 2014–2018.
- Stalport, F., Guan, Y.Y., Coll, P., Szopa, C., Macari, F., Raulin, F., Chaput, D., Cottin, H., 2010) “UV-olution, a photochemistry experiment in low earth orbit”: investigation of the photostability of carboxylic acids exposed to Mars surface UV radiation conditions. *Astrobiology*.
- Thuillier, G., Floyd, L., Woods, T.N., Cebula, R., Hilsenrath, E., Hersé, M., Labs, D., 2004. Solar irradiance reference spectra for two solar active levels. *Advances in Space Research* 34, 256–261.
- Treiman, A.H., 2008. Ancient groundwater flow in the Valles Marineris on Mars inferred from fault trace ridges. *Nature Geoscience* 1, 181–183.
- Weiner, S., Dove, P.M., 2003. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 54, 1–29.
- Wu, C., 2007. Secrets of the martian soil. *Nature* 448, 742.

1 **Possible oxidants at the surface and sub-surface of Mars: a review**

2 A. Noblet, P. Coll, C. Szopa, F. Stalport, R. Navarro-González and S. K. Atreya

3
4 Audrey Noblet: LISA, Universités Paris Est Créteil and Paris Diderot, CNRS, Institut Pierre Simon
5 Laplace, UMR 7583, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil cedex, France
6 Tel: +33-1-4517-1536; fax: +33-1-4517-1564; Email: audrey.noblet@lisa.u-pec.fr

7
8 Patrice Coll: LISA, Universités Paris Est Créteil and Paris Diderot, CNRS, Institut Pierre Simon
9 Laplace, UMR 7583, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil cedex, France
10 Tel: +33-1-4517-1554; fax: +33-1-4517-1564; Email: patrice.coll@lisa.u-pec.fr

11
12 Cyril Szopa: LATMOS, UPMC Univ. Paris 06, Université Versailles St Quentin, LATMOS, CNRS, 11
13 Bvd d'Alembert 78280 Guyancourt, France
14 Tel: +33-1-6447-4301; fax: +33-1-6447-4279; Email: cyril.szopa@latmos.ipsl.fr

15
16 Fabien Stalport: NASA/ Goddard Space Flight Center (GSFC), University of Maryland - Baltimore
17 County (GEST), Code 699, 8800 Greenbelt Rd, Greenbelt MD, 20771, USA
18 Tel: + 00-1-301-614-6901; Email: fabien.stalport@nasa.gov

19
20 Rafael Navarro-González: Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de
21 Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad
22 Universitaria, Apartado Postal 70-543, México D.F. 04510, Mexico
23 E-mail: navarro@nucleares.unam.mx

24
25 Sushil K. Atreya: Department of Atmospheric, Oceanic, and Space Laboratory, University of Michigan,
26 Ann Arbor MI, 48109-2143, USA
27 Tel: + 1-(734)-936-0489; Fax: + 1-(734)-936-0503; Email: atreya@umich.edu

Oxidants at the surface of Mars

Corresponding author.

Email address: audrey.noblet@lisa.u-pec.fr (A. Noblet)

Abstract

In 1976, the Viking landers carried out the most comprehensive search ever for organics and microbial life in martian soil and surprisingly the results indicated that the martian surface was lifeless, depleted of organics at ppb levels, and that the soil was highly reactive. However several biological experiments performed by the Viking landers gave positive results that have since been explained in different ways.. The current most convincing explanation is based on the presence of various oxidizing agents at the surface of Mars. These oxidants could have gradually led to the evolution or degradation of any organics of abiotic or biological origin, resulting in the non-detection of organic material at the surface and in the near subsurface of Mars Here we review the different oxidants that have been suggested, their possible formation pathways and the laboratory experiments that have been carried out to evaluate their reactivity under martian conditions. Among the oxidants proposed as potentially being present at the surface of Mars, only three have actually been detected on Mars: clays, hydrogen peroxide (H_2O_2 in the atmosphere), and perchlorates (ClO_4^-). We summarize the key conditions for the formation of these oxidants at the surface of Mars and then determine the most likely places where organics could be preserved. This work provides initial insight into the oxidizing potential of the martian surface and an estimate of the stability of organic matter depending on this potential.

Keywords: Mars surface, Astrobiology, Oxidant, Chemical pathways

1 - The search for evidence of life at the surface of Mars

A recurrent question concerning Mars is: could Mars have supported life? To answer this question we need to determine whether all the key elements that are necessary to support life on a planet were simultaneously present at some time for hundreds of millions of years. These elements include energy, liquid water and nutrients required to initiate prebiotic chemistry. Note that the presence of energy and liquid water at the surface of Mars are interrelated. In fact, a sufficient energy source combined with an ideal atmospheric composition can maintain stable liquid water at the surface. According to observations of the martian surface, liquid water should have been stable and widespread over a period of almost 1 billion years (Bibring *et al.*, 2006, Carter *et al.*, 2010). Finally, organic matter, which can be used as a nutrient for life, could have been brought to the surface of Mars from exogenous sources such as comets, meteorites and micrometeorites since the beginning of martian history (Flynn, 1996). Endogenous sources of organics like atmospheric or putative prebiotic or even biological synthesis could also be expected. Therefore the key elements for the emergence of life were all present at the surface of Mars over the first hundreds of millions of years of the planet's history, the same period over which life emerged on Earth. Thus, we would expect to find organic molecules at the surface of Mars, either indigenous or externally delivered.

Until now, only two missions have searched for organic matter at the martian surface: the Viking mission and the Phoenix mission.

1.1 - The Viking mission

In 1976, the two Viking landers reached the martian surface, Viking 1 in Chryse Planitia and Viking 2 in Utopia Planitia. The two landing sites were approximately 7500 km apart, at relatively low elevations where previous large-scale fluvial activity had been identified. These two landing sites were selected because they were thought to be possible locations for past or present life. To detect any extant biological activity and organics at the surface of Mars, the Viking Landers' scientific payload included three biological experiments and a thermal volatilisation instrument coupled with a gas chromatographer and mass spectrometer. The three experiments involved Pyrolytic Release, Gas Exchange and Labelled Release. The principles behind these experiments and their results are briefly described in this section.

1.1.a - The Pyrolytic Release experiment

The Pyrolytic Release experiment (PR) was designed to detect life by searching for the associated assimilation of isotopically labelled $^{14}\text{CO}_2$ and ^{14}CO and their transformation into complex organic compounds. The experiment was especially sensitive to photosynthetic organisms but would have also detected the presence of heterotrophic organisms (Horowitz *et al.*, 1972).

The experimental setup consisted of an incubation chamber filled with labelled

1 $^{14}\text{CO}_2$ and ^{14}CO in which soil samples were exposed to light emitted by a Xenon
 2 lamp that simulated solar radiation above 320 nm (Hubbard, 1976, Klein *et al.*, 1976).
 3 After 120 hours of incubation, the sample was heated to 625°C in order to pyrolyse
 4 the potential organic matter produced. Then the headspace of the chamber was
 5 vectored for a chromatographic column in order to separate light compounds such as
 6 CO, CO₂ and CH₄ from heavier organic compounds. The column allowed separation
 7 into two chromatographic peaks, the first peak corresponding to CO, CO₂, CH₄ and
 8 the second peak to heavier organic molecules. The radioactivity of each peak was
 9 counted to discriminate between endogenous organics and organics produced by
 10 photosynthesis (Horowitz *et al.*, 1976, Horowitz *et al.*, 1977).

11 Six experiments were performed at Chryse Planitia (C1, C2, C3, C4, C5 and
 12 C6) and three experiments at Utopia Planitia (U1, U2 and U3) (Horowitz *et al.*, 1977).
 13 All the samples were retrieved from the surface except for sample U3 taken from
 14 underneath a rock. The C2 and C6 samples were stored for respectively 19 and 139
 15 sols in the dark before the experiments were conducted. The C2 and C5 samples
 16 were heated respectively for 3 hours at 175 °C and 2 hours at 90 °C before the
 17 experiments. The experiments were carried out under different experimental
 18 conditions: with or without UV radiation, dry or wet (addition of 80 µg of water vapour
 19 into the incubation chamber) and with or without heat treatment. The conditions and
 20 results of each experiment are described in Table 1.
 21

Experiment	Conditions	Incubation	Disintegrations/ minute	
		temperature (°C)	Peak 1	Peak 2 (corrected)
Chryse 1	Light, dry	17 ± 1	67,464 ± 536	842 ± 29
Chryse 2	Light, dry, 175°C heat treatment	15 ± 1	69,536 ± 545	105 ± 29.5
Chryse 3	Light, dry	13 to 26	61,027 ± 527	214 ± 28
Chryse 4	Light, dry	16 ± 2	18,545 ± 381	289 ± 31
Chryse 5	Light, wet, 90°C heat treatment	17 ± 1	20,295 ± 395	275 ± 29
Chryse 6	Light, wet	15 ± 2.5	193,803 ± 864	255 ± 31
Utopia 1	Dark, dry	15 ± 3	64, 845 ± 527	178 ± 31
Utopia 2	Light, wet	18 ± 1.5	113,845 ± 690	-7 ± 28
Utopia 3	Dark, dry	10 ± 2	118,309 ± 400	36 ± 35

22 **Table 1.** Experimental conditions and results of the Pyrolytic Release experiment. The columns Peak 1
 23 and Peak 2 give the number of disintegrations per minute found respectively in the first and second
 24 peaks separated by the chromatographic column. The peak2 data have been corrected to remove the
 25 contribution of small amounts of residual CO, CO₂ or CH₄ which were not eluted in the first peak
 26 according to laboratory tests. The Chryse experiments were conducted by the Viking 1 lander whereas
 27 the Utopia experiments were run by the Viking 2 lander. When the experimental conditions include
 28 light, the Xenon lamp was on. The wet conditions were obtained by adding 80 µg of water vapour to
 29 the incubation chamber. C2 and C5 experiments were run on soil samples heated before incubation
 30 (respectively for 3 and 2 hours). From Horowitz *et al.* (1976; 1977).
 31

32 The presence of the second peak for all Chryse experiments (C1 to C6) and
 33 the Utopia1 experiment (U1) suggest synthesis of organic compounds from CO and
 34 CO₂. The positive responses were however significantly lower than the values
 35 obtained with biologically active terrestrial soils (Horowitz *et al.*, 1972, Hubbard *et al.*,

1 1973).

2 The impact of light on assimilation is difficult to determine because none of the
3 Chryse experiments were carried out in the dark and the Utopia experiments are
4 difficult to compare. The impact of water content on assimilation is also difficult to
5 determine. m Initially, experiments U2 and U3 were thought to show that the
6 presence of water inhibited assimilation (Horowitz *et al.*, 1976), but this conclusion
7 was later revised; the discrepancy between the two experiments could be due to
8 sample heterogeneity (Horowitz *et al.*, 1977).

9 Synthesis is not affected by heating at 90°C for 2 hours (C5) or by storage for
10 4 months in the spacecraft (C6). Heating at 175°C for 3 hours significantly slows
11 synthesis but does not stop it (C2) (Horowitz *et al.*, 1976, Horowitz *et al.*, 1977, Klein,
12 1978). Therefore the agent responsible for the synthesis of organic compounds is
13 thermally labile but significantly less than what would be expected with life.

14 Several interpretations have been proposed (Klein, 1978) and are summarised
15 in Table 2.

16
17

Pyrolytic Release experiment: possible interpretations	
Interpretations	Contraindications
Biological reaction	
	Insensitivity to 90°C heating (C5) Possible inhibition by H ₂ O Absence of organics in GCMS Heating at 175°C does not completely stop the reaction (C2)
Non-biological reaction	
- Martian oxidants react with CO to form organics	“Superoxides”, metal peroxides, H ₂ O ₂ should have been eliminated by heat treatment (C5) Reaction proceeds with “soil” stored for 4 months
- Organics formed from CO by “soil” catalysts	Catalyst(s) stable at 90°C but not at 175°C
- No organics formed: artefact caused by C ₃ O ₂ polymer	Does not account for enhancement of reaction by light Requires polymer to be stable at 90°C but not at 175°C
- No organics formed: artefact caused by adsorbed CO ₂	Requires consistent instrument anomaly Does not account for effect of “sterilization”
- No organics formed: instrument artefact	No evidence of variations in flight type OVTs

affecting “organic vapour traps”

Pre-flight test program indicated effect of vacuum was correctable

Table 2. Possible interpretations of the Pyrolytic Release experiment. OVT signifies Organic Vapour Traps. Edited from Klein (1978).

According to the data, the most probable interpretation of the results obtained by the Pyrolytic Release experiment is non-biological activity. Tests with terrestrial soils were conducted before the Viking probes landed on Mars, making it possible to reject any instrumental artefact. The most probable explanation is the presence of a chemical agent in martian soil capable of forming organic matter from CO and CO₂. The data of the Pyrolytic Release experiment cannot be completely explained for the time being and more studies will be necessary.

1.1.b - The Gas Exchange experiment

The Gas Exchange experiment (GEx) was designed to measure gas changes in the headspace of an incubation chamber in which soil samples were exposed to aqueous nutrients. This experiment was designed to provide evidence of digestion of nutrients by putative organisms. The M4 aqueous nutrient included organic compounds and inorganic salts (Oyama *et al.*, 1976).

The samples were incubated in the presence of the martian atmosphere and test gases (He, Kr and CO₂). The GEx experiment was carried out in three modes: dry, humid or wet, differing by the quantity of nutrient added to the sample. In dry mode, no nutrient was added to the sample whereas in humid mode, the liquid nutrient quantity was not sufficient to wet the sample but led to a relative humidity of 100% in the incubation chamber. In wet mode, the quantity of added nutrient was sufficient to wet the samples. The evolution of the gases contained in the incubation chamber was monitored by gas chromatography coupled with mass spectrometry. For a given sample, several runs could be performed with different experimental conditions. Between each test run on the same sample, the atmosphere of the incubation chamber was flushed and fresh test gases and nutrient were added.

Five samples were tested, two samples from Chryse Planitia and three from Utopia Planitia. All the samples were retrieved from the surface except for sample U2 taken from underneath a rock. Before the tests, certain samples were submitted to a heat treatment. Tests run at the two sites are described in Table 3.

Surface sample	Soil test events	Duration of incubation (sols)	Number of analyses	Amounts of nutrient injected (cm ³)	Cell temperature °C	
					Mean	Range
Chryse 1	first cycle, humid	7	5	0.56	10.3	(8.3 – 11.6)
	first cycle, wet	13	6	1.8	11.7	(8.3 – 24.4)
	second cycle, wet	39	14	2.3	11.2	(8.5 – 24.1)
	third cycle, wet	35	8	1.7	11.1	(8.8 – 14.7)
	fourth cycle, wet	103	13	1.7	10.4	(8.5 – 15.0)
Chryse 2, heated	first cycle, dry	1	1		9.3	(8.0 – 10.8)
	first cycle humid	0.1	1	0.49	8.6	(8.3 – 9.1)
Utopia 1	first cycle, dry	1	3		11.6	(10.9 – 12.4)
	first cycle, humid	7	5	0.49	11.1	(10.4 - 11.6)

	first cycle, wet	19	8	2.	12.2	(10.9 – 21.3)
	second cycle, wet	12	5	2.2	11.5	(10.4 – 13.4)
	first cycle, dry	2	3		10.5	(8.8 – 11.1)
Utopia 2	first cycle, wet	78	14	1.8	9.2	(8.3 – 18.2)
	second cycle, wet	16	5	1.8	9.1	(8.3 – 13.4)
	third cycle, wet	22	6	1.8	9.0	(8.3 – 11.1)
Utopia 3,	first cycle, dry	1	1		8.8	(8.6 – 8.8)
heated	first cycle, humid	4	2	0.53	8.7	(8.6 – 8.8)

Table 3. Description of the GEx experiment run at the two landing sites. Samples C2 and U3 were submitted to a heat treatment prior to incubation. Heat treatment consisted in heating the soil samples at 145°C for 3.5 hours. From Oyama and Berdahl (1977).

The results of the humid mode showed a release of CO₂, Ar, N₂ and O₂. The release of CO₂, Ar and N₂ was interpreted as desorption from the soil. The intensity of the release of oxygen molecules was surprising, and was not the result of simple desorption. Such an O₂ release had never been observed during tests on terrestrial and lunar samples (Oyama *et al.*, 1976). Oyama and Berdahl (1977) presented a table illustrating the predicted/found released quantities of O₂, N₂ and Ar. This table shows that the quantities of N₂ and Ar released were well predicted compared to those of the oxygen molecules. The difference between predicted and found results for O₂ has been attributed to chemical reactions involving oxygenated reactive specie(s). The oxidants potentially responsible for the O₂ release are hydrogen peroxide, metal peroxides or “superoxides” (Table 4).

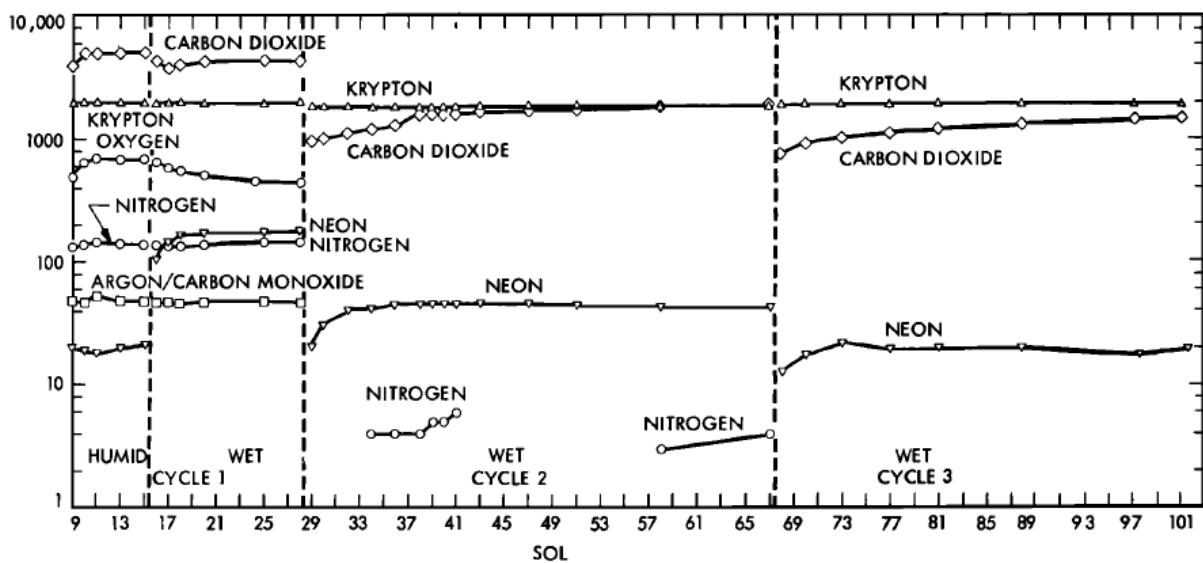


Figure 1. Typical plot of GEx data obtained from the first experiment (C1) conducted on Chryse Planitia. The X axis represents the duration of the experiment in sols and the Y axis represents the corrected total quantity of gases in the incubation chamber in nanomoles. The C1 experiment consisted in one humid mode cycle followed by four wet mode cycles (the fourth wet mode cycle is not plotted in this figure). From Oyama and Berdahl (1977).

When the wet mode began, the release of gases stopped immediately, an initial uptake of CO₂ and O₂ was observed, followed by the release of CO₂ which returned to its initial level. This slow CO₂ release has been interpreted as the oxidation of nutrients. Heat treatment at 145°C halves the response but does not stop it. The 1978 data interpretations are summarised in Table 4.

1

Gas Exchange experiment: possible interpretations	
Interpretations	Contraindications
Humid mode	
Biological reaction	
	<ul style="list-style-type: none"> Reaction is too rapid Reaction occurs only initially, not after reinjection of water No reasonable biological mechanism Reaction not affected by prior heating at 145°C
Non-biological reaction	
- H ₂ O ₂ is the source of oxygen	<ul style="list-style-type: none"> Reaction not affected by prior heating at 145°C Reaction not affected by storage of "soil" for months at ~15°C
- Metal peroxides or "superoxides" are the source of oxygen	
Wet mode	
Biological reactions	
	<ul style="list-style-type: none"> CO₂ uptake also in "soil" heated at 145°C O₂ uptake equivalent to ascorbic acid in nutrient CO₂ slow release is dissipative
Non-biological reactions	
- Metal oxides or hydroxides absorb CO ₂ when wet	
- Metal oxides slowly oxidize added organics	

2 **Table 4.** Possible interpretations of the Gas Exchange experiment for humid and wet mode. From
3 Klein (1978).

4
5 The data suggest a non-biological explanation of the Gas Exchange
6 experiment results. The presence of hydrogen peroxide and/or metal oxides or
7 hydroxides, mainly ferric oxides, was suggested. For the Viking mission, several
8 studies have been conducted to understand these results and identify the involved
9 oxidants.

10
11 **1.1.c - The Labelled Release experiment**

12
13 This experiment was designed to detect heterotrophic life. The experiment
14 consisted in an incubation chamber in which the soil samples were in contact with a

1 labelled nutrient containing seven organics (formate, glycolate, glycine, d,l-alanine,
 2 d,l-lactate). During incubation, the radioactivity of the gases released in the
 3 headspace was measured along with the test cell incubation temperature and
 4 detector temperature (Levin and Straat, 1976a).

5 For the Labelled Release (LR) experiment, it was possible to heat the samples
 6 before contact with nutrients. Moreover when the incubation time was high, the
 7 detector response could have highlighted the growth of the micro-organism
 8 population.

9
 10 Four experiments were performed on Chryse Planitia and five on Utopia
 11 Planitia (Table 5). All the samples came from the martian surface except for sample
 12 U3 taken from underneath a rock.

Surface sample	Temperature of collection	Sol of collection	Experimental conditions	Number of nutrient injections (sols of injection)
Chryse 1	- 83 °C	8 (fresh)		2 (10, 17)
Chryse 2	- 83 °C	8 (stored)	160°C heat treatment	2 (29, 35)
Chryse 3	- 21 °C	36 (fresh)	long incubation	3 (39, 55, 80)
Chryse 4		91 (fresh)	long incubation	2 (230, 230)
Utopia 1	- 23 ± 5	8 (fresh)		2 (11, 18)
Utopia 2	- 23 ± 5	28 (fresh)	50°C heat treatment	2 (34, 38)
Utopia 3	- 66	51 (fresh)	long incubation	2 (53, 60)
Utopia 4		(fresh)	46°C heat treatment	2
Utopia 5		145 (fresh)	long incubation (84 sols)	1 (239)

14 **Table 5.** Description of the Labelled Release experiment run at the two landing sites (Levin and
 15 Straat, 1976b, Levin and Straat, 1977b, 1979).

16
 17 The addition of nutrient to soil samples led to a rapid release of radioactive
 18 gases as would be expected with life (figure 2). The results obtained at the two
 19 landing sites are very similar. Heat treatment of the sample at 160°C inhibited the
 20 gas release (C2), as would be expected with soil sheltering life. Tests carried out on
 21 terrestrial soils showed that the radioactivity of gases released by heated samples at
 22 200°C for 30 min was significantly lower than for unheated samples (Levin and
 23 Straat, 1976a). Cold sterilization at 50°C and 46°C led to a significant decrease in the
 24 detector response (U2 and U4). Such responses to heat treatment would be
 25 expected with life. Experiments with long storage duration did not show micro-
 26 organism growth. The results obtained with soil sampled under a rock show that
 27 exposure to UV radiation is not necessary for the positive response. Storage in the
 28 dark for more than a hundred sols led to a decrease in the positive response.

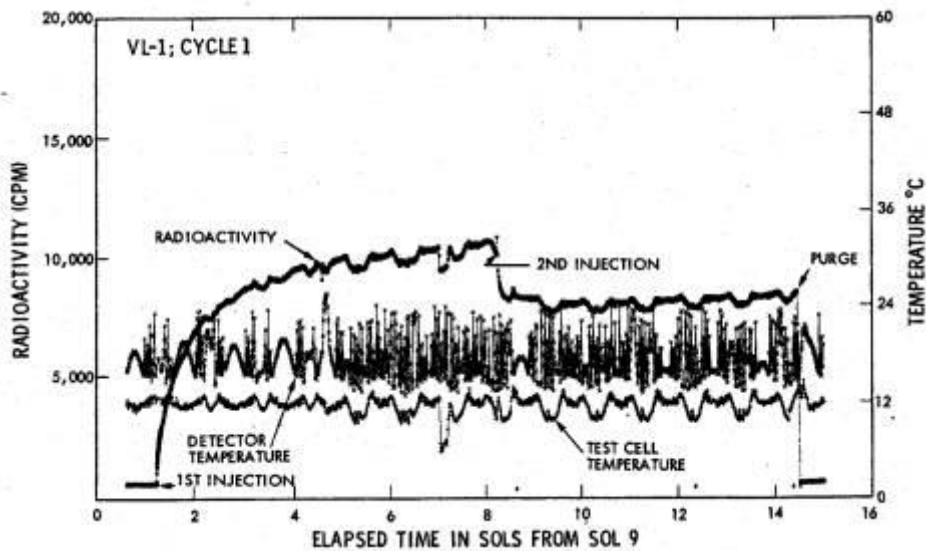


Figure 2. Typical plot of LR data from the first experiment conducted on Chryse Planitia. The X axis represents the experiment duration in sols, the right Y axis represents the temperature in °C and the left Y axis represents the number of disintegrations counted during incubation. Two injections of labelled nutrient were added to a fresh soil sample. The radioactivity of the released gases was counted. The detector and test cell temperature were monitored. From Levin and Straat (1976b).

Several interpretations have been proposed to explain these controversial results (Klein, 1978) and are summarised in Table 6.

Labelled Release: possible interpretations

Interpretations	Contraindications
Biological reactions	Extremely vigorous initial reaction, not consistent with GCMS data Reaction slows down with over 90% of substrates still available No mechanism for uptake of gas upon subsequent wetting Evidence of oxidant(s) in soil
Non-biological reaction	
- "Superoxides" oxidize organics	No correlation between amount of O ₂ released (in GEx) and LR response in fresh "soils" "Superoxides" stable to heating at 145°C; LR response is not LR response lost on storage; GEx response is not
- CO is released from HCOOH	Requires neutral or acid pH for "soils" Inconsistent with measured changes in CO ₂ in GEx

No rationale for effects of storage on reaction
Does not account for slow residual reaction

- H₂O₂ is responsible for initial reaction

- Other oxidant responsible for slow residual
reaction

Table 6. Possible interpretations of the Labelled Release experiment. From Klein (1978).

The interpretation of the Labelled Release experiment results are the most controversial. In fact results are similar to those that would be expected in the presence of life. However plausible non-biological explanations are often proposed, for instance the presence of oxidants such as “superoxides” or H₂O₂ in the martian regolith.

1.1.d - The search for organics by the TV-GC-MS instrument

In addition to the search of biological evidence in the martian soil, the Viking landers included a Thermal Volatilisation instrument coupled with Gas Chromatograph and Mass Spectrometry (TV-GC-MS) allowing the detection of organic matter in the soil. This instrument included two operable ovens in which soil samples were heated to 50°C, 200°C, 350°C or 500°C (Biemann *et al.*, 1977). This heating produced the volatilisation of small molecules and led to the dissociation of heavier molecules into small fragments. The gaseous flux was subsequently led to the GC-MS instruments by two different carrier gases (¹³CO₂ or H₂) depending on the mode of the experiment. The MS had a ppb level detection limit for molecules containing more than two carbons and ppm levels for smaller molecules (Biemann and Lavoie, 1979, Biemann *et al.*, 1976, Biemann *et al.*, 1977).

Two analyses have been performed on Chryse Planitia and two on Utopia Planitia. The two samples collected on Chryse Planitia came from the surface or subsurface, while the first sample collected on Utopia Planitia came from the martian surface and the second sample was taken from underneath a rock (Biemann *et al.*, 1976).

No organic signature was identified during the four analyses. The instruments operated properly since several molecules were detected, including certain that were interpreted to be mostly terrestrial contaminants. The most abundant molecules detected are represented in Table 7 (Biemann *et al.*, 1976, Biemann *et al.*, 1977).

Sample	Temperature (°C)	Mode	Water, wt%	Carbon dioxide	Chloro methane	Dichloro methane	Acetone	Freons	Methyl fluorosiloxane
VL-1 Blank	500	¹³ CO ₂	<0.1		ND				
VL-1 Sample 1	200 500	¹³ CO ₂ ¹³ CO ₂	<0.1 0.1–1.0		15 ND				
VL-1 Sample 2	200 350 500	¹³ CO ₂ ¹³ CO ₂ ¹³ CO ₂	0.1–1.0 0.1–1.0 0.1–1.0		ND ND ND				
VL-2 Blank	500	¹³ CO ₂				ND	120-240	10-20	60-120
VL-2 Sample 1	200 350	H ₂ H ₂	0.05 0.3	<50 50-500		ND 6-14	60-120 40-70	6-10 10-20	100-200 70-130

	500	H ₂	1.0	50-500	6-14	10-20	10-20	160-320
	500	¹³ C ₂ O ₂	0.25		2-6	1-2	10-20	35-70
VL-2	50	H ₂	<0.01	<50	ND	ND	ND	20-40
Sample 2	200	H ₂	0.2	50-500	0.04-0.08	200-400	4-8	40-85
	350	H ₂	0.3	40-400	10-20	30-60	2-4	30-55
	500	H ₂	0.8	70-700	<4	<5	0.04-0.08	140-280
	500	¹³ C ₂ O ₂	0.6		20-40	5-10	5-10	50-90

Table 7. Molecules detected during the four TV-GC-MS analyses of Viking. Water and carbon dioxide came from the samples, the other molecules were interpreted as terrestrial contaminants. From Biemann (1976; 1977) and Navarro-González (2010).

Among these molecules, chloromethane and dichloromethane were interpreted to be terrestrial contamination despite the fact that they had not been detected at such levels in the blank runs (Biemann *et al.*, 1977). Navarro-González *et al.* (2010) reinterpreted the detection of these gases as resulting from the oxidation of organic matter in the presence of perchlorates during the heating of the soil samples. Therefore organic matter could have been present in the Viking soil samples and oxidized by perchlorates during pyrolysis. The predicted range of perchlorates is below 0.1 % (Navarro-González *et al.*, 2010).

Therefore the degradation of organic molecules by oxidants present in the soil samples could have been catalysed by the high temperatures reached during pyrolysis. Moreover, the capability of the Viking TV-GC-MS instrument to detect refractory organic molecules in the martian soil has been highly debated (Biemann, 2007, Navarro-Gonzalez *et al.*, 2006). In fact, refractory molecules should be stable at 500°C, the maximal temperature achieved during the Viking experiments (Navarro-Gonzalez *et al.*, 2009). Therefore the absence of organic matter in the soil samples collected is possibly due to their oxidation before their analysis into refractory molecules or by their oxidation during the analysis (Benner *et al.*, 2000, Navarro-Gonzalez *et al.*, 2006).

The most widespread conclusion is that Viking's biological experiments and the molecular analysis experiment did not detect extant life and organic molecules, indicating the presence of one or more oxidants in the martian soil (Biemann *et al.*, 1976, Biemann *et al.*, 1977, Klein, 1978). Indeed the interpretation of the results of the Viking biological experiments suggests the presence of several oxidants capable of oxidizing H₂O into O₂ and/or organics into CO₂ if the process goes to completion.

Initially, three main families of oxidants were proposed to explain the response of the Viking experiments: "superoxides", iron oxides and hydrogen peroxide (H₂O₂) (Klein, 1978, Oyama and Berdahl, 1977, Oyama *et al.*, 1977). Since the Viking exploration period, other hypotheses –sometimes marginal- have been proposed. More recently, the results of the Phoenix mission suggest a new oxidant to be responsible for organic degradation. The oxidants proposed to be present at the surface of Mars are summarised in Table 8.

Group	Oxidant	Origin	Identified / presumed	References
“Oxides”	Metal peroxide or metal superoxide	Detection of metals which could form superoxides or peroxides	Presumed	Ponnamperuma <i>et al.</i> (1977); Blackburn <i>et al.</i> (1979); Blackburn (1984)
	Superoxide radical ion (O ₂ ⁻)	- Formed in the presence of oxygen and UV radiations - Formed with H ₂ O ₂	Presumed	Yen <i>et al.</i> (2000); Hurowitz <i>et al.</i> (2007); Zent <i>et al.</i> (2008)
Iron bearing species	Fe ₂ O ₃	Thermodynamically stable on Mars surface	Identified *	Oyama and Berdahl (1977, 1979)
	FeO ₄ ²⁻	Minority phase (non-thermodynamically stable)	Presumed	Tsapin <i>et al.</i> (2000a, 2000b)
	Clays	Alteration of silicates in the presence of water	Identified	Banin and Rishpon (1979), Banin and Margulies (1984)
H₂O₂	H ₂ O ₂ in the atmosphere	Produced photochemically and during dust devils and storms	Identified	Clancy <i>et al.</i> (2004), Encrenaz <i>et al.</i> (2004), Atrey <i>et al.</i> (2006), Delory <i>et al.</i> (2006)
	H ₂ O ₂ in the soil	- Diffusion of H ₂ O ₂ formed in the atmosphere - Produced by interaction between minerals and water	Presumed	Hunten (1979), Chyba <i>et al.</i> (1989), Bullock <i>et al.</i> (1994) Huguenin <i>et al.</i> (1979), Huguenin (1982), Hurowitz <i>et al.</i> (2007), Davila <i>et al.</i> (2008)
Perchlorate		Produced in the atmosphere	Identified	Hecht <i>et al.</i> (2009)

salt (ClO₄⁻)

Others	Activated halides	Produced by interaction between halides and photochemically produced oxidants	Presumed	Zent and McKay (1994)
	Peroxynitrite (NOO ₂ ⁻)	- Produced by corresponding nitrate photolysis -Formed by interaction between H ₂ O ₂ and nitrous acid	Presumed	Plumb <i>et al.</i> (1989)
	O ₂ trapped in micropores		Presumed	Nussinov <i>et al.</i> (1978)
	O plasma	Produced in the atmosphere	Identified **	Ballou <i>et al.</i> (1978)

1
2
3

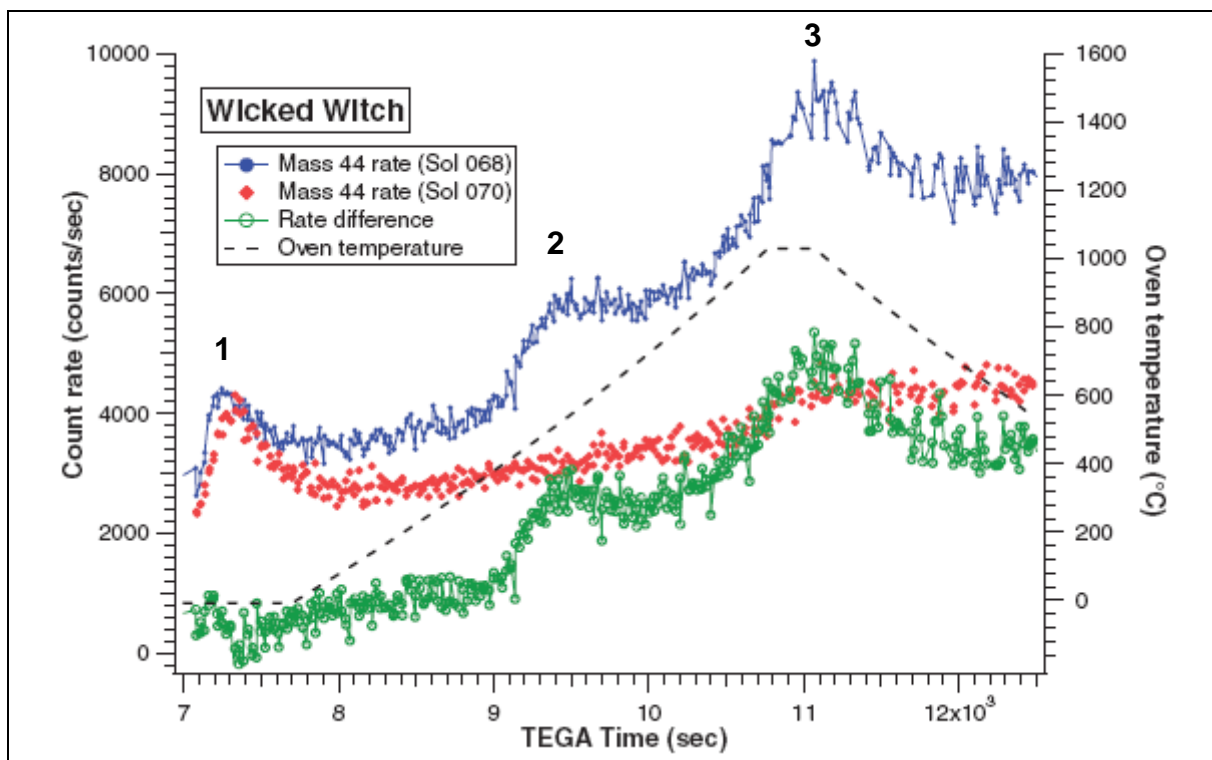
Table 8. Summary of different oxidants proposed to be present at the surface of Mars. * The Fe₂O₃ group represents hematite and maghemite. Only hematite has been identified at the surface of Mars. ** Oxygen plasma has been identified in the martian ionosphere, not at the surface.

1.2 - The Phoenix mission

In 2008, the Phoenix Lander reached the Vastitas Borealis region near the martian north polar cap. The landing site was selected partly for its potentially high water content suggested by the polygonal ground. The mission was devoted to the study of martian meteorology as well as the identification of water ice and organic molecules in the permafrost. The Phoenix lander payload contained seven instruments including the TEGA (Thermal and Evolved Gas Analyser) and MECA (Microscopy, Electrochemistry and Conductivity Analyser) instruments (Smith *et al.*, 2008).

The TEGA instrument was designed to study the chemical composition of the soil. It is composed of 8 ovens coupled with a mass spectrometer. Soil samples were introduced in the ovens and then heated from ambient temperature to 1000°C. The gases released were analysed by the mass spectrometer.

The TEGA instrument made it possible to identify calcium carbonates in the martian permafrost (Boynton *et al.*, 2009). The presence of carbonates at the surface of Mars had been suggested for a long time due to a warmer past of Mars in the presence of a dense CO₂ atmosphere (Catling, 1999, Pollack *et al.*, 1987). Several observations of Mars from Earth, orbiters or rovers have suggested the presence of carbonate in dust or in soil (Bandfield *et al.*, 2003, Christensen *et al.*, 2004a, Ehlmann *et al.*, 2008, Pollack *et al.*, 1990). Then Boynton *et al.* (2009) put forward strong evidence of the presence of calcium carbonate (third peak in Figure 3). Moreover, the origin of the second peak of the Mass 44 rate plot (peak 2, sol 068) is not totally explained and could also be related to carbonates. Three propositions have been made: decomposition of FeCO₃ or MgCO₃, CO₂ adsorption on a zeolite type phase and finally degradation of organic molecules by oxidants.

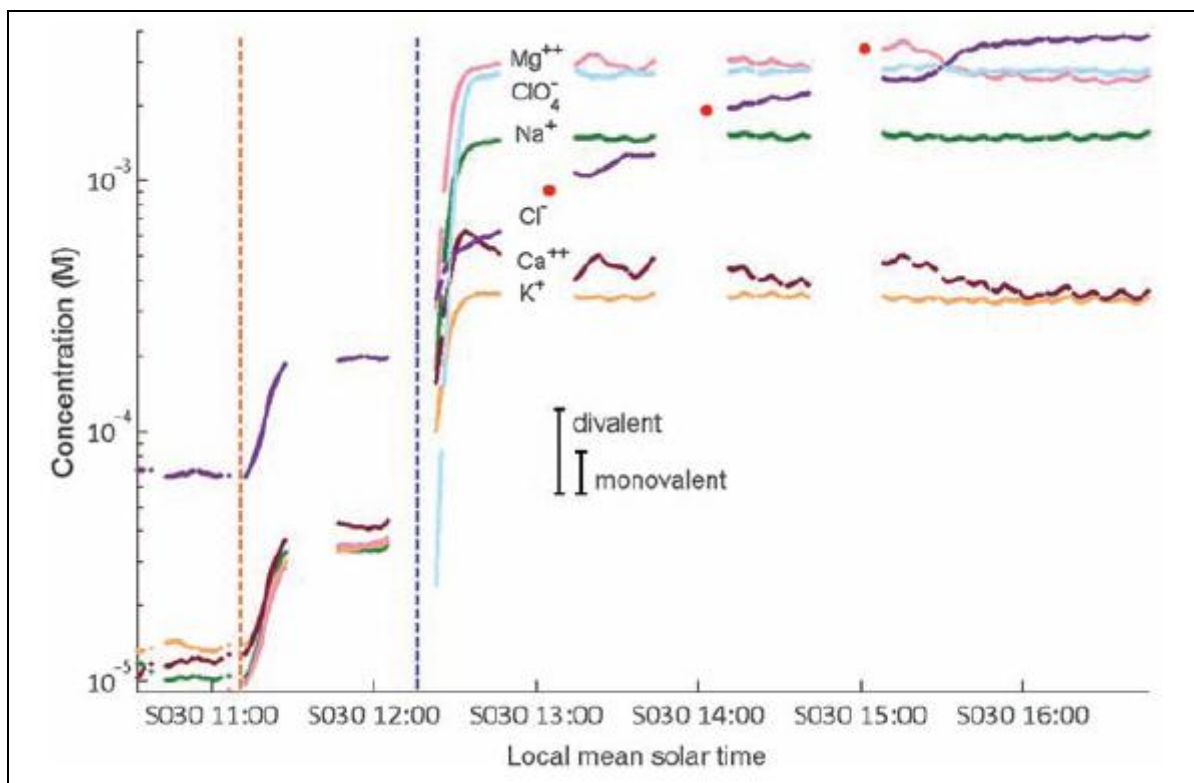


30

1 **Figure 3.** Plot of Mass 44 (CO_2) count rate and temperature versus run time acquired by TEGA from a
2 subsurface sample. The numbers 1, 2 and 3 indicate the different peaks. The first peak is atmospheric
3 CO_2 that diffuses into the oven and plumbing overnight; the second may be due to carbonates with a
4 low decomposition temperature (e.g., FeCO_3 or MgCO_3), adsorbed CO_2 contained in a zeolite type
5 phase, or organic molecules that are converted to CO_2 by oxidants in the soil. The high temperature
6 peak is due to decomposition of CaCO_3 . From Boynton *et al.* (2009).
7

8 The TEGA instrument confirmed the presence of carbonates at the surface of
9 Mars and measured a calcium carbonate concentration between 3 to 5 %wt in the
10 martian polar regolith. Moreover, Boynton *et al.* (2009) mentioned the possible
11 identification of organic matter at the surface of Mars (among other possibilities).
12 However the most surprising result provided by the Phoenix mission is the formal
13 identification of an oxidant in the martian regolith by the MECA instrument.
14

15 The MECA instrument was designed to study the wet chemistry of the soil; it
16 contains sub-instruments including the WCL (Wet Chemistry Lab). The WCL
17 consisted of four single-use cells. The WCL analysis involved three steps: 1/ addition
18 of 25 mL of calibrant ions; 2/ addition of soluble salts (calibration); 3/ addition of 1
19 cm^3 of soil. The concentration of different ions was then monitored by ion-selective
20 electrodes (Figure 4).
21



22 **Figure 4.** Sensor response for the analysis of a 1-cc sample (Rosy Red on sol 30). The X axis
23 represents the local time and the Y axis represents the ion concentrations in mol/L (M). The vertical
24 dotted lines separate the three steps of the experiment. Red circles are chloride measurements using
25 chronopotentiometry. The small error bar is typical for monovalent ions and the larger error bar is for
26 divalent ions. The slow increase in Cl^- concentration is attributed to a source within the WCL
27 assembly, not the martian soil. From Hecht *et al.* (2009).
28
29

30 The most surprising discovery of the MECA instrument was the detection of
31 perchlorate (ClO_4^-), a strong oxidising agent, as point out in Figure 4. The average
32 perchlorate concentration measured on three samples is $2.4 (\pm 0.5)$ mM which would

1 correspond to 0.4 to 0.6 %wt of the soil samples.

2
3 Although the Viking and Phoenix Mars surface exploration missions did not
4 allow the strict identification of organic matter at the surface of Mars, they did point
5 out the presence of several oxidants in the regolith. The Phoenix mission showed the
6 presence of perchlorates in the martian soil while the Viking mission suggested the
7 presence of reactive species such as “oxides”, iron bearing species and hydrogen
8 peroxide (H₂O₂).

10 11 **2- "Oxides"**

12
13 We include in the “Oxides” family all oxygen bearing active species such as
14 metal peroxides, metal superoxides or metal oxides which could be ionic solids. This
15 notion also includes the superoxide radical ion O₂⁻ (also in the form of its conjugated
16 acid, the perhydroxy radical HO₂). The oxidation state of oxygen in these compounds
17 is -II in oxides (e.g. MnO₂), -I for the peroxides (e.g. ZnO₂) and finally -1/2 for the
18 superoxides (e.g. KO₂).

19 20 **2.1- How “oxides” could be formed at the surface of Mars**

21
22 The possible formation of “oxides” in the martian environment is discussed in
23 this section.

24 25 *2.1.a- Metal peroxides, metal superoxides or metal oxides*

26
27 The red appearance of Mars is due to the presence of high concentrations of
28 iron oxides (figure 5). Several other metals (such as Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Mn, Zn,
29 Cr and Ti) have been detected on Mars and could potentially form metal oxides
30 (Baird *et al.*, 1976, Bell III *et al.*, 2000, Ming *et al.*, 2008, Schmidt *et al.*, 2009). The
31 presence of metal peroxides or metal superoxides has been suggested since the
32 Viking mission to explain the martian soil high reactivity in the presence of liquid
33 water and organic matter (Klein, 1978, Oyama and Berdahl, 1977).



35
36 **Figure 5.** Image taken by the Mars Pathfinder mission. (Credits NASA/JPL)

1 Metal peroxides like ZnO₂ (zinc peroxide), metal superoxides like KO₂
 2 (potassium superoxide) and metal dioxides like β-MnO₂ (pyrolusite) have been
 3 suggested to be present on Mars and responsible for the Viking biological experiment
 4 results (Blackburn *et al.*, 1979, Ponnampereuma *et al.*, 1977). Potassium has been
 5 detected at the surface of Mars from Viking missions and since confirmed (Baird *et*
 6 *al.*, 1976, Ming *et al.*, 2008). More recently, the concentration of zinc at the surface of
 7 Mars has been measured at hundreds mg kg⁻¹ by the Mars Exploration Rover
 8 missions (Ming *et al.*, 2008). Manganese is one of the less abundant metals detected
 9 at the surface of Mars (Brückner *et al.*, 1999, Evans *et al.*, 2008, Ming *et al.*, 2008).

10 Metal peroxides and metal superoxides can be formed by the reaction
 11 between superoxide radical ions and metal transition ions or by the reaction of metal
 12 transition ions and oxygen molecules (Georgiou *et al.*, 2007, Kruk, 1997).



16 This reaction involves a superoxide radical ion and is proposed as a martian
 17 oxidant that could be formed on martian regolith.

18 *2.1.b - Superoxide radical ions*

20
 21 As we see above, superoxide radical ions could be formed from metal
 22 peroxide or metal superoxide complexes. Moreover, the direct formation of
 23 superoxide radical ions at the surface of Mars has been suggested recently (Yen *et*
 24 *al.*, 2000, Zent *et al.*, 2008). The formation of superoxide ions on different surfaces
 25 has been studied.

26 The superoxide radical ion is a very reactive species often used in
 27 heterogeneous catalytic oxidation (gas–solid and liquid–solid interfaces) (Anpo *et al.*,
 28 1999). Among techniques employed to form superoxide ions, photoinduced electron
 29 transfer and interaction with H₂O₂ seem to be the most relevant to martian surface
 30 environmental conditions.

31 Photoinduced electron transfer consists in irradiating a surface in the presence
 32 of molecular oxygen (the martian atmosphere contains 0.13% dioxygen molecules).
 33 The irradiation of a semiconductor leads to the formation of an electron-hole pair (e⁻,
 34 h⁺) on the semiconductor surface. Most often the (e⁻, h⁺) recombines almost instantly,
 35 but a small percentage of electrons diffuse to the surface and reduce oxygen
 36 molecules adsorbed at the surface. The holes could oxidise water to form hydroxyl
 37 radicals (Zent *et al.*, 2008). These reactions can be expressed as:



44
 45 On Earth, the most often used semiconductor to form superoxide ions is the
 46 metal oxide TiO₂ (Anpo *et al.*, 1999, Attwood *et al.*, 2003, Konaka *et al.*, 1999, Zent *et*
 47 *al.*, 2008). Titanium has been identified at the surface of Mars at an oxide weight
 48 percent of about 1% by the Viking landers, Mars Pathfinder and the MERs (Baird *et*
 49 *al.*, 1976, Ming *et al.*, 2008, Rieder *et al.*, 1997), and was earlier proposed to be

1 responsible for the photocatalytic oxidation of organics on Mars (Chun *et al.*, 1978).
2 The ability to form superoxide radical ions is highly dependent on the surface
3 dehydration state. The more the TiO₂ is dehydrated, the more the temperature of the
4 heat treatment is high and the more superoxide radical ions can be formed. On fully
5 hydrated TiO₂, O₂⁻ is formed but disappears as soon as the irradiation stops (Zent *et al.*,
6 2008). Gonzalez-Elipse *et al.* (1979) found similar results but they did not monitor
7 the EPR spectra during irradiation. They did not measure the O₂⁻ signature after the
8 irradiation of hydrated TiO₂, but they detected stable superoxide radical ions after the
9 irradiation of a TiO₂ sample previously heated above 300°C (partially dehydroxylated)
10 (Gonzalez-Elipse *et al.*, 1979).

11
12 The titanium detected on Mars should not be present only in TiO₂ but also in
13 mineral structures. The titanium of interest is the Ti⁴⁺ centre expected to have the
14 same reactivity in other matrices as TiO₂. Because of the hydration state of the
15 martian regolith (water content in martian regolith higher than the Ti content), the
16 superoxide radical ions formed at the TiO₂ surface should not be stable on Mars
17 without UV radiation (night and GEx and LR experiments). The same study has been
18 conducted with plagioclase feldspar, a widespread mineral at the surface of Mars
19 (Bandfield *et al.*, 2000).

20 Exposing labradorite (plagioclase feldspar) to Mars-like environmental
21 conditions (UV radiation from a low pressure Hg lamp (peak flux at 254 nm, flux of 1
22 mW/cm²) and a simulated martian atmosphere in the presence of various
23 concentrations of dioxygen and low concentrations of water vapour) for 20 hours has
24 been shown to lead to the formation of superoxide ions on feldspar grains via EPR
25 (Electron Paramagnetic Resonance) (Yen *et al.*, 2000). It was estimated that the
26 majority of the superoxides were formed during the first hour with 1/3 of the
27 superoxide radical ions formed during the first 30 minutes. The superoxide ion
28 formed on labradorite seems to be thermally stable. In fact the EPR signal of
29 superoxide ions survived until 200°C and a stable EPR signature was observed after
30 one week at room temperature (Yen *et al.*, 2000). As a more intense signal of
31 superoxide radical ions was observed when the irradiation was run with higher
32 concentration of oxygen, these authors proposed that UV radiation mobilised
33 electrons that were captured by dioxygen trapped in the mineral. This study could
34 show that stable superoxide ions can be easily formed at the surface of Mars.
35 However the sample pre-treatment is not clear: the samples were dried in a vacuum
36 in order to minimise adsorbed water but could not fully dehydrate the silicates. The
37 full dehydration of silicates requires heat treatment at a temperature above 350°C
38 (Hurowitz *et al.*, 2004) and no such pre-treatment is mentioned in Yen's work.

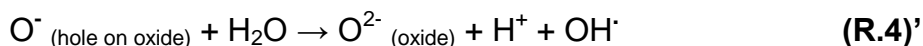
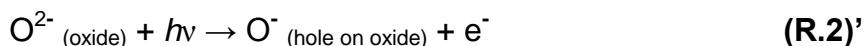
39 Zent *et al.* (2008) attempted to reproduce the experiment of Yen *et al.* (2000)
40 using albite, another plagioclase feldspar. Zent *et al.* (2008) followed a protocol that
41 was similar to the one used by Yen *et al.* (2000) except that they exposed their
42 samples only to O₂ or a vacuum during 30 minutes of UV irradiation with no water
43 vapour and the same UV lamp (peak flux at 254 nm, flux equal to 0.3 mW/cm²). They
44 tested the production of superoxide radical ions on hydrated or dehydrated albite
45 (dehydrated samples were heated to 450°C). They were able to produce superoxide
46 ions on hydrated albite (in similar concentrations with or without oxygen molecules
47 during the irradiation), not on dehydrated albite, contrary to the case of TiO₂.
48 However, the superoxide ions produced on hydrated albite was significantly less
49 stable than that of Yen's superoxide ions (Zent *et al.*, 2008); indeed the quantity of

1 superoxide radical ions rapidly decreased at room temperature (in 1 or 2 minutes).

2 Zent *et al.* (2008) explained that the mineral's electron donation capacity is
3 linked to its semiconduction or insulation properties. A semiconductor can give up an
4 electron if it is excited by a photon of energy greater than or equal to its bandgap. On
5 Mars, the UV radiation flux allows the donation of electrons of semiconductors such
6 as some transition metals (Ti, Mn and Fe) present on Mars surface. They could then
7 reduce adsorbed O₂ into O₂⁻. However, silicates like labradorite and albite are
8 insulators and cannot give up an electron to form superoxide ions.

9 Nevertheless, crystals always contain defects such as substitutions and lattice
10 offsets that change the local electronic structure (relaxation when gases are
11 adsorbed on crystals as well as relaxation and reconstruction phenomena near the
12 surface). The presence of these defects alters the electronic structure and allows the
13 donation of electron at a local scale. Thus, superoxide ions can be formed on the
14 surface of a feldspar grain by photoinduced electron transfer (Yen *et al.*, 2007, Zent
15 *et al.*, 2008).

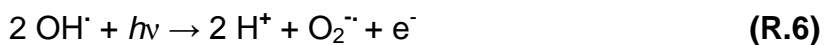
16 On the basis of their results on albite, Zent *et al.* (2008) propose a chemical
17 mechanism for the formation of unstable O₂⁻ on minerals. As opposed to Yen, they
18 assume that the production of superoxide ions requires the presence of water and
19 not the presence of oxygen molecules. In fact superoxide ions were formed only on
20 hydrated albite and the addition of oxygen molecules had no effect on superoxide
21 radical ion production in their experiments. The UV radiation led to the formation of a
22 hole (h⁺: O⁻), on the oxide or minerals, which captured an electron of a water
23 molecule. This reaction produced a hydroxyl radical.



26
27 The net reaction is:



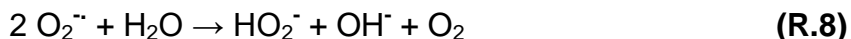
29
30 The hydroxyl radicals interact with UV radiation to form superoxide radical
31 ions. The net production of O₂⁻ is:



33
34 The loss of superoxide radical ions is the result of the reaction with water (Yen
35 *et al.*, 2000, Zent *et al.*, 2008). With an acidic pH the reaction should be:



37
38 However, when reproducing the data of the GEx experiment in the laboratory,
39 the pH of the martian soil was found to be basic (Quinn and Orenberg, 1993).
40 Moreover, the pH of the martian polar soil was measured by the WCL experiment
41 included in MECA on board the Phoenix probe. The pH of the soil was dominated by
42 the presence of carbonates, in fact the pH was equal to 7.5 ± 0.5 even after acid
43 injection in the soil solution (Boynton *et al.*, 2009). Yen *et al.* (2000) proposed a
44 mechanism which takes place under neutral conditions
45
46
47
48
49



Then, the net superoxide ion scheme proposed by Zent *et al.* (2008) is:

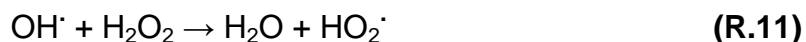


To summarize, Zent *et al.* (2008) proposed that superoxide radical ions could be formed on the matrix surface in the presence of UV radiation and water. The loss of superoxide radical ions should be the result of its reaction with water which could explain the short lifetime of superoxide ions without UV irradiation. Zent *et al.* (2008) assumed that these reactions were not exhaustive but that this mechanism demonstrated that short-life oxidants may be formed in the regolith. This type of mechanism can explain the non-thermally stable superoxide radical ion formed on albite but it cannot explain the results obtained by Yen *et al.* (2000) and the PR and GEx Viking experiment results.

Quinn and Zent (1999) investigated the possibility that H_2O_2 chemisorbed on TiO_2 could be responsible for LR experiment results. They found a response similar to that of the Viking results. Initially, they explained their results by nutrient oxidation by chemisorbed H_2O_2 which is more stable than free H_2O_2 (Quinn and Zent, 1999). A few years later, Zent *et al.* (2008) examined leftover samples of H_2O_2 chemisorbed on TiO_2 using EPR. In their paper, Quinn and Zent (1999) described the preparation of two types of samples for GEx or LR simulation. The samples they re-examined had not been dehydrated and had been stored for 6 years at room temperature. The samples showed a strong signal of stable superoxide radical ions. Anpo *et al.* (1999) mentioned the rapid formation of $\text{O}_2^{\cdot -}$ on oxide or zeolite⁹ dried at 350K after contact with liquid H_2O_2 . Several metal oxides can catalyse the hydrogen peroxide degradation. These reactions involve radical intermediates, such as superoxide anions, which can be stabilized at the surface under certain conditions (Anpo *et al.*, 1999, Zent *et al.*, 2008). The suggested chemical reactions may involve the presence of a hydroxyl radical formed from hydrogen peroxide.



The reaction **R.10** is not favourable and requires the contribution of an energy source. Anpo *et al.* (1999) reported the decomposition of H_2O_2 into oxygen molecules in the presence of metal oxides but the appearance of superoxide anions requires heating of the sample, after the addition of the hydrogen peroxide solution, to various temperatures depending on the metal oxide. The hydroxyl radical is very reactive and can react with hydrogen peroxide to form a hydroperoxyl radical according the following reaction (Anpo *et al.*, 1999, Kwan and Voelker, 2002, Pignatello *et al.*, 1999, Zent *et al.*, 2008).



The perhydroxy radical (HO_2^{\cdot}), the conjugated acid of $\text{O}_2^{\cdot -}$, could be converted into superoxide ions in the presence of a metal oxide or water. The pKa of this couple is equal to 4.88, indicating that the major form in Mars soil is the basic form.



Anpo *et al.* (1999) reported the stability of this type of superoxide radical ion formed in zeolites up to 770K. This type of superoxide ion can be formed in the entire crystal and is more stable than superoxide ions adsorbed on the surface of a crystal by electron transfer (Anpo *et al.*, 1999).

This pathway of stable superoxide ion formation seems to require heating of the matrix. Zent *et al.* (2008) do not report such a treatment; however superoxide radical ions were formed. The heat treatment probably leads to the increase of the kinetics of superoxide ion formation, but at room temperature the reaction could probably take place. In fact Zent *et al.* (2008) examined the sample six years after the addition of the hydrogen peroxide to the samples, which could be sufficient for the occurrence of the reaction. Moreover if the limiting reaction is the **R.10** reaction, UV radiation can accelerate it. Therefore this formation pathway is particularly well adapted to the martian environment because it requires only the presence of a metal oxide, hydrogen peroxide (detected at the surface of Mars) and probably UV radiation in order to accelerate the reactions.

Different pathways for the production of superoxide radical ions at the martian surface have been investigated. The same experiment involving UV radiation has been repeated on two different feldspars and has led to the formation of superoxide anions with different stabilities (Yen *et al.*, 2000, Zent *et al.*, 2008). The discrepancy between these results is not well understood, but one lead is an eventual heat pre-treatment of labradorite not mentioned by Yen *et al.* (2000). Another explanation could be related to the absence of water vapour during the UV irradiation in the experiment of Zent *et al.* (2008). In their article they mentioned the possible formation of stable $\text{O}_2^{\cdot-}$ by interaction between H_2O_2 and metal oxide. During the experiment of Yen *et al.* (2000), the atmosphere in the reactor contained a low concentration of water which can form OH^\cdot and H_2O_2 by photolysis. The formation of gaseous H_2O_2 requires the presence of oxygen molecules (Atreya and Gu, 1994), which supports the hypothesis of the formation of H_2O_2 during Yen's experiment. Then H_2O_2 could be adsorbed on the labradorite surface and could have led to the production of stable superoxide ions during the experiment of Yen *et al.* (2000). During the experiment of Zent *et al.* (2008), no water vapour was present in the reactor and superoxide radicals were not thermally stable.

Therefore superoxide radical ions could be formed at the surface of Mars by two different pathways. First the photoinduced electron transfer pathway which requires the presence of a semiconductor or minerals with defects (which is always the case) and UV radiation. This pathway is then extremely well adapted to the martian surface and could lead to the formation of unstable superoxide ions. Secondly, the superoxide anions formed from H_2O_2 seem to be more stable. Moreover, hydrogen peroxide is expected to diffuse deeply into the regolith and then lead to formation of very reactive species in the subsurface.

2.2- Oxidising potential of "oxides"

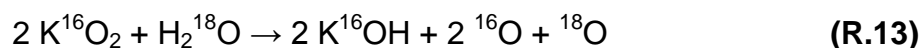
The reactivity of "oxides" with water or organics has been studied extensively. In this section, we will summarise the different experiments and associated results.

2.2.a- Metal peroxides, superoxides or oxides

The reactivity of “oxides” was studied before the launching of the Viking missions. At cold temperatures, upon direct contact with water vapour, metal superoxides could spontaneously decompose into oxygen molecules and metal peroxide hydrates (Oyama and Berdahl, 1977). This release of oxygen molecules is relevant to the Viking GEx experiment results.

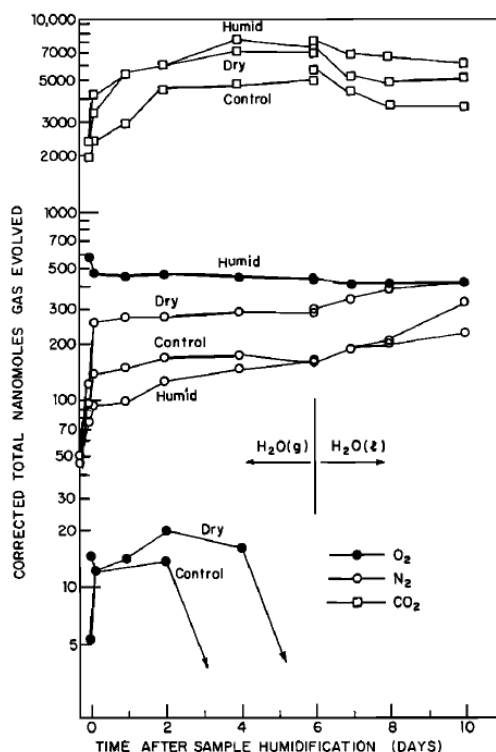
Since the Viking missions, studies have been conducted with metal peroxides and superoxides in order to attempt reproduction of *in situ* Viking measurements. Ponnampereuma *et al.* (1977) studied the behaviour of KO_2 and ZnO_2 under Viking experimental conditions and Blackburn *et al.* (1979) studied UV-irradiated MnO_2 .

Ponnampereuma *et al.* (1977) put KO_2 or ZnO_2 into a reactor and created a vacuum of 10^{-1} torr in order to minimise contamination. Labelled water (H_2^{18}O) was then injected in samples in order to simulate the GEx experiment. Gases released were analysed by mass spectrometry. They detected $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ formed by the oxidation of water, particularly in the presence of the superoxide KO_2 (Ponnampereuma *et al.*, 1977). A mechanism was proposed to explain this release:



Ponnampereuma *et al.* (1977) also tested the reactivity of organics with KO_2 and other metal peroxides or superoxides as well as hydrogen peroxide. They placed oxidants with labelled formate at pH 7 in a reactor and the $^{13}\text{CO}_2$ released was monitored by mass spectrometry in order to simulate the LR experiment. Unlike experiments made with H_2O_2 , no $^{13}\text{CO}_2$ was detected during experiments in the presence of metal peroxides or superoxides. A measurement of pH indicated highly alkaline conditions (pH higher than 12). They therefore suspected storage of $^{13}\text{CO}_2$ in the form of carbonates. When a small volume of acid was added, $^{13}\text{CO}_2$ was immediately released (Ponnampereuma *et al.*, 1977), confirming storage of $^{13}\text{CO}_2$ in carbonates. This experiment suggests that metal superoxides or peroxides could degrade organics into CO_2 .

Blackburn *et al.* (1979) also studied the oxidation of water into oxygen molecules by pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$). First they prepared two types of samples: ‘dry’ or ‘humid’ as in the GEx experiment. Dry samples were equilibrated with a Mars-like atmosphere after heating at 430 K. Humid samples were subjected to the same treatment but were then equilibrated with a Mars-like atmosphere in the presence of water (1.6 torr) vapour for 1 hour. Then, many samples were irradiated in the presence of a Mars-like atmosphere. Thus the reactivity of three types of samples was studied: dry irradiated samples, humid irradiated samples and dry non-irradiated samples. Samples were exposed to water vapour for six days, then to liquid water in order to reproduce the humid and wet mode of the GEx experiment. Headspace gases (O_2 , N_2 and CO_2) were analysed by gas chromatography. The three molecules were detected in each experiment. The release of the three molecules was interpreted as the release of the molecules initially adsorbed on the pyrolusite surface and displaced by water molecules except for the oxygen released during the experiment conducted on the humid irradiated MnO_2 sample (figure 6).

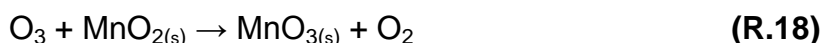
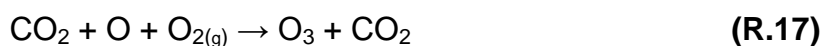


1
2 **Figure 6.** Gases released during the simulation of the GEx experiment. The X axis represents the time
3 after the addition of water in the reactor. The Y axis represents the corrected quantity of gases
4 released. From Blackburn *et al.* (1979).

5
6 The results obtained during this experiment were similar to those of the GEx
7 experiment. They are interpreted as reflecting the necessary presence of water to
8 produce a strong oxidant layer on MnO₂. The irradiation of humid samples should
9 lead to the formation of the oxidant responsible for the oxidation of water. This
10 oxidant must contain Mn with a higher oxidation state than IV. Therefore a possible
11 mechanism to produce these reactive species is

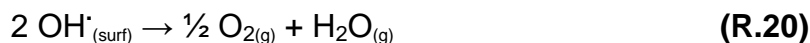
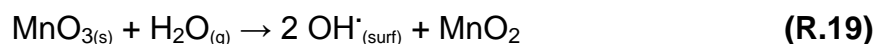


14
15 OH radicals produced by photodissociation of water should be trapped by
16 Mn(IV). Mn(V) could then easily oxidise water into dioxygen. A few years later,
17 Blackburn (1984) suggested that the produced reactive species irradiating humid
18 MnO₂ were Mn(VI). He proposed the photoinduced oxidation of MnO₂ and a water-
19 vapour-catalysed reduction of surface MnO₃ to MnO₂ as a mechanism, which is
20 presented below:



27
28 This mechanism for the formation of active Mn (VI) (MnO₃) species involves
29 UV radiation and CO₂. Photolysis of CO₂ occurs for wavelengths below 227 nm,
30 which is relevant to the martian environment since models have estimated the
31 wavelength range reaching the surface to be greater than or equal to 190 nm

1 (Cockell *et al.*, 2000, Patel *et al.*, 2002). The produced Mn(VI), MnO₃, may then form
2 dioxygen molecules via a catalytic cycle involving water vapour:



7
8 They therefore suggested that the results of the Viking GEx experiment could
9 be explained by surface reactivity of manganese or other transition elements
10 (Blackburn, 1984, Blackburn *et al.*, 1979).

11 12 2.2.b- Superoxide radical ions

13
14 The reaction (R.8) is proposed as a sink for superoxide radical ions reacting
15 with water to form dioxygen molecules and other species susceptible to react with
16 organics. The release of dioxygen molecules in the presence of water appears to be
17 similar to that observed in the GEx experiment.

18
19 The ability of superoxide ions to oxidise organics was studied before the work
20 of Yen *et al.* (2000). It appears that alkanes, alkenes, aromatics and other
21 hydrocarbons are efficiently oxidized by superoxide ions adsorbed on surfaces
22 (Ranjit *et al.*, 1999). However these experiments were conducted under conditions
23 not relevant to the Mars surface environment. Superoxide radical ions have also
24 been suggested to degrade polychlorobiphenyls (PCB), which are toxic molecules
25 extremely resistant to degradation (Matsunaga *et al.*, 1991). The conditions of PCB
26 degradation are different from martian environmental conditions: the superoxide ions
27 were formed from the reaction of hydrogen peroxide and sodium metaperiodate
28 (NaIO₄) at high temperatures (60 to 75°C) and PCB degradation appeared in the
29 presence of a chain transfer agent (pyridine) and an organic solvent such as ethanol
30 and methanol.

31 32 2.3- Key points concerning the “oxide” family on Mars

33
34 It appears that members of the “oxide” family described throughout this section
35 could probably be present at the surface of Mars and that they can be strong
36 oxidants for water or organic matter.

37 The production of “oxides” on Mars surface seems to be highly probable. The
38 metal oxides, peroxides or superoxides could be formed from metals detected in the
39 martian regolith. Two pathways for the formation of superoxide radical ions could be
40 relevant to the martian environment: photoinduced electron transfer which seems to
41 give unstable superoxide ions on minerals and the interaction of H₂O₂ with soil which
42 seems to form stable superoxide radical ions.

43 Superoxide radical ions formed by photoinduced electron transfer may be
44 restricted to the martian surface due to their strong reactivity and the requirement of
45 UV radiation. However superoxide radical ions formed from hydrogen peroxide may
46 be present deeply in the regolith, down to the depth of hydrogen peroxide diffusion.

47 “Superoxides” are reactive species that may be responsible for the
48 degradation of water or organics. The metal peroxides and metal superoxides could
49 oxidize water into oxygen molecules and organics into CO₂. The superoxide radical

1 ion reacts with water to produce oxygen molecules and reactive oxygen species. The
2 reactivity of superoxide radical ions with organics has not been tested under martian
3 environmental conditions but its oxidising capacity suggests that it could degrade
4 organic matter on Mars. However the interpretation of Viking biological experiment
5 results as proof of the presence of superoxide anions on Mars surface is still
6 controversial (Hurowitz *et al.*, 2004, Zent *et al.*, 2008).

9 3- Iron bearing species

12 3.1- How iron bearing species could be formed at the surface of Mars

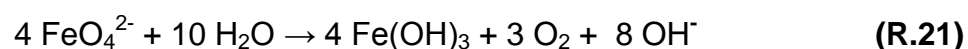
14 Iron oxides have been proposed to explain the red colour of the surface of
15 Mars ever since the planet was first observed (Chevrier and Mathé, 2007). Only two
16 iron oxides, hematite and goethite, have been clearly identified at the surface of Mars
17 and in martian meteorites (Morris *et al.*, 2000). These iron oxides have not been
18 proposed to explain the Viking biological experiments results. However the hematite
19 (*i.e.* the most abundant iron oxide at the surface of Mars) could oxidize organics, but
20 with an intensity 10 times smaller than what would be needed to explain Viking
21 observations (Oyama and Berdahl, 1979). In this section, we will focus on potential
22 oxidants capable of explaining Viking biological experiment results.

24 3.1.a- Fe_2O_3

26 Missions devoted to Mars exploration confirmed the idea that the regolith
27 contains about 20%wt of Fe^{3+} (Bell III *et al.*, 2000, Foley *et al.*, 2003, Rieder *et al.*,
28 1997), mostly in the form of iron oxides or (oxy)hydroxides. In the current martian
29 environment, the only thermodynamically stable iron oxide at the surface of Mars is
30 Fe_2O_3 , in the form of hematite (α - Fe_2O_3) or maghemite (γ - Fe_2O_3) (Gooding, 1978).
31 Different forms of hematite have been detected at the surface of Mars during different
32 missions including the Mars Global Surveyor and Mars Exploration Rovers
33 (Christensen *et al.*, 2000, Christensen *et al.*, 2004b). The presence of maghemite at
34 the surface of Mars has been suggested since the Viking mission (Hargraves *et al.*,
35 1977). According to data from the Mars Pathfinder mission, maghemite could be
36 present at the surface of Mars (Bell III *et al.*, 2000, McSween *et al.*, 1999, Morris *et al.*
37 *et al.*, 2000), but no unambiguous identification has yet been obtained.

39 3.1.b- Ferrate (VI)

41 Other iron oxides such as ferrates (VI) -including the FeO_4^{2-} salt - have been
42 suggested to explain the soil reactivity (Tsapin *et al.*, 2000a, Tsapin *et al.*, 2000b).
43 Ferrate (VI) is unstable under most usual terrestrial conditions because of the
44 presence of a high quantity of water. Ferrate is reduced in the presence of water into
45 $Fe(OH)_3$, a Fe(III) hydroxide (Delaude and Laszlo, 1996).

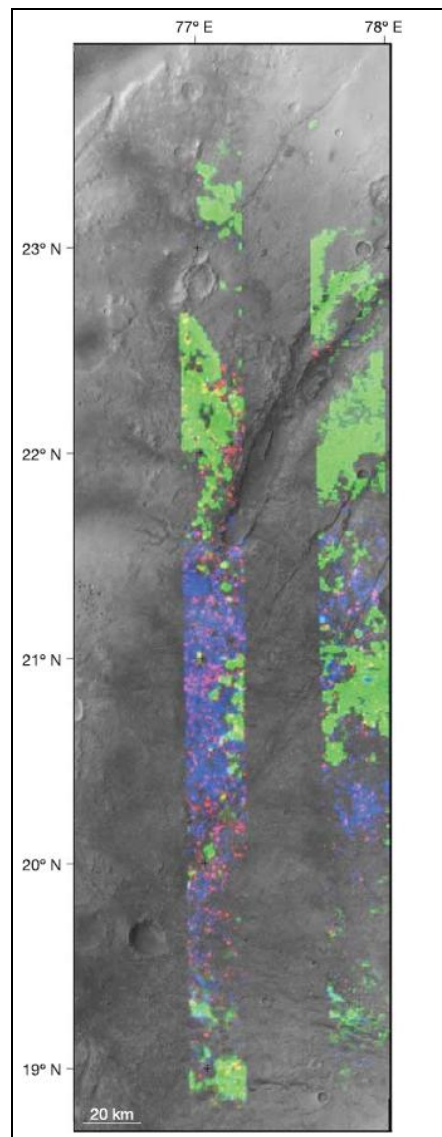


49 The water content of the martian soil has been estimated to be 2 – 15 wt%
50 (Milliken *et al.*, 2007). The presence of ferrates at the martian surface is therefore not

1 favoured but they could be a minority phase (Chevrier and Mathé, 2007).

3.1.c- Clays

5 The presence of clays on Mars has been suggested since the Viking mission
6 (Toulmin *et al.*, 1977), and their implication in the Viking biological experiment results
7 has been suggested. Clays were first detected at the surface of Mars by the Mars
8 Express OMEGA infrared spectrometer (Bibring *et al.*, 2005, Poulet *et al.*, 2005)
9 (figure 7). The clays seem to be widespread but limited to ancient terrains (Mustard
10 *et al.*, 2008). However, recently clays have been identified in large impact craters in
11 the northern plains of Mars (Carter *et al.*, 2010), suggesting that clays could be
12 widespread over the entire planet (hidden under the volcanic cover in the northern
13 plains).The most probable clays related to the ones detected by OMEGA are
14 nontronite (Fe-rich clays), montmorillonite (Al-rich clays) and saponite (Mg-rich clays)
15 (Chevrier and Mathé, 2007).



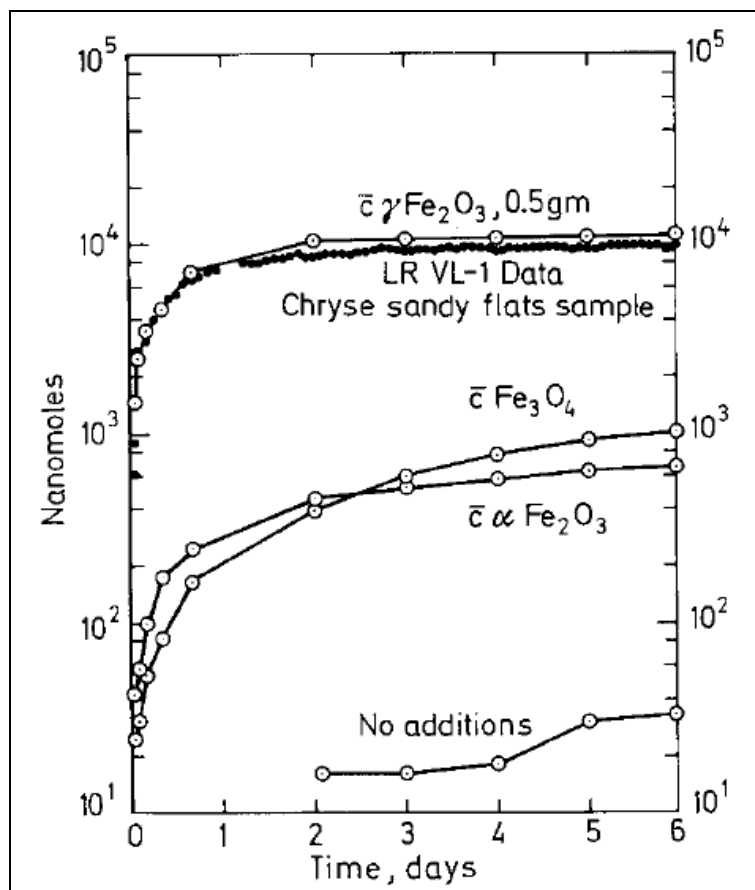
17 **Figure 7.** Distributions of minerals identified by OMEGA in the Nili Fossae region. Olivine-rich minerals
18 are mapped in green and hydrated minerals in purple. (Fe/Mg)-rich clays are identified by a 2.30-mm
19 feature in red (Poulet *et al.*, 2005).

1
2 The presence of iron oxides or smectite clays at the martian surface has since
3 been confirmed. Numerous studies focus on their reactivity with organic matter under
4 martian environmental conditions.

5 6 3.2- Oxidising potential of iron bearing species

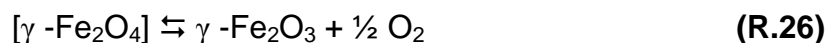
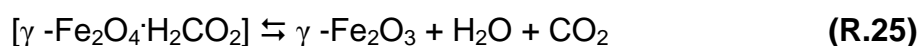
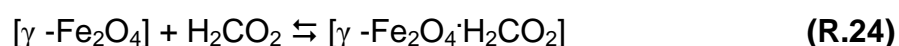
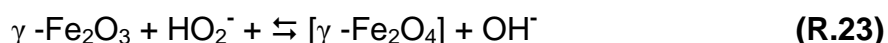
7 8 3.2.a- Fe_2O_3

9
10 Among iron oxides, the oxidising potential of maghemite ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) is the most
11 widely studied. It could directly oxidize organics (Oyama and Berdahl, 1977) and has
12 been suggested to catalyse the oxidation of organics by H_2O_2 (Oyama and Berdahl,
13 1977, Oyama and Berdahl, 1979, Oyama *et al.*, 1977). In the laboratory, Oyama and
14 Berdahl (1979) have duplicated the evolution of CO_2 concentrations measured during
15 the Labelled Release experiment on Mars, mixing formate, maghemite and hydrogen
16 peroxide. The same experiment was then carried out in the presence of the same mix
17 replacing maghemite by other iron oxides such as hematite or magnetite (Fe_3O_4).
18 The same type of response was observed with the three iron oxides but the intensity
19 of CO_2 release was around 10 times lower than what is observed in the presence of
20 maghemite and in the LR experiment (figure 8).
21



22
23 **Figure 8.** Total gas production released during laboratory
24 experiments simulating the Viking LR experiment. Samples were
25 made up of 0.5g of iron oxide and 1 mL of sodium formate (0.02
26 M). Just after time zero, 1 mL of H_2O_2 (0.01 M) was added to the
27 sample. From Oyama and Berdahl (1979).

1
 2 Oyama and Berdahl (1979) proposed a mechanism of degradation for
 3 organics containing a carboxyl group in the presence of maghemite and hydrogen
 4 peroxide. At an alkaline pH, hydrogen peroxide is in the form of HO₂⁻, with X, which is
 5 a Lewis base (pKa H₂O₂/HO₂⁻ equal to 11.65). HO₂⁻ could “activate” maghemite
 6 forming the intermediate species γ-Fe₂O₄. The intermediate species could form a
 7 complex with the organic molecules (**R.24**) (in the illustration mechanism below:
 8 formic acid) or decompose into maghemite and oxygen molecules (**R.26**). The
 9 complex iron-organic compound would not be stable and would decompose rapidly
 10 into maghemite and CO₂ and H₂O (**R.25**).



16
 17 For the pH conditions of the martian soil, the H₂O₂ form is favoured and HO₂⁻
 18 is therefore the minority form. The formation of the complex with organics could
 19 displace the equilibrium toward the formation of the basic form.

20
 21 Hubbard (1979) attempted to simulate the Pyrolytic Release experiment with
 22 pure hematite or pure maghemite. He equilibrated the soil samples in an atmosphere
 23 containing ¹²CO₂, ¹²CO and air or in certain cases NH₃. During this equilibration,
 24 samples were submitted to UV radiation (high pressure Xenon lamp with a filter in
 25 order to remove wavelengths below 220 nm) (Hubbard, 1979). Then samples were
 26 placed in a reactor similar to the one used in the PR experiment, exposed to ¹⁴CO₂
 27 and ¹⁴CO and submitted to UV radiation (high pressure Xenon lamp equipped with a
 28 filter as in the PR experiment). After incubation, the samples were heated, and
 29 gaseous products were then analysed by gas chromatography and the radioactivity
 30 of each chromatographic peak was counted. Different experiments were carried out,
 31 varying conditions of temperature, humidity, etc. Despite the active response
 32 produced by the samples of hematite and maghemite, the results were not
 33 conclusive. In fact, the active responses were not observed for the same
 34 experimental conditions as in the PR experiment (for example in Hubbard’s tests,
 35 increased moisture led to an increase of peak 2, which was the opposite of the Viking
 36 PR experiment results.

37 38 39 40 41 42 3.2.b- Ferrate (VI)

43
 44 Delaude and Laszlo (1996) studied the degradation of organics by ferrate in
 45 the presence of a heterogeneous catalyst. They used gas chromatography to study
 46 the evolution of alcohols, thiols and nitrogen derivatives in the presence of ferrate
 47 and montmorillonite, with *n*-pentane as an organic solvent. At room temperature, they
 48 observed the degradation of alcohols into aldehydes or ketones, the transformation
 49 of thiols into disulphide and the oxidation of nitrogen derivatives. The conditions of
 50 temperature, pressure, radiation and the nature of the solvent were not

1 representative of the martian surface environmental conditions. Montmorillonite has
2 been identified at the surface of Mars but it is highly dispersed and therefore does not
3 play the role of a catalyst on a planetary scale. However this experiment
4 demonstrated the reactivity of ferrate and its potential to degrade various organics.

5 A few years later the thermal stability and reactivity of ferrate (VI) were studied
6 in the martian context in an attempt to explain a part of the Viking GEx and LR
7 biological experiment results by its presence (Tsapin *et al.*, 2000a, Tsapin *et al.*,
8 2000b). The thermal decomposition of ferrate seems to be relevant to the presence
9 of Viking oxidant(s). In fact, Fe(VI) was stable at room temperature, started to
10 decompose at 50°C and totally disappeared at 300°C. The reactivity of ferrate versus
11 water and organics was tested at room temperature. The Viking biological experiment
12 results suggest the oxidation of water into oxygen molecules by an oxidant contained
13 in the soil. Tsapin *et al.* carried out two types of experiment, i.e. with ferrate in contact
14 with water vapour and with liquid water, in order to compare their results with those of
15 the GEx experiment. Oxygen molecule scavenging was observed during both these
16 experiments but was more intense in the presence of liquid water which is not what
17 was observed during the GEx experiment. This release of oxygen was not affected
18 by a heat pre-treatment of the soil sample at 170°C for 2 hours. More intense heating
19 at 185°C for 4 hours transformed ferrate into a compound that was unreactive with
20 water.

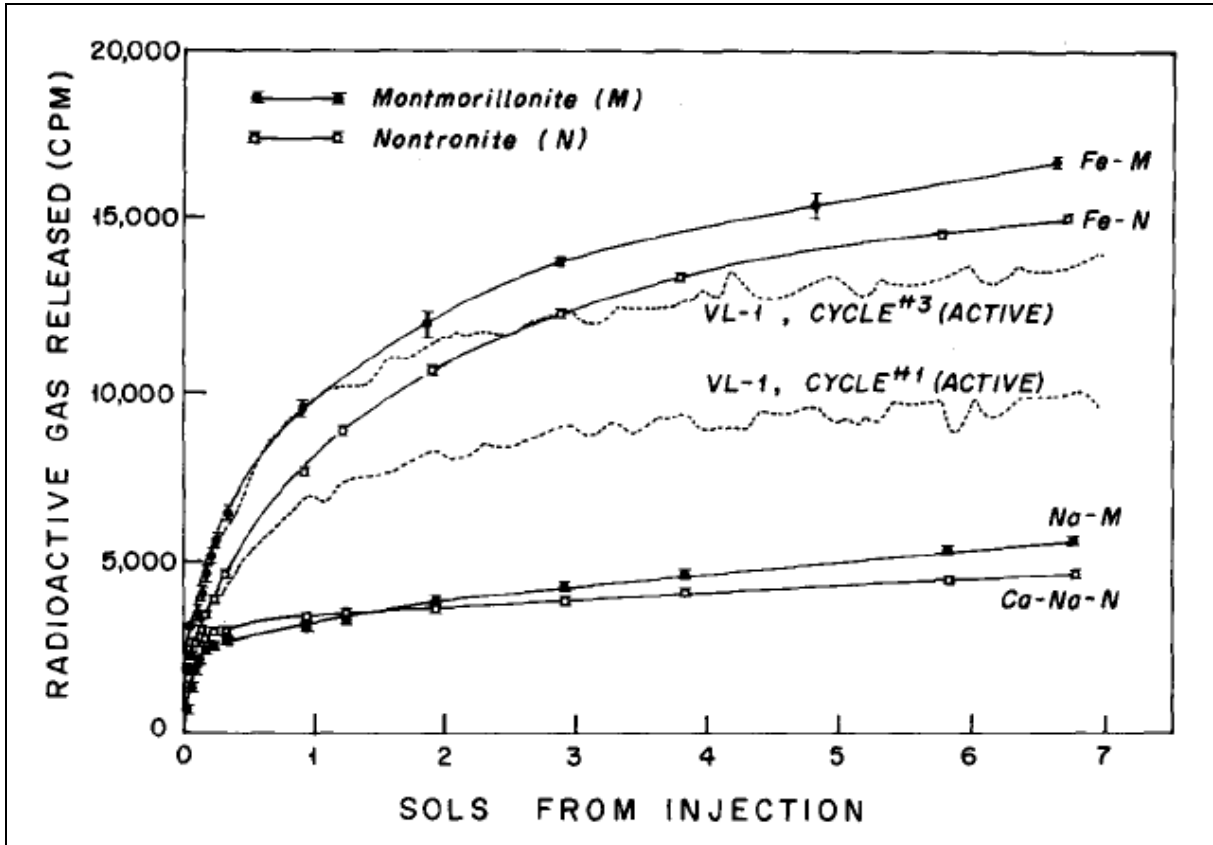
21 Tsapin *et al.* (2000a) reproduced the same experiment with different nutrient
22 solutions. The results showed the importance of ferrate pre-treatment. When the
23 ferrate was not subjected to a heat treatment, a release of CO₂ was observed. When
24 Fe(VI) was pre-heated at 145°C or 170°C, CO₂ was consumed. The ferrate is
25 capable of oxidising water and organic matter. The kinetics of such a reaction are
26 different from those of the Viking biological experiment results but could partly explain
27 them, although this has been contested (Levin, 2002).

28 29 3.2.c- Smectite clays

30
31 Smectite clays can contain adsorbed ions which could play the role of a
32 catalyst, like iron oxides. Moreover the high specific surface areas of smectite clays
33 suggest that they could easily play this role (Barrault *et al.*, 2000). Barrault *et al.*
34 (2000) studied the catalytic effect of clays on aqueous oxidation of phenol by H₂O₂.
35 They observed that this system was very efficient, not requiring a huge excess of
36 hydrogen peroxide (only 1.2 times the theoretical quantity).

37 The oxidising potential of nontronite and montmorillonite clays has been
38 studied (Banin and Margulies, 1983, Banin and Rishpon, 1979). The terrestrial crude
39 clay powders (montmorillonite or nontronite) contained principally Na and Ca ions.
40 Samples of crude clays or clays with selected adsorbed ions (H⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺,
41 Al³⁺, Fe³⁺ or Fe²⁺) were placed in a glass vial. Radioactive formate or LR medium
42 solution was injected in the samples. A fibreglass filter paper was used to trap
43 released gases counted by a scintillation counter. During the LR reproduction (with
44 LR medium), a rapid CO₂ release was observed for 2-3 days and then slowed down
45 with all the type of clays (figure 9). Furthermore, the reactivity of heated smectite
46 clays was smaller than unheated samples, similar to what was observed during the
47 Viking biological experiments. However the release of CO₂ obtained during Mars soil
48 analysis was well reproduced only in the presence of iron enriched montmorillonite
49 and nontronite. Crude smectite clays (Ca²⁺/Na⁺) were almost 50 times less efficient
50 than iron enriched clays for the decomposition of labelled formate. Due to the high

1 content of Fe(III) in the martian soil, we could expect the martian clays to be naturally
 2 more enriched in iron than terrestrial crude clays. The reactivity of an analogue of
 3 martian soil containing principally crude clays had been previously studied in order to
 4 simulate the LR experiment (Levin and Straat, 1977a). The responses were
 5 approximately 50% lower than in the Viking experiments.
 6



7 **Figure 9.** Radioactive gases released during the Viking LR experiment and simulation of the LR
 8 experiment in the presence of various clays and the LR medium. M stands for montmorillonite and N
 9 for nontronite. The clays were previously converted to different ionic forms with H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,
 10 Al^{3+} , Fe^{3+} or Fe^{2+} . From Banin and Rishpon (1979).
 11
 12

13 The work of Banin and Rishpon (1979) and Banin and Margulies (1983)
 14 demonstrated that the activity of smectite clays was similar to that of metal oxide
 15 catalysts such as iron oxides. The catalytic power of clays is 3 to 4 times higher than
 16 metal oxides because of their specific surface area. However H_2O_2 and Fe_2O_3 were
 17 added to Na montmorillonite and did not contribute to gas release in the presence of
 18 formate (Banin and Bishpon 1978).
 19

20 3.3- Key points concerning the iron bearing specie family on Mars

21
 22 Iron is one of the most widespread elements at the surface of Mars and it
 23 could explain a part of the chemical reactivity of the regolith. As we will see in this
 24 section, among the iron bearing species described here, only hematite and clays
 25 have been clearly detected and maghemite is strongly suspected to be present at the
 26 surface of Mars.
 27

28 "Iron oxides" could oxidise organic matter or catalyse its degradation by

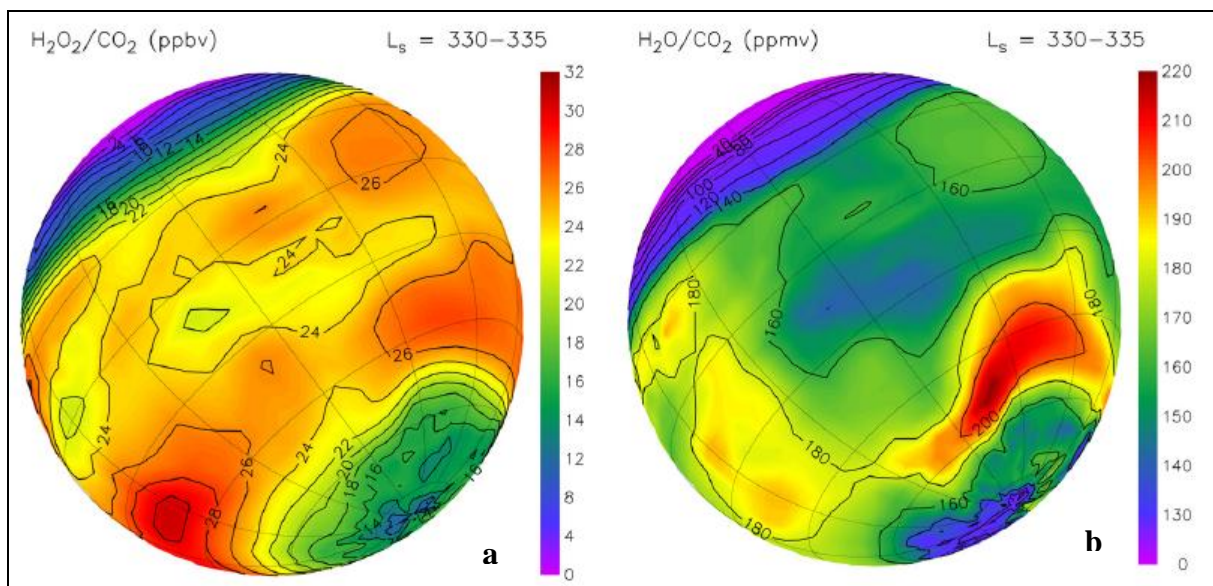
1 oxidising agents even deeply in the regolith (not requirement of UV radiation).
2 Several studies carried out to simulate the Viking biological experiment and their
3 results highlighted iron bearing species as essential to study in preparation of future
4 missions to Mars.

7 4- Hydrogen peroxide

10 4.1- How hydrogen peroxide could be formed at the surface of Mars

12 4.1.a- Hydrogen peroxide in the atmosphere

14 In addition to the possible presence of hydrogen peroxide in the martian soil
15 suggested by the Viking experiments, the production of H_2O_2 in the atmosphere was
16 suggested. Chemical atmospheric models initially evaluated the H_2O_2 concentration
17 in the low altitude atmosphere to be approximately between 10^9 and 10^{10} molecules
18 cm^{-3} (Kong and McElroy, 1977, Krasnopolsky and Parshev, 1979). More recent
19 chemical atmospheric models have indicate figures approximately between 10^6 and
20 10^{11} molecules cm^{-3} (i.e. 10 ppt to 100 ppb) depending on season and latitude
21 (Atreya and Gu, 1994, Encrenaz *et al.*, 2008, Krasnopolsky, 1993, Krasnopolsky,
22 2006, Moudeden, 2007, Nair *et al.*, 1994) (figure 10).



24 **Figure 10:** Modelled mean hydrogen peroxide (a) and water (b) volume mixing ratios between Ls 330
25 and 335. The H_2O_2 production efficiency is a function of the quantity of water vapour. From Encrenaz
26 *et al.* (2008).
27

28
29 In 2003, hydrogen peroxide was finally identified in the martian atmosphere
30 (Clancy *et al.*, 2004, Encrenaz *et al.*, 2004). Clancy *et al.* (2004) determined a global
31 average mixing ratio of 18 ± 0.4 ppbv in the atmosphere with an uncertainty of $\sim 10\%$,
32 consistent with model predictions. Encrenaz *et al.* (2004) deduced an average mixing
33 ratio of about 32 ppb with an uncertainty of $\sim 10\%$. The difference between these two
34 measurements probably resides in the different area studied. The value published by
35 Encrenaz *et al.* (2004) is an average of the concentration over the planet; they

1 observed a huge heterogeneity in the H₂O₂ atmospheric concentration. In fact they
2 detected the H₂O₂ maximum concentration near the sub-solar point. On the other
3 hand, Clancy *et al.* (2004) analysed the H₂O₂ concentration in a part of the Mars disk
4 that did not include the sub-solar point and therefore probably did not measure the
5 maximal H₂O₂ concentration. This could explain why Clancy *et al.* (2004) measured a
6 lower H₂O₂ concentration than Encrenaz *et al.* (2004). New observations of H₂O₂ in
7 the martian atmosphere were performed in 2005 and the concentrations observed
8 were lower than in 2003 (maximum 15 ppb) (Encrenaz *et al.*, 2008). The most
9 probable explanation is that these observations were made during different seasons,
10 as the amount of hydrogen peroxide is ultimately dependent on the abundance of
11 atmospheric water vapor which is highly variable seasonally.

12 In addition to H₂O₂ produced photochemically, H₂O₂ could be formed by
13 electrostatic fields generated in dust devils and storms (Atreya *et al.*, 2006, Delory *et al.*,
14 2006). A plasma model including relevant electrochemical reactions for hydrogen
15 peroxide formation was developed to simulate potential change in the atmosphere
16 during dust devils and storms. The model results suggest that the abundance of H₂O₂
17 could be up to 200 times greater than that with photochemical reactions alone
18 depending on the strength of electrostatic field.

19 The presence of atmospheric H₂O₂ has now been confirmed and it is entirely
20 possible that it could diffuse into the regolith, allowing oxidation of putative organic
21 matter. However, the amounts needed for complete removal of organics from the soil
22 by hydrogen peroxide is a factor of 100-1000 greater than that the diffused
23 atmospheric source could provide (Mancinelli, 1989).

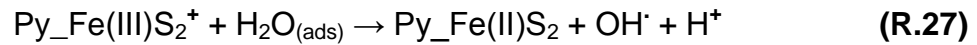
24 25 4.1.b- Hydrogen peroxide in the soil

26
27 Numerical modelling attempted to estimate the H₂O₂ diffusion depth in
28 subsurface with and without impact gardening. The results are very diverse due to
29 the high uncertainty in input data. The maximal penetration depth of H₂O₂ is in the
30 range of a few centimetres to a few hundred meters (Bullock *et al.*, 1994, Chyba *et al.*,
31 1989, Hartman and McKay, 1995, Hunten, 1979, Zent, 1998).

32 In addition to diffusion, H₂O₂ could also be formed by interaction between soil
33 and water (Davila *et al.*, 2008, Huguenin, 1982, Huguenin *et al.*, 1979, Hurowitz *et al.*,
34 2007). According to Mars Odyssey and Mars Express results, the martian soil
35 contains several percent of water depending on latitude and geography. This content
36 has been estimated between 2 and 5 wt % (Milliken *et al.*, 2007) or between 2 and 10
37 wt% (Feldman *et al.*, 2002, Feldman *et al.*, 2004) in both equatorial regions ($\pm 45^\circ$
38 latitude). Furthermore, the Phoenix mission in 2008 confirmed the presence of ice in
39 the martian polar regolith (Smith *et al.*, 2009).

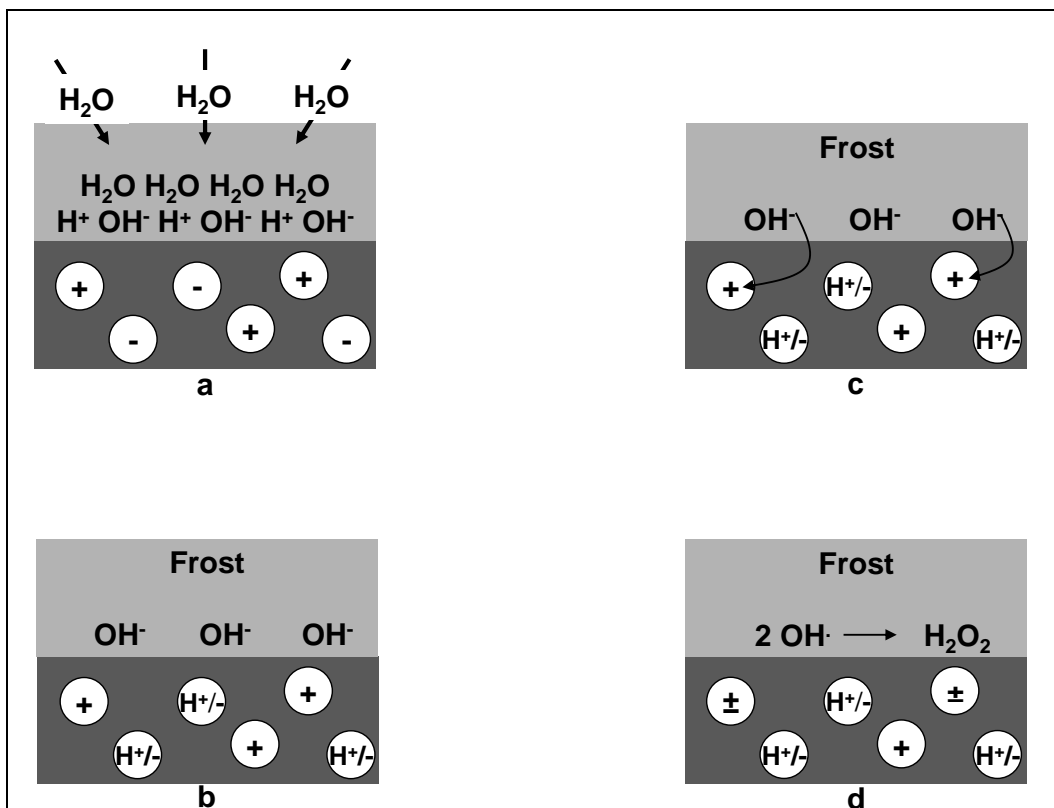
40 The production of hydrogen peroxide by interaction between soil and liquid
41 water has already been studied (Borda *et al.*, 2001, Borda *et al.*, 2003, Cohn *et al.*,
42 2004, Davila *et al.*, 2008, Hurowitz *et al.*, 2007). Hurowitz *et al.* (2007) focused on the
43 water immersion of a fine-grained powder of silicates, similar to the grains formed by
44 an impact or eolian erosion. They placed powdered samples of silicates in a sealed
45 reactor containing deionised water. They observed the production of H₂O₂ in the
46 solution after filtration of the sample. Davila *et al.* (2008) developed a geochemical
47 model to simulate the aqueous formation of oxidants on pyrite (Fe₂S), a mineral not
48 yet identified at the surface of Mars but the past presence of which has long been
49 suggested (Burns and Fisher, 1990, Chevrier *et al.*, 2006). The mechanism of H₂O₂
50 production is described below where Py_FeS₂⁺ represents reactive sites at the

1 surface of pyrite:



6
7 Ferric ions dissociate water and hydroxyl radicals could combine to form H_2O_2 .
8 Via reactions with dioxygen molecules, the surface sites of pyrite could be
9 reactivated. The results of the theoretical model reveal that concentrations of H_2O_2
10 should be higher on a cold planet where crustal aquifers are frozen and where only
11 thin films of liquid water are in contact with pyrite rather than on a warm planet.

12 A laboratory study of the reactivity of adsorbed H_2O_2 has been carried out with
13 water ice (Huguenin, 1982, Huguenin *et al.*, 1979). Olivine or pyroxene was exposed
14 to H_2O vapour at a cold temperature, allowing the formation of frost on the mineral's
15 surface. Then the sample was warmed and the gas headspace was analysed by gas
16 chromatography. A release of oxygen molecules was observed during the
17 experiment. These authors performed another experiment in which they added a
18 formate solution when the frost began to melt. A CO_2 release corresponding to 43%
19 of the formate injected was observed. They also measured an acidic pH on the
20 solution formed by the melt of frost. These results suggest the production of an acidic
21 oxidant. An attempt to identify this oxidant was unsuccessful, but the authors
22 suspected the formation of chemisorbed hydrogen peroxide on the surface of the
23 mineral. They proposed a mechanism of H_2O_2 formation on minerals in four steps
24 (figure 11).
25



26
27 **Figure 11:** The four steps of the mechanism proposed by Huguenin *et al.* (1979; 1982) for
28 chemisorbed H_2O_2 formation on mineral surfaces. The light gray represents the water and the dark
29 gray represents the soil. The circles represent charged crystal defects.

1
2 Step (a) (H₂O adsorption and dissociation) consists in the adsorption of water
3 on the mineral surface and the dissociation of water into H⁺ and OH⁻. Step (b) (proton
4 incorporation) consists in the diffusion of H⁺ into negatively charged defects in the
5 mineral. The resulting OH⁻ ions are restricted near the surface, leading to the
6 development of a high potential energy involving the migration of electrons into the
7 positive crystal defects. In step c (silicate reduction and OH⁻ formation), OH radicals
8 are formed on the mineral surface. Finally, step (d) (formation of chemisorbed H₂O₂)
9 involves the formation of H₂O₂ by the combination of two adjacent OH radicals.

10 The processes of H₂O₂ formation on minerals involves elements present at the
11 surface of Mars: solid water (widespread (Feldman *et al.*, 2002, Feldman *et al.*, 2004,
12 Milliken *et al.*, 2007)) or liquid water (temporarily present (Möhlmann, 2010)), silicates
13 (Bandfield *et al.*, 2004, Chevrier and Mathé, 2007) or pyrite (not detected at the
14 surface of Mars but suspected to be one of the iron sulphides involved in the
15 formation of the widespread sulphate rich regions on Mars (Zolotov and Shock,
16 2005)).

17
18 The presence of H₂O₂ in the atmosphere has been confirmed and its formation
19 in martian soil, or at least its diffusion into the regolith, is expected. Some studies
20 investigated organic degradation by H₂O₂.

21 22 **4.2- Oxidising potential of hydrogen peroxide**

23 24 *4.2.a- Hydrogen peroxide in the atmosphere*

25
26 We have recently studied the ability of gaseous hydrogen peroxide to react
27 with organics under martian conditions. We exposed two organic molecules of
28 astrobiological interest, diplopterol and glycine, to a gaseous flow containing 200 to
29 400 ppm of H₂O₂. Diplopterol is a very resistant molecule belonging to the hopanoïd
30 family. It is synthesised by several terrestrial bacteria. On Earth, it is considered to be
31 a biomarker. Diplopterol appears to be resistant to gaseous hydrogen peroxide
32 oxidation. However, the study of glycine reveals the limitations of our experimental
33 setup.

34 35 *4.2.b- Hydrogen peroxide in the soil*

36
37 The oxidising potential of liquid or solid H₂O₂ to degrade organics has been
38 tested by several experiments. Forming H₂O₂ and hydroxyl radicals by interaction
39 between pyrite and liquid water, Cohn *et al.* (2004) tested the evolution of RNA with
40 or without the presence of lipids. A rapid degradation of RNA was observed, slower in
41 the presence of lipids (Cohn *et al.*, 2004). The experimental environmental conditions
42 differed from those of the martian environment, but this laboratory experiment
43 indicated that complex organic molecules could be degraded by simple interaction
44 between minerals and water.

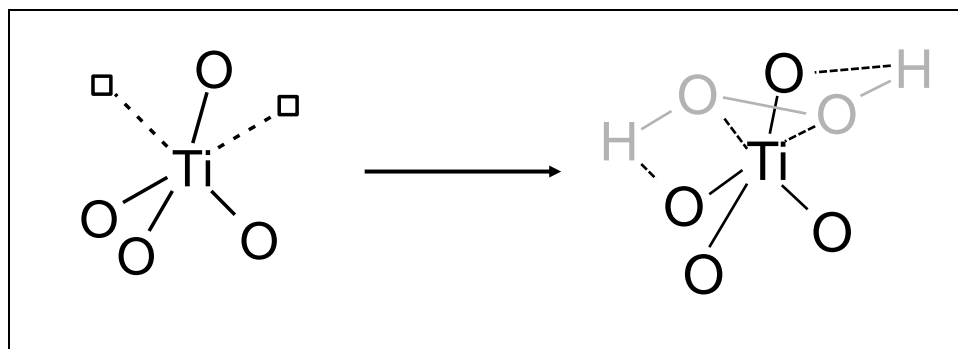
45 The reactivity and stability of liquid H₂O₂ was also investigated on the occasion
46 of a laboratory study reproducing the Viking LR experiment (Levin and Straat, 1981).
47 These authors performed several experiments in order to evaluate the possibility of
48 an "H₂O₂" explanation of martian soil reactivity. They tested the reactivity of H₂O₂ on
49 LR labelled nutrients (glycine, lactate, alanine, formate and glycolate) with or without
50 the presence of a martian soil analogue (15:85 wt% mix of maghemite and silica

1 sand). They measured the quantity of $^{14}\text{CO}_2$ released by samples. The results
2 showed that H_2O_2 degraded nutrients with kinetics similar to those observed in the
3 Viking LR experiment, but the efficiency of these reactions depends on the organic
4 molecule. They observed a catalytic effect of the martian soil analogue on the
5 degradation of organics. They also studied the thermal sensitivity of H_2O_2 , measuring
6 its activity with LR nutrient after several heat treatments in different soils. They
7 concluded that H_2O_2 could reproduce the thermal response of the LR experiment in
8 the presence of a catalyst and/or a species capable of stabilising H_2O_2 at the martian
9 surface (Levin and Straat, 1981). Using the same type of experiment, Oyama and
10 Berdahl (1979) reproduced the CO_2 release obtained during the LR experiment
11 mixing H_2O_2 , labelled formate and maghemite (figure 8).

12 Huguenin *et al.* (1979) studied the reactivity of adsorbed H_2O_2 on silicate in the
13 presence of water ice. The sample was allowed to warm after the formation of a thin
14 layer of ice on silicate which leads to the formation of chemisorbed hydrogen
15 peroxide. When the frost began to melt, they injected formic acid in the sample. They
16 observed the release of O_2 and CO_2 by gas chromatography. After one hour, 43% of
17 the formic acid had been transformed into CO_2 . This experiment also demonstrated
18 that hydrogen peroxide could be responsible for the degradation of organic matter at
19 the surface of Mars.

20 The reactivity and thermal stability of chemisorbed H_2O_2 on TiO_2 were studied
21 by Quinn and Zent (1999) in order to interpret the LR and GEx experiment data. They
22 reproduced the GEx experiment, suspending TiO_2 in a 3% H_2O_2 solution. The
23 samples were then filtered, heated to 50°C in a vacuum in order to remove residual
24 water and finally cooled to 10°C before the introduction of water vapour. To
25 reproduce the LR experiment, they immersed TiO_2 in a 1% H_2O_2 solution for 20-30
26 minutes. Then they filtered samples and removed the excess H_2O_2 , washing the
27 sample with distilled water. The TiO_2 samples were placed in a glass reactor
28 maintained at 10°C for 48 hours before organic solution injection. The organic
29 solution contained d,l-alanine, formic acid, glycine, glycolic acid and d,l-lactic acid.
30 The evolution of the gas headspace was monitored by gas chromatography during
31 both experiments. An O_2 release was observed during the GEx experiment
32 simulation, suggesting that the chemical agent responsible for this release was stable
33 up to 50°C as in the Viking experiment. However, heating to 120°C destroyed the
34 chemical agent, contrary to observations up to 150°C for the GEx experiment on the
35 surface of Mars. However other studies of H_2O_2 chemisorbed on TiO_2 have
36 suggested its stability above 150°C (Klissurski *et al.*, 1990). Quinn and Zent (1999)
37 have explained the O_2 release by the substitution of the chemisorbed H_2O_2 by water
38 followed by the decomposition of H_2O_2 into H_2O and O_2 . Measuring the CO_2 released
39 during the LR experiment simulation, they found that H_2O_2 chemisorbed on TiO_2 had
40 a similar reactivity and thermal stability as the martian soil chemical agent
41 (decomposition at approximately 50°C). The thermal stability of the oxidising agents
42 during simulations suggested the formation of different types of peroxide complexes
43 on TiO_2 as a function of the hydration state. In fact, after a heat treatment at 50°C ,
44 the chemisorbed H_2O_2 was stable until 120°C , while without heat treatment the
45 peroxide complex was destroyed at 50°C . These two complexes are the following:
46 the inner-sphere peroxy-complexes of Ti^{4+} ions for dehydrated TiO_2 (Figure 12) and
47 the outer-sphere peroxy-complexes bonded to hydroxyl groups in the hydrated
48 crystal (Munuera *et al.*, 1980, Quinn and Zent, 1999). Therefore TiO_2 used in the GEx
49 simulation was partially dehydrated and could have contained more inner-sphere
50 complexes, which seem to be more stable with respect to heat treatment than the

1 outer-sphere complexes that are a majority in the TiO_2 used in the LR simulation.
2
3
4



5
6 **Figure 12:** Adsorption of H_2O_2 on dehydrated TiO_2 . From Munuera *et al.* (1980).
7

8 As already pointed out above in section 2.1.b, Zent *et al.* (2008) re-examined
9 the leftover samples studied by Quinn and Zent (1999) and recorded the EPR
10 signature of stable superoxide radical ions on TiO_2 . However they did not specify
11 what type of sample they studied (GEx or LR simulation). Therefore the reactivity of
12 the H_2O_2 chemisorbed on TiO_2 could be due to the production of O_2^- . In fact, during
13 the GEx simulation, they heated the sample to 50°C after contact with a H_2O_2
14 solution, which could have favoured the production of superoxide anions. Moreover,
15 superoxide radical ions react with water to form oxygen molecules (**R.8**) as was
16 observed during the simulation. During the LR simulation, they did not heat the
17 sample, which did not favour the production of superoxide ions. Moreover, they
18 washed the sample with liquid water before the introduction of organics which could
19 have destroyed any superoxide that may have been formed.
20

21 **4.3- Key points concerning hydrogen peroxide on Mars** 22

23 The presence of hydrogen peroxide in the martian atmosphere has now been
24 confirmed by detection at the 20-40 ppb level (Clancy *et al.*, 2004, Encrenaz *et al.*,
25 2004). Hydrogen peroxide could interact with the martian surface and diffuse into the
26 regolith. Moreover hydrogen peroxide could be formed directly in the soil by
27 interaction between the minerals and water ice (Huguenin *et al.*, 1979).
28

29 H_2O_2 could be stabilised into the regolith and oxidize organic matter into CO_2 ,
30 particularly in the presence of oxides. Other active species like superoxide radical
31 ions or hydroxyl radicals could be formed from hydrogen peroxide in surface
32 reactions.
33

34 **5- Perchlorates** 35

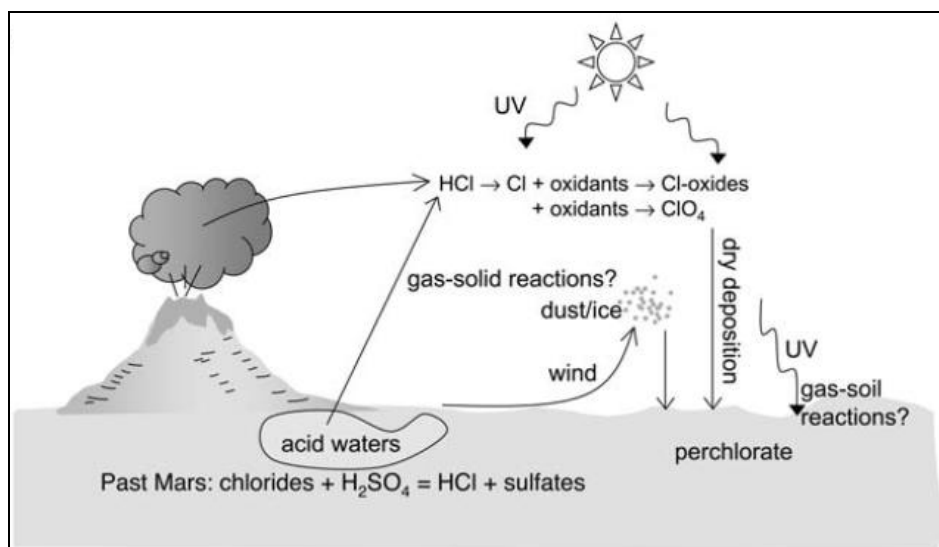
36 **5.1- How perchlorates could be formed at the surface of Mars** 37

38 Recently, the MECA (Microscopy, Electrochemistry, and Conductivity
39 Analyser) instrument of the Phoenix mission detected high concentrations of
40
41

1 perchlorate salt (ClO_4^-) in soil samples of the North Polar region of Mars (Hecht *et al.*,
2 2009). The average measured perchlorate concentration was 2.4 (± 0.5) mM which
3 corresponds to 0.4 to 0.6%wt of the soil samples.

4
5 Perchlorates are a strong oxidants (Ming *et al.*, 2009). On Earth, perchlorates
6 are rare and localised in the driest area such as the stratosphere and deserts. The
7 highest concentrations of perchlorates have been detected in the Atacama desert,
8 considered to be a Mars-like environment (Navarro-Gonzalez *et al.*, 2003). In fact,
9 the perchlorate concentration measured in the Atacama desert is similar to the
10 Phoenix measurement. Perchlorates have also been detected in Antarctic dry valleys
11 and should have an atmospheric origin (Kounaves *et al.*, 2010).

12 Earth perchlorates are probably produced in arid environments by atmospheric
13 photochemical reactions between ozone and chlorine species in the atmosphere
14 (Bao and Gu, 2004, Catling *et al.*, 2010). Martian environmental conditions are
15 suitable for atmospheric production of perchlorates but such a production would
16 require chlorine sources (figure 13).



18
19 **Figure 13:** Chemical pathways for the formation of perchlorates on Mars. From
20 Catling *et al.* (2010).

21
22 Chlorine could be provided by gaseous HCl emitted by a past volcanism or by
23 releases from aerosols. Moreover, if the formation pathways are identical to those in
24 the terrestrial environment, ozone would be required. Perchlorate formation would
25 therefore be favoured in polar regions where the ozone concentration is the highest
26 during the polar summer.

27 The reactions of chlorine species in the atmosphere are a central question in
28 efforts to understand Earth polar stratospheric ozone depletion. Other chlorine
29 formation pathways have been suggested including the reaction between water ice
30 and ClO radicals produced by the atmospheric oxidation of chlorine. This reaction
31 leads to the formation of OClO (McKeachie *et al.*, 2004). Finally, the formation of
32 perchlorates requires a reaction with ozone or oxygen atoms (Wayne *et al.*, 1995).

33 As on Earth, perchlorates could be formed from chloride aerosols during dust
34 devils (Dasgupta *et al.*, 2005). However Catling *et al.* (2010) assumed that this
35 pathway would appear to be less likely for the martian perchlorates.

1 Then it was probably a mechanism for producing perchlorates until about one
2 hundred million years ago when Mars was volcanically active. However, the
3 preservation of perchlorates over such long duration is yet to be proven considering
4 the likely mineral processing of perchlorates in the surface and subsurface.

5
6 To conclude, perchlorates could have been formed by several formation
7 processes all along the Mars history in particular in gas phase, but the “early”
8 atmospheric origin of the perchlorates detected by the Phoenix mission is not
9 confirmed yet due to the likely mineral processing in the soil.

10 11 **5.2- Oxidising potential of perchlorates**

12
13 At low temperature perchlorates react slowly, in fact heating is required to
14 “activate” perchlorates. For this reason, several amino acids as well as purines and
15 pyrimidines appear to be resistant to perchlorates at low temperatures (Kolb, 2009).
16 Therefore perchlorates should not rapidly degrade organic matter at the surface of
17 Mars.

18 The most important question concerning perchlorates is whether or not they
19 could degrade organic molecules during *in situ* analysis. In fact instruments devoted
20 to detecting organic matter on board the Viking and Phoenix missions required the
21 heat of the soil samples, which could have “activated” perchlorate reactivity. Ming *et al.*
22 (2009) tested the ability of a TEGA testbed to detect mellitic acid in a matrix
23 containing SiO₂ and perchlorates. They show that perchlorates can oxidize mellitic
24 acid during a TEGA measurement and lead to carbon dioxide release (Ming *et al.*,
25 2009). For this reason, the TEGA instrument on board Phoenix was not able to detect
26 organic matter in the martian regolith.

27 The same question has been raised for the attempts of the Viking mission to
28 identify organics in soil samples. As already discussed at the end of section 1.1, the
29 soil samples collected by Viking were submitted to thermal volatilisation in order to
30 vaporise and break down organic molecules before analysis of the released gases by
31 gas chromatography-mass spectrometry. This treatment could have activated
32 perchlorates possibly contained in the soil.

33 The analysis of the released gases by GC-MS revealed the presence of water
34 at the two landing sites (0.1 – 1 wt% at VL-1 and 0.05 – 1 wt% at VL-2),
35 chloromethane at VL-1 (15 ppb), carbon dioxide at VL-2 (50 – 700 ppm) and
36 dichloromethane at VL-2 (0.04 - 40 ppb) (Navarro-González *et al.*, 2010). Initially,
37 chloromethane and dichloromethane signatures were interpreted to be terrestrial
38 contamination despite the fact that they had not been detected at such a level in
39 the blank runs. Navarro-González *et al.* (2010) has provided experimental evidence
40 of organic degradation by perchlorates during sample heating. They mixed natural
41 Atacama soil containing low concentrations of organic material with 1 wt%
42 magnesium perchlorate. They used TV-GCMS to identify water, carbon dioxide and
43 low concentrations of chloromethane and dichloromethane. Organic matter could
44 therefore have been present in the soil samples collected by the Viking probes.

45 46 **5.3- Key points concerning perchlorates on Mars**

47
48 Perchlorates have been identified at the surface of the northern polar region of
49 Mars. If the source of perchlorate requires the presence of ozone, the concentration
50 of perchlorates must be higher at high latitudes than in the equatorial area.

1 The organic oxidation kinetics of perchlorates are very slow at martian surface
2 temperature and it is therefore likely that perchlorates do not degrade organic
3 molecules under usual environmental conditions. However, during *in situ* analyses
4 involving heat treatment of the soil samples (as was the case for the Viking and
5 Phoenix missions), perchlorates could have degraded organic molecules, preventing
6 the detection of organics.

9 **6- Other potential oxidants**

12 **6.1- Formation of other oxidants**

14 A lot of theories are based on the hypothesis that one of the Viking oxidants
15 could oxidise water into dioxygen. Among these theories, Zent and McKay (1994)
16 proposed activated halides formed by heterogeneous reactions with a
17 photochemically produced oxidant. Activated halides should be capable of producing
18 oxygen molecules by degradation of water or by decomposition of thermodynamically
19 unstable molecules catalysed by water.

21 Plumb *et al.* (1989) proposed a chemical model to simulate LR and GEx
22 experiments. They proposed that inorganic nitrate salts, in particular peroxy
23 (NOO_2^-), could form the corresponding nitrite and oxygen molecule by photolysis.
24 Peroxynitrite could also be formed by a reaction between hydrogen peroxide and
25 nitrous acid or between superoxide radical ions and nitric oxide (Dunford, 2002).

27 Some hypotheses do not include the presence of an oxidant to explain the O_2
28 and CO_2 releases during the Viking experiment. These releases could be due to the
29 presence of oxygen molecules trapped inside the regolith. However the O_2 release
30 was greater than the expected O_2 release given the atmospheric O_2 abundance
31 (Oyama and Berdahl, 1977). The excess of O_2 therefore remains to be explained and
32 several hypotheses have been proposed.

34 Nussinov *et al.* (1978) proposed the trapping of CO_2 and O_2 in the regolith and
35 their release upon humidification. They suggested the formation of O_2 by the
36 recombination of atomic oxygen formed from the photo-decomposition of iron oxides
37 and carbon dioxide. The gases could be accumulated within micropores (Nussinov *et al.*,
38 1978). They proposed that water present in the LR and GEx nutrient could diffuse
39 into the regolith and open the micropores, thus releasing O_2 and CO_2 .

41 Basalts exposed to oxygen plasma have been proposed to explain the GEx
42 experiment results (Ballou *et al.*, 1978). However oxygen plasma is supposed to be
43 formed in the martian magnetosphere (Kallio and Koskinen, 1998, Lichtenegger *et al.*,
44 2000) and its reactivity is too high to allow diffusion down to the surface of the
45 planet.

47 **6.2- Oxidising capacity of other proposed oxidants**

49 Zent *et al.* (1994) reviewed the halide redox couples capable of oxidising water
50 into oxygen molecules, i.e. with an oxidising potential higher than the couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$

1 (Table 9).
2

Reaction	Comment
$2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$	Detected in atmosphere
$2 \text{HBrO} \rightarrow 2 \text{Br}^- + 2 \text{H}^+ + \text{O}_2$	Thermal and photolabile
$\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{O}_2$	Detected in the polar soil
$4 \text{OH} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	
$2 \text{BrO}_3^- \rightarrow 2 \text{Br}^- + 3 \text{O}_2$	
$2 \text{ClO}_3^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + 3 \text{O}_2$	NaClO_3 also oxidizes H_2O
$4 \text{HIO} \rightarrow 2 \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	
$2 \text{HClO} \rightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ + \text{O}_2$	Decomposes in sunlight
$4 \text{HO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	Photochemically produced
$4 \text{Mn}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$	
$\text{HClO}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{O}_2$	Has no known anhydride
$4 \text{HBrO} \rightarrow 2 \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Thermal and photolabile
$2 \text{HClO}_2 \rightarrow 2 \text{HClO} + \text{O}_2$	Has no known anhydride
$4 \text{ClO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HClO}_2 + \text{O}_2$	
$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Unstable at 145°C , photolabile
$4 \text{Co}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Co}^{2+} + 4 \text{H}^+ + \text{O}_2$	
$2 \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + \text{O}_2$	
$2 \text{H}_5\text{IO}_6 \rightarrow 2 \text{IO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Unknown abundance
$2 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Unknown abundance
$2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HF} + \text{O}_2$	Unknown abundance
$4 \text{KO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{KOH} + 3 \text{O}_2$	Unstable in bulk phase

3 **Table 9.** Possible reactions involving activated halides that could oxidise water
4 into oxygen molecules (Zent and McKay, 1994).
5

6 Plumb *et al.* (1989) performed several experiments in order to reproduce the
7 LR and GEx experiments. They simulated the martian soil with calcite and irradiated
8 potassium nitrate (KNO_3), which can generate peroxyxynitrite, a strong oxidizing agent.
9 Carbonates have been detected at the martian surface but are highly localised
10 (Murchie *et al.*, 2009). The KNO_3 samples were irradiated before the experiments
11 with a UV lamp delivering a wavelength of 253.7 nm, which is greater than the most
12 energetic wavelengths expected to reach the martian surface according to theoretical
13 model (Patel *et al.*, 2002). They reproduced the environmental conditions of the
14 Viking LR and GEx experiments (temperature, labelled nutrient, etc.) and measured
15 the quantity of CO_2 and O_2 released. The response disappears if samples are first
16 subjected to heat-treatment, because peroxyxynitrite is not thermally stable. However
17 they found that LR response was strongly dependent on the carbonate concentration.
18

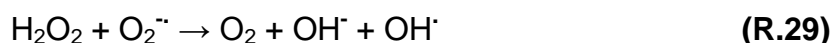
19 Nussinov *et al.* (1978) proposed a theoretical model to investigate the
20 hypothesis that water provokes gas releases and to verify that the kinetics of this
21 mechanism are consistent with Viking experiments. Using a gas capacity in
22 micropores of about 10^4 mol g^{-1} , they found results similar to those of the Viking
23 experiments. However the theories of Nussinov *et al.* (1978) and Plumb *et al.* (1989)

1 may not explain the Viking results because they are not compatible with the geologic
2 history of the Viking landing sites (Zent and McKay, 1994).

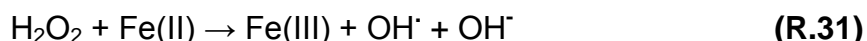
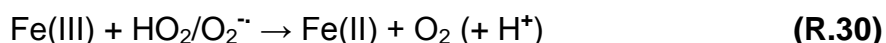
3
4 Ballou *et al.* (1978) reproduced the GEx experiment with a martian soil
5 analogue (Amboy n°6). The martian soil analogue was heated to remove adsorbed
6 water and then equilibrated with the martian-like atmosphere containing a few ppm of
7 water vapour. Samples were then subjected to glow discharge in order to form active
8 oxygen. The authors suggested that O plasma could form activated sites on the
9 mineral surface capable of oxidising water vapour and releasing oxygen (Ballou *et al.*,
10 1978). They found kinetics for the release of N₂, O₂ and CO₂ that were similar to
11 those of the Viking GEx experiment but the magnitude of the response was always
12 above the Viking response.

13 14 15 7- Synergy between oxidants

16
17
18 The three main families of oxidants are chemically linked. On Mars, the
19 presence of iron, water and hydrogen peroxide could result in the formation of
20 reactive species like superoxide ions and hydroxyl radicals. The Haber Weiss cycle is
21 known as a pathway for the formation of hydroxyl radicals in the presence of iron,
22 superoxide ion and hydrogen peroxide. The net reaction of the Haber Weiss cycle is:



24
25
26 This cycle involves two reactions in the presence of iron (Pignatello *et al.*,
27 1999, Spacek *et al.*, 1995). One of these reactions is the Fenton reaction which is
28 often used to destroy organic pollutants (R.31).



31
32
33 These reactions are responsible for the formation of a hydroxyl radical, which
34 is a very reactive species. Hydroxyl radicals can combine to form hydrogen peroxide
35 (R.28). The Fenton reaction requires the presence of superoxide ions which can be
36 formed for example via reaction R.11. We propose a simplified scheme showing the
37 synergy between H₂O₂, superoxide and iron (Figure 14).
38
39

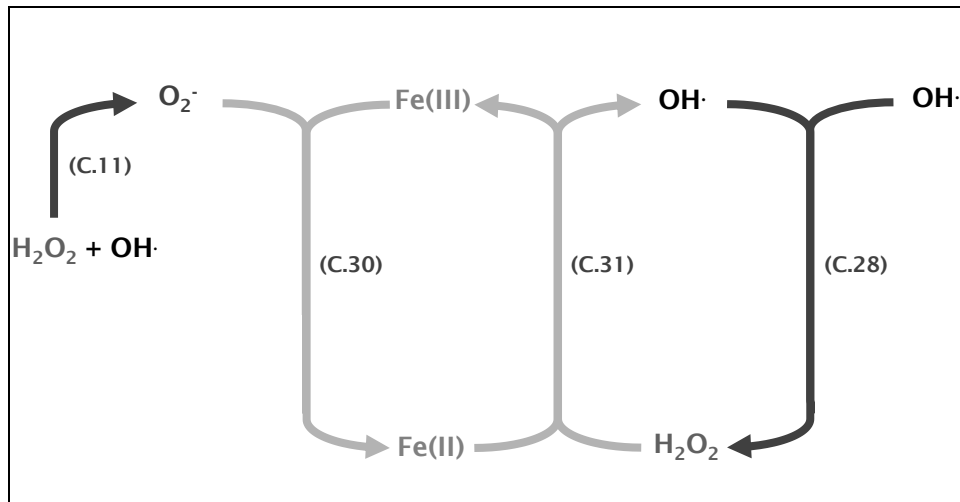
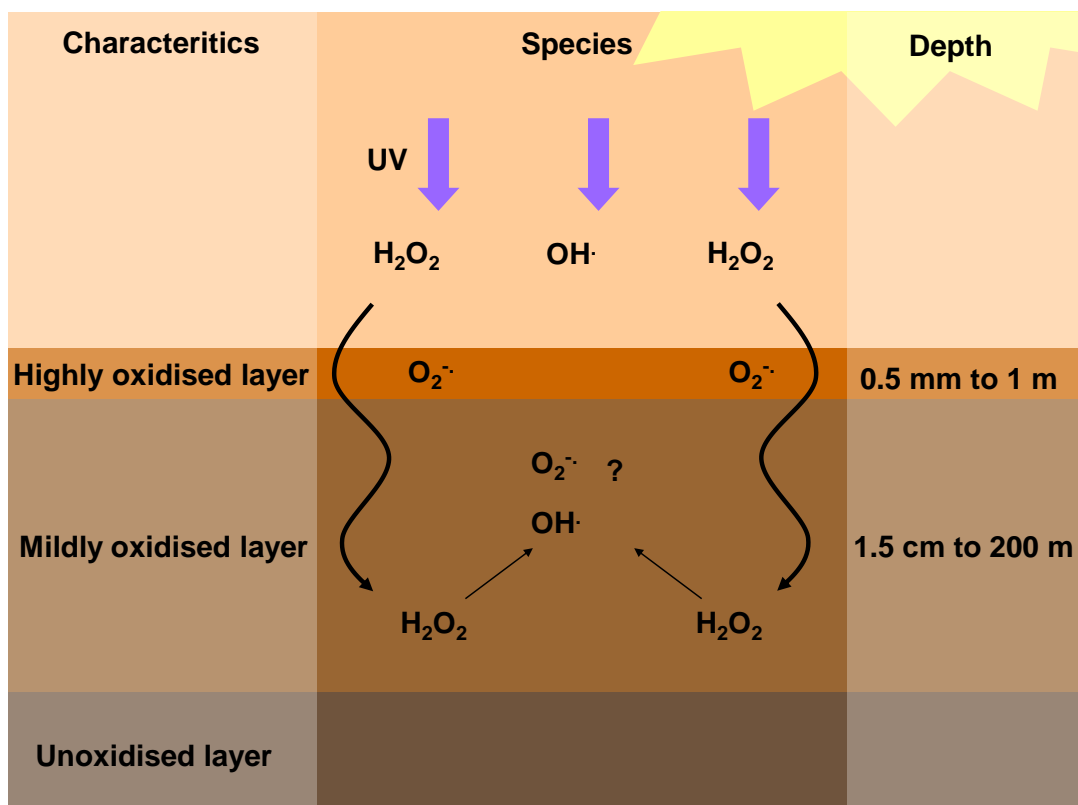


Figure 14: Schematic diagram representing reactions involving different species assumed to be present at the surface of Mars (Kwan and Voelker, 2002, Pignatello *et al.*, 1999, Spacek *et al.*, 1995, Zuo and Holgne, 1992). The light gray arrows represent the Haber Weiss cycle.

The presence of water in the atmosphere and in the soil could lead to the formation of hydroxyl radicals which can react with organics, form hydrogen peroxide or be regenerated via the Haber Weiss cycle. The cycle described in figure 14 is not exhaustive but illustrates the synergy between species known to be present at the surface or in the atmosphere of Mars, such as water, hydrogen peroxide and iron. Reactions involving these species lead to the formation of reactive species such as superoxide ions or hydroxyl radicals and are numerous (Lefticariu *et al.*, 2007).

We can therefore propose a simplified scheme for the oxidising state of the martian regolith (Figure 15).



1 **Figure 15:** Simplified scheme of the supposed different layers of oxidation.
2

3 The highly oxidized layer is due to interaction between the regolith, the
4 atmosphere and UV radiation which could lead to the formation of very reactive
5 species such as radical species (O_2^- , $OH\cdot$) (Yen *et al.*, 2000, Zent *et al.*, 2008).
6 Radiative-transfer models estimated the penetration depth of UV radiation in the
7 martian regolith to be between several millimetres to 1 m depending on latitude and
8 soil composition (Cockell and Raven, 2004, Córdoba-Jabonero *et al.*, 2005, France *et al.*,
9 2010). Córdoba-Jabonero *et al.* (2005) estimate that a 1 m water ice layer
10 absorbs UV radiation sufficiently to reduce the UV dose to a level similar to the level
11 found at the surface of the Earth. Given the presence of carbon dioxide ice and dust,
12 this 1 m penetration depth should be considered as an upper limit.

13 The mildly oxidized layer could be limited by H_2O_2 diffusion depth. Numerical
14 modelling has been used to attempt to estimate the H_2O_2 diffusion depth in the
15 subsurface with or without impact gardening. The results vary greatly due to the high
16 uncertainty of input data. The estimated maximal penetration depth of H_2O_2 therefore
17 varies from a few centimetres to hundreds of meters (Bullock *et al.*, 1994, Chyba *et al.*,
18 1989, Hartman and McKay, 1995, Hunten, 1979, Zent, 1998). Models simulating
19 H_2O_2 diffusion in the regolith without impact gardening probably underestimate the
20 diffusion depth. Zent *et al.* (1998) estimated the maximal H_2O_2 diffusion depth to be
21 150-200 m using a particular production population for their cratering model. These
22 results vary greatly and likely depend on the local surface history. The greater the
23 depth of sequestration, the more likely it is for mineral reactions to convert peroxide
24 into highly oxidising superoxides, as these reactions tend to be relatively slow and
25 depth prevents rapid erosion of peroxide that would be prevalent for superficially
26 embedded peroxide.
27

28 29 **8- Glossary** 30

31
32 Albite: A plagioclase mineral in the tectosilicates group. Pure albite has the formula
33 $NaAlSi_3O_8$ however albite can be composed of 100-90% $NaAlSi_3O_8$ and 0-10%
34 $CaAl_2Si_2O_8$.
35

36 Calcite: A carbonate mineral and the most stable polymorph of calcium carbonate
37 ($CaCO_3$).
38

39 Feldspar plagioclase: Minerals with different proportions of $NaAlSi_3O_8$ and
40 $CaAl_2Si_2O_8$.
41

42 Goethite: An $FeO(OH)$ iron bearing oxide mineral found in soil and other low-
43 temperature environments.
44

45 Halide: A binary compound, of which one part is a halogen atom and the other part
46 an element or radical less electronegative than the halogen, to make a fluoride,
47 chloride, bromide, iodide or astatide compound. Many salts are halides.
48

49 Hematite: A mineral form of iron(III) oxide (Fe_2O_3). Hematite is the alpha form of
50 Fe_2O_3 .

1
2 Labradorite: A plagioclase mineral in the tectosilicates group. Labradorite
3 compositions vary between 50–30% $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and 50–70% $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

4
5 Maghemite: (Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is a member of the family of iron oxides. Hematite is
6 the gamma form of Fe_2O_3 .

7
8 Montmorillonite: An aluminium rich member of the smectite group of clay minerals.

9
10 Nontronite: The iron(III) rich member of the smectite group of clay minerals.
11 Nontronites typically have a chemical composition consisting of more than ~30%
12 Fe_2O_3 and less than ~12% Al_2O_3 (ignited basis).

13
14 Olivine: A magnesium iron silicate with the formula $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.

15
16 PCB: Polychlorinated biphenyls are a class of organic compounds with 1 to 10
17 chlorine atoms attached to biphenyl, which is a molecule composed of two benzene
18 rings. The chemical formula for PCBs is $\text{C}_{12}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x$, where $x = 1-10$.

19
20 Pyrite: An iron sulphide with the formula FeS_2 .

21
22 Pyrolusite: A mineral consisting essentially of manganese dioxide (MnO_2).

23
24 Pyroxene: A group of important rock-forming silicate minerals found in many igneous
25 and metamorphic rocks. Pyroxenes have the general formula $\text{XY}(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (where X
26 represents calcium, sodium, iron and magnesium and more rarely zinc, manganese
27 and lithium and Y represents ions of smaller size, such as chromium, aluminium, iron,
28 magnesium, manganese, scandium, titanium and vanadium)

29
30 Saponite: A magnesium rich member of the smectite group of clay minerals.

31
32 Smectite clays: Clay minerals are hydrous aluminium phyllosilicates, sometimes with
33 variable amounts of iron, magnesium, alkali metals, alkaline earths and other cations.
34 The smectite group includes dioctahedral clays.

35
36 Zeolites: Microporous aluminosilicate minerals which can accommodate a wide
37 variety of cations, such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and others.

38 39 40 **9- Conclusion**

41
42
43 The potential formation pathways and reactivity of different oxidants proposed
44 to be present at the surface of Mars have been thoroughly reviewed in the present
45 work. The main oxidants are “oxides”, hydrogen peroxide, iron bearing species and
46 perchlorates. “Oxides” have not yet been identified at the surface of Mars, while
47 hydrogen peroxide has been detected in the Mars atmosphere and iron oxides and
48 perchlorates have been identified in the martian soil.

49 Moreover, it is known that water and ferrous minerals and probably hydrogen
50 peroxide are present in the martian atmosphere and/or soil. These three species are

1 involved in a cycle leading to the formation of more reactive species such as
2 superoxide radical ions (O_2^-) and hydroxyl radicals (OH^\cdot). The presence of these
3 species leads to an important question: can organics remain stable at the surface of
4 Mars?

5 Different studies have explored the evolution of organics submitted to UV
6 radiation (Oro and Holzer, 1979, Stalport *et al.*, 2008, 2009, Ten Kate *et al.*, 2006,
7 Ten Kate *et al.*, 2005), but no experiments have yet been devoted to the study of the
8 stability of organics in the presence of oxidants under martian environmental
9 conditions. Therefore, taking into account all the theoretical studies presented in this
10 article, devoted to explaining the potential oxidising capacity of the martian soil, it
11 would appear to be important to check their results with appropriate experiments. For
12 this reason, we are developing the MOMIE 2 experiment, the second phase of the
13 MOMIE project (Martian Organic Molecule Irradiation and Evolution), a laboratory
14 investigation of the impact of oxidants on organics under martian environmental
15 conditions. The final objective is to determine the kinetics of the degradation of
16 organics in order to provide directions for the search for organics at the surface of
17 Mars.

24 **References:**

25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36 Anpo, M., Che, M., Fubini, B., Garrone, E., Giamello, E. & Paganini, M. (1999)
37 Generation of superoxide ions at oxide surfaces. *Topics in Catalysis*, 8, 189-198.

38 Atreya, S. K. & Gu, Z. G. (1994) Stability of the Martian atmosphere: Is
39 heterogeneous catalysis essential? *J. Geophys. Res.*, 99, 13133-13145.

40 Atreya, S. K., Wong, A.-S., Renno, N. O., Farrell, W. M., Delory, G. T., Sentman, D.
41 D., Cummer, S. A., Marshall, J. R., Rafkin, S. C. R. & Catling, D. C. (2006) Oxidant
42 enhancement in martian dust devils and storms: implications for Life and habitability.
43 *Astrobiology*, 6, 439-450.

- 1 Attwood, A. L., Murphy, D. M., Edwards, J. L., Egerton, T. A. & Harrison, R. W.
2 (2003) An EPR study of thermally and photochemically generated oxygen radicals on
3 hydrated and dehydrated titania surfaces. *Research on Chemical Intermediates*, 29,
4 449-465.
- 5 Baird, A. K., Toulmin, P., Iii, Rose, H. J., Jr., Christian, R. P., Clark, B. C., Keil, K. &
6 Gooding, J. L. (1976) Mineralogic and petrologic implications of Viking geochemical
7 results from Mars - Interim report. *Science*, 194, 1288-1293.
- 8 Ballou, E. V., Wood, P. C., Wydeven, T., Lehwalt, M. E. & Mack, R. (1978) Chemical
9 interpretation of Viking lander 1 Life detection experiment. *Nature*, 271, 644-645.
- 10 Bandfield, J. L., Glotch, T. D. & Christensen, P. R. (2003) Spectroscopic Identification
11 of Carbonate Minerals in the Martian Dust
12 10.1126/science.1088054. *Science*, 301, 1084-1087.
- 13 Bandfield, J. L., Hamilton, V. E. & Christensen, P. R. (2000) A global view of Martian
14 surface compositions from MGS-TES. *Science*, 287, 1626-1630.
- 15 Bandfield, J. L., Hamilton, V. E., Christensen, P. R. & Mcsween, H. Y., Jr. (2004)
16 Identification of quartzofeldspathic materials on Mars. *J. Geophys. Res.*, 109,
17 E10009.
- 18 Banin, A. & Margulies, L. (1983) Simulation of Viking biology experiments suggests
19 smectites not palagonites, as martian soil analogues. *Nature*, 305, 523-525.
- 20 Banin, A. & Rishpon, J. (1979) Smectite clays in Mars soil: Evidence for their
21 presence and role in Viking biology experimental results. *Journal of Molecular*
22 *Evolution*, 14, 133-152.
- 23 Bao, H. & Gu, B. (2004) Natural Perchlorate Has a Unique Oxygen Isotope
24 Signature. *Environmental Science & Technology*, 38, 5073-5077.

- 1 Barrault, J., Tatibouët, J.-M. & Papayannakos, N. (2000) Catalytic wet peroxide
2 oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. *Comptes*
3 *Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3, 777-783.
- 4 Bell III, J. F., Mcsween, H. Y., Jr., Crisp, J. A., Morris, R. V., Murchie, S. L., Bridges,
5 N. T., Johnson, J. R., Britt, D. T., Golombek, M. P., Moore, H. J., Ghosh, A., Bishop,
6 J. L., Anderson, R. C., Brückner, J., Economou, T., Greenwood, J. P., Gunnlaugsson,
7 H. P., Hargraves, R. M., Hviid, S., Knudsen, J. M., Madsen, M. B., Reid, R., Rieder,
8 R. & Soderblom, L. (2000) Mineralogic and compositional properties of Martian soil
9 and dust: Results from Mars Pathfinder. *J. Geophys. Res.*, 105, 1721-1755.
- 10 Benner, S. A., Devine, K. G., Matveeva, L. N. & Powell, D. H. (2000) From the Cover:
11 The missing organic molecules on Mars. *Proceedings of the National Academy of*
12 *Science*, 97, 2425-2430.
- 13 Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gendrin, A., Gondet, B., Poulet, F., Berthé, M., Soufflot,
14 A., Arvidson, R., Mangold, N., Mustard, J. & Drossart, P. (2005) Mars Surface
15 Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science*, 307,
16 1576-1581.
- 17 Bibring, J. P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, P., Arvidson, R., Gendrin, A.,
18 Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P. & Forget, F. (2006) Global mineralogical and
19 aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data. *Science*, 312, 400-
20 404. doi: 10.1126/science.1122659.
- 21 Biemann, K. (2007) On the ability of the Viking gas chromatograph-mass
22 spectrometer to detect organic matter. *PNAS*, 104, 10310-10313.
- 23 Biemann, K. & Lavoie, J. M. (1979) Some Final Conclusions and Supporting
24 Experiments Related to the Search for Organic Compounds on the Surface of Mars.
25 *Journal of geophysical research*, 84, 8385–8390.
- 26 Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., III, Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M.,
27 Flory, D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R. & Simmonds, P. G. (1977) The search for

- 1 organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal*
2 *of Geophysical Research*, 82, 4641-4658.
- 3 Biemann, K., Oro, J., Toulmin, P., Orgel, L. E., Nier, A. O., Anderson, D. M., Flory,
4 D., Diaz, A. V., Rushneck, D. R. & Simmonds, P. G. (1976) Search for organic and
5 volatile inorganic compounds in two surface samples from the Chryse Planitia region
6 of Mars. *Science*, 194, 72-76.
- 7 Blackburn, T. R. (1984) Manganese oxides as high-p[ϵ] redox buffers on
8 Mars. *Icarus*, 57, 307-312.
- 9 Blackburn, T. R., Holland, H. D. & Ceasar, G. P. (1979) Viking Gas Exchange
10 Reaction: Simulation on UV-Irradiated Manganese Dioxide Substrate. *J. Geophys.*
11 *Res.*, 84.
- 12 Borda, M. J., Elsetinow, A. R., Schoonen, M. A. & Strongin, D. R. (2001) Pyrite-
13 Induced Hydrogen Peroxide Formation as a Driving Force in the Evolution of
14 Photosynthetic Organisms on an Early Earth. *Astrobiology*, 1, 283-288.
- 15 Borda, M. J., Elsetinow, A. R., Strongin, D. R. & Schoonen, M. A. (2003) A
16 mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite.
17 *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 935-939.
- 18 Boynton, W. V., Ming, D. W., Kounaves, S. P., Young, S. M. M., Arvidson, R. E.,
19 Hecht, M. H., Hoffman, J., Niles, P. B., Hamara, D. K., Quinn, R. C., Smith, P. H.,
20 Sutter, B., Catling, D. C. & Morris, R. V. (2009) Evidence for Calcium Carbonate at
21 the Mars Phoenix Landing Site
22 10.1126/science.1172768. *Science*, 325, 61-64.
- 23 Brückner, J., Dreibus, G., Lugmair, G. W., Rieder, R., Wänke, H. & Economou, T.
24 (1999) Chemical Composition of the Martian Surface as Derived from Pathfinder,
25 Viking, and Martian Meteorite Data. *30th Annual Lunar and Planetary Science*
26 *Conference*.

- 1 Bullock, M. A., Stoker, C. R., Mckay, C. P. & Zent, A. P. (1994) A Coupled Soil-
2 Atmosphere Model of H₂O₂ on Mars. *Icarus*, 107, 142-154.
- 3 Burns, R. G. & Fisher, D. S. (1990) Iron-Sulfur Mineralogy of Mars: Magmatic
4 Evolution and Chemical Weathering Products. *J. Geophys. Res.*, 95.
- 5 Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P. & Murchie, S. (2010) Detection of Hydrated
6 Silicates in Crustal Outcrops in the Northern Plains of Mars. *Science*, 328, 1682-
7 1686.
- 8 Catling, D. C. (1999) A chemical model for evaporites on early Mars: Possible
9 sedimentary tracers of the early climate and implications for exploration. *J. Geophys.*
10 *Res.*, 104, 16453-16469.
- 11 Catling, D. C., Claire, M. W., Zahnle, K. J., Quinn, R. C., Clark, B. C., Hecht, M. H. &
12 Kounaves, S. (2010) Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama.
13 *J. Geophys. Res.*, 115, E00E11.
- 14 Chevrier, V., Mathé, P.-E., Rochette, P., Grauby, O., Bourrié, G. & Trolard, F. (2006)
15 Iron weathering products in a CO₂ + (H₂O or H₂O₂) atmosphere: Implications for
16 weathering processes on the surface of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,
17 70, 4295-4317.
- 18 Chevrier, V. & Mathé, P. E. (2007) Mineralogy and evolution of the surface of Mars: A
19 review. *Planetary and Space Science, Planet Mars II*, 55, 289-314.
- 20 Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Clark, R. N., Edgett, K. S., Hamilton, V. E.,
21 Hoefen, T., Kieffer, H. H., Kuzmin, R. O., Lane, M. D., Malin, M. C., Morris, R. V.,
22 Pearl, J. C., Pearson, R., Roush, T. L., Ruff, S. W. & Smith, M. D. (2000) Detection of
23 crystalline hematite mineralization on Mars by the Thermal Emission Spectrometer:
24 Evidence for near-surface water. *Journal of Geophysical Research*, 105, 9623-9642.
- 25 Christensen, P. R., Ruff, S. W., Fergason, R. L., Knudson, A. T., Anwar, S., Arvidson,
26 R. E., Bandfield, J. L., Blaney, D. L., Budney, C., Calvin, W. M., Glotch, T. D.,

- 1 Golombek, M. P., Gorelick, N., Graff, T. G., Hamilton, V. E., Hayes, A., Johnson, J.
2 R., Mcsween, H. Y., Jr., Mehall, G. L., Mehall, L. K., Moersch, J. E., Morris, R. V.,
3 Rogers, A. D., Smith, M. D., Squyres, S. W., Wolff, M. J. & Wyatt, M. B. (2004a)
4 Initial Results from the Mini-TES Experiment in Gusev Crater from the Spirit Rover
5 10.1126/science.1100564. *Science*, 305, 837-842.
- 6 Christensen, P. R., Wyatt, M. B., Glotch, T. D., Rogers, A. D., Anwar, S., Arvidson, R.
7 E., Bandfield, J. L., Blaney, D. L., Budney, C., Calvin, W. M., Faracaro, A., Ferguson,
8 R. L., Gorelick, N., Graff, T. G., Hamilton, V. E., Hayes, A. G., Johnson, J. R.,
9 Knudson, A. T., Mcsween, H. Y., Mehall, G. L., Mehall, L. K., Moersch, J. E., Morris,
10 R. V., Smith, M. D., Squyres, S. W., Ruff, S. W. & Wolff, M. J. (2004b) Mineralogy at
11 Meridiani Planum from the Mini-TES experiment on the Opportunity Rover. *Science*,
12 306, 1733-1739.
- 13 Chun, S. F. S., Pang, K. D. & Cutts, J. A. (1978) Photocatalytic oxidation of organic
14 compounds on Mars. *Nature*, 274, 875-876.
- 15 Chyba, C. F., Squyres, S. W. & Sagan, C. (1989) Depth to unoxidized material in the
16 martian regolith. *Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference*, 20, 157.
- 17 Clancy, R. T., Sandor, B. J. & Moriarty-Schieven, G. H. (2004) A measurement of the
18 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H₂O₂. *Icarus*, 168, 116-121.
19 doi:10.1016/j.icarus.2003.12.003.
- 20 Cockell, C. S., Catling, D. C., Davis, W. L., Snook, K., Kepner, R. L., Lee, P. &
21 Mckay, C. P. (2000) The ultraviolet environment of Mars: biological implications past,
22 present, and future. *Icarus*, 146, 343-359. doi:10.1006/icar.2000.6393.
- 23 Cockell, C. S. & Raven, J. A. (2004) Zones of photosynthetic potential on Mars and
24 the early Earth. *Icarus*, 169, 300-310. doi:10.1016/j.icarus.2003.12.024.
- 25 Cohn, C. A., Borda, M. J. & Schoonen, M. A. (2004) RNA decomposition by pyrite-
26 induced radicals and possible role of lipids during the emergence of life. *Earth and*
27 *Planetary Science Letters*, 225, 271-278.

- 1 Córdoba-Jabonero, C., Zorzano, M.-P., Selsis, F., Patel, M. R. & Cockell, C. S.
2 (2005) Radiative habitable zones in martian polar environments. *Icarus*, 175, 360-
3 371.
- 4 Dasgupta, P. K., Martinelango, P. K., Jackson, W. A., Anderson, T. A., Tian, K., Tock,
5 R. W. & Rajagopalan, S. (2005) The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The
6 Role of Atmospheric Processes. *Environmental Science & Technology*, 39, 1569-
7 1575.
- 8 Davila, A. F., Fairen, A. G., Gago-Duport, L., Stoker, C., Amils, R., Bonaccorsi, R.,
9 Zavaleta, J., Lim, D. S., Schulze-Makuch, D. & Mckay, C. P. (2008) Subsurface
10 formation of oxidants on Mars and implications for the preservation of organic
11 biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 456-463.
12 doi:10.1016/j.epsl.2008.05.015.
- 13 Delaude, L. & Laszlo, P. (1996) A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium
14 Ferrate(VI)₁
15 doi:10.1021/jo960633p. *The Journal of Organic Chemistry*, 61, 6360-6370.
- 16 Delory, G. T., Farrell, W. M., Atreya, S. K., Renno, N. O., Wong, A. S., Cummer, S.
17 A., Sentman, D. D., Marshall, J. R., Rafkin, S. C. R. & Catling, D. C. (2006) Oxidant
18 enhancement in martian dust devils and storms: Storm electric fields and electron
19 dissociative attachment. *Astrobiology*, 6, 451-462.
- 20 Dunford, H. B. (2002) Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to
21 enzyme. *Coordination Chemistry Reviews*, 233-234, 311-318.
- 22 Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., Murchie, S. L., Poulet, F., Bishop, J. L., Brown, A. J.,
23 Calvin, W. M., Clark, R. N., Marais, D. J. D., Milliken, R. E., Roach, L. H., Roush, T.
24 L., Swayze, G. A. & Wray, J. J. (2008) Orbital Identification of Carbonate-Bearing
25 Rocks on Mars
26 10.1126/science.1164759. *Science*, 322, 1828-1832.

- 1 Encrenaz, T., Bezard, B., Greathouse, T. K., Richter, M. J., Lacy, J. H., Atreya, S. K.,
2 Wong, A. S., Lebonnois, S., Lefevre, F. & Forget, F. (2004) Hydrogen peroxide on
3 Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus*, 170, 424-429.
4 doi:10.1016/j.icarus.2004.05.008.
- 5 Encrenaz, T., Greathouse, T. K., Richter, M. J., Bézard, B., Fouchet, T., Lefèvre, F.,
6 Montmessin, F., Forget, F., Lebonnois, S. & Atreya, S. K. (2008) Simultaneous
7 mapping of H₂O and H₂O₂ on Mars from infrared high-resolution imaging
8 spectroscopy. *Icarus*, 195, 547-556.
- 9 Evans, L. G., Reedy, R. C., Starr, R. D., Kerry, K. E. & V., B. W. (2008) Detection of
10 additional elements from the Mars Odyssey GRS measurements. *Lunar and*
11 *Planetary Science*.
- 12 Feldman, W. C., Boynton, W. V., Tokar, R. L., Prettyman, T. H., Gasnault, O.,
13 Squyres, S. W., Elphic, R. C., Lawrence, D. J., Lawson, S. L., Maurice, S., Mckinney,
14 G. W., Moore, K. R. & Reedy, R. C. (2002) Global distribution of neutrons from Mars:
15 Results from Mars Odyssey. *Science*, 297, 75-78.
- 16 Feldman, W. C., Prettyman, T. H., Maurice, S., Plaut, J. J., Bish, D. L., Vaniman, D.
17 T., Mellon, M. T., Metzger, A. E., Squyres, S. W., Karunatillake, S., Boynton, W. V.,
18 Elphic, R. C., Funsten, H. O., Lawrence, D. J. & Tokar, R. L. (2004) Global
19 distribution of near-surface hydrogen on Mars. *Journal of Geophysical Research-*
20 *Planets*, 109.
- 21 Flynn, G. J. (1996) The delivery of organic matter from asteroids and comets to the
22 early surface of Mars. *Earth, Moon, and Planets*, 71, 469-474.
- 23 Foley, C. N., Economou, T. & Clayton, R. N. (2003) Final chemical results from the
24 Mars Pathfinder alpha proton X-ray spectrometer. *J. Geophys. Res.*, 108.
- 25 France, J. L., King, M. D. & Macarthur, A. (2010) A photohabitable zone in the
26 martian snowpack? A laboratory and radiative-transfer study of dusty water-ice snow.
27 *Icarus*, 207, 133-139.

- 1 Georgiou, C. D., Papapostolou, I., Sun, H. & Mckay, C. P. (2007) Superoxide radical
2 assays and applications in Mars-like Atacama soils. *Journal of Geophysical*
3 *Research*, 112.
- 4 Gonzalez-Elipe, A. R., Munuera, G. & Soria, J. (1979) Photo-adsorption and Photo-
5 desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO₂ Surfaces. Part 2.-Study of
6 Radical Intermediates by Electron Paramagnetic Resonance. *J. C. S. Faraday I*, 75,
7 748-761.
- 8 Gooding, J. L. (1978) Chemical weathering on Mars thermodynamic stabilities of
9 primary minerals (and their alteration products) from mafic igneous rocks. *Icarus*, 33,
10 483-513.
- 11 Hargraves, R. B., Collinson, D. W., Arvidson, R. E. & Spitzer, C. R. (1977) The Viking
12 Magnetic Properties Experiment: Primary Mission Results. *J. Geophys. Res.*, 82,
13 4547-4558.
- 14 Hartman, H. & Mckay, C. P. (1995) Oxygenic photosynthesis and the oxidation state
15 of Mars. *Planetary and Space Science*
16 *Exobiology*, 43, 123-125.
- 17 Hecht, M. H., Kounaves, S. P., Quinn, R. C., West, S. J., Young, S. M. M., Ming, D.
18 W., Catling, D. C., Clark, B. C., Boynton, W. V., Hoffman, J., Deflores, L. P.,
19 Gospodinova, K., Kapit, J. & Smith, P. H. (2009) Detection of perchlorate and the
20 soluble chemistry of martian soil at the Phoenix lander site. *Science*, 325, 64-67. doi:
21 10.1126/science.1172466.
- 22 Horowitz, N. H., Hobby, G. L. & Hubbard, J. S. (1976) The Viking carbon assimilation
23 experiments - Interim report. *Science*, 194, 1321.
- 24 Horowitz, N. H., Hobby, G. L. & Hubbard, J. S. (1977) Viking on Mars: The Carbon
25 Assimilation Experiments. *J. Geophys. Res.*, 82, 4659-4662.

- 1 Horowitz, N. H., Hubbard, J. S. & Hobby, G. L. (1972) The carbon-assimilation
2 experiment: The Viking Mars Lander. *Icarus*, 16, 147-152.
- 3 Hubbard, J. S. (1976) The pyrolytic release experiment: Measurement of carbon
4 assimilation. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 7, 281-292.
- 5 Hubbard, J. S. (1979) Laboratory simulations of the pyrolytic release experiments: An
6 interim report. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 211-221.
- 7 Hubbard, J. S., Hardy, J. P., Voecks, G. E. & Golub, E. E. (1973) Photocatalytic
8 synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the
9 formation and stabilization of products. *Journal of Molecular Evolution*, 2, 149-166.
- 10 Huguenin, R. L. (1982) Chemical Weathering and the Viking Biology Experiments on
11 Mars. *J. Geophys. Res.*, 87.
- 12 Huguenin, R. L., Miller, K. J. & Harwood, W. S. (1979) Frost-weathering on Mars:
13 Experimental evidence for peroxide formation. *Journal of Molecular Evolution*, 14,
14 103-132.
- 15 Hunten, D. M. (1979) Possible oxidant sources in the atmosphere and surface of
16 Mars. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 71-78.
- 17 Hurowitz, J. A., Tosca, N. J., Mclennan, S. M., Lindsley, D. H. & Schoonen, M. A. A.
18 (2004) A Reappraisal of Adsorbed Superoxide Ion as the Cause Behind the
19 Reactivity of the Martian Soils. *35th Lunar and Planetary Science Conference*.
- 20 Hurowitz, J. A., Tosca, N. J., Mclennan, S. M. & Schoonen, M. A. A. (2007)
21 Production of hydrogen peroxide in Martian and lunar soils. *Earth and Planetary
22 Science Letters*, 255, 41-52. doi:10.1016/j.epsl.2006.12.004.
- 23 Kallio, E. & Koskinen, H. (1998) Ion acceleration in the Martian plasma environment.
24 *Advances in Space Research*

- 1 *Proceedings of the D0.3 Symposium of COSPAR Scientific Commission D which was*
2 *held during the Thirty-first COSPAR Scientific Assembly, 21, 573-582.*
- 3 Klein, H. P. (1978) The Viking biological experiments on Mars. *Icarus*, 34, 666-674.
- 4 Klein, H. P., Horowitz, N. H., Levin, G. V., Oyama, V. I., Lederberg, J., Rich, A.,
5 Hubbard, J. S., Hobby, G. L., Straat, P. A., Berdahl, B. J., Carle, G. C., Brown, F. S.
6 & Johnson, R. D. (1976) The Viking Biological Investigation: Preliminary Results.
7 *Science*, 194, 99-105.
- 8 Klissurski, O., Hadjiivanov, K., Kantcheva, M. & Gyurova, L. (1990) Study of
9 Peroxide-modified Titanium Dioxide (Anatase). *J. Chem. SOC. Faraday Trans.*, 86,
10 385-388.
- 11 Kolb, V. M. (2009) Oxidation of organic materials with perchlorates: relevance to the
12 chemistry on the Martian surface. *Proceedings of the SPIE*, 7441.
- 13 Konaka, R., Kasahara, E., Dunlap, W. C., Yamamoto, Y., Chien, K. C. & Inoue, M.
14 (1999) Irradiation of titanium dioxide generates both singlet oxygen and superoxide
15 anion. *Free Radical Biology and Medicine*, 27, 294-300.
- 16 Kong, T. Y. & Mcelroy, M. B. (1977) Photochemistry of the Martian atmosphere.
17 *Icarus*, 32, 168-189.
- 18 Kounaves, S. P., Stroble, S. T., Anderson, R. M., Moore, Q., Catling, D. C., Douglas,
19 S., Mckay, C. P., Ming, D. W., Smith, P. H., Tamppari, L. K. & Zent, A. P. (2010)
20 Discovery of Natural Perchlorate in the Antarctic Dry Valleys and Its Global
21 Implications. *Environmental Science & Technology*, 44, 2360-2364.
- 22 Krasnopolsky, V. A. (1993) Photochemistry of the Martian Atmosphere (Mean
23 Conditions). *Icarus*, 101, 313-332.
- 24 Krasnopolsky, V. A. (2006) Photochemistry of the martian atmosphere: Seasonal,
25 latitudinal, and diurnal variations. *Icarus*, 185, 153-170.

- 1 Krasnopolsky, V. A. & Parshev, V. A. (1979) Ozone and photochemistry of the
2 Martian lower atmosphere. *Planetary and Space Science*, 27, 113-120.
- 3 Kruk, I. (1997) Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species. IN
4 SPRINGER (Ed.) *The Handbook of Environmental Chemistry*.
- 5 Kwan, W. P. & Voelker, B. M. (2002) Decomposition of Hydrogen Peroxide and
6 Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite.
7 *Environmental Science & Technology*, 36, 1467-1476.
- 8 Lefticariu, L., Schimmelmann, A., Pratt, L. M. & Ripley, E. M. (2007) Oxygen isotope
9 partitioning during oxidation of pyrite by H₂O₂ and its dependence on temperature.
10 *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5072-5088.
- 11 Levin, G. V. (2002) Iron(VI) Seems an Unlikely Explanation for Viking Labeled
12 Release Results. *Icarus*, 159, 266-267.
- 13 Levin, G. V. & Straat, P. A. (1976a) Labeled release - An experiment in
14 radiorespirometry. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 7, 293-311.
- 15 Levin, G. V. & Straat, P. A. (1976b) Viking labeled release biology experiment -
16 Interim results. *Science*, 194, 1322-1329.
- 17 Levin, G. V. & Straat, P. A. (1977a) Life on Mars? The Viking labeled release
18 experiment. *Biosystems*, 9, 165-174.
- 19 Levin, G. V. & Straat, P. A. (1977b) Recent Results From the Viking Labeled Release
20 Experiment on Mars. *J. Geophys. Res.*, 82.
- 21 Levin, G. V. & Straat, P. A. (1979) Completion of the Viking labeled release
22 experiment on Mars. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 167-183.
- 23 Levin, G. V. & Straat, P. A. (1981) A search for a nonbiological explanation of the
24 Viking Labeled Release life detection experiment. *Icarus*, 45, 494-516.

- 1 Lichtenegger, H. I. M., Dubinin, E., Schwingenschuh, K. & Riedler, W. (2000) The
2 martian plasma environment: Model calculations and observations. *Advances in*
3 *Space Research*
4 *Planetary Ionospheres and Magnetospheres*, 26, 1623-1626.
- 5 Mancinelli, R. L. (1989) Peroxides and the survivability of microorganisms on the
6 surface of Mars. *Advances in Space Research*, 9, 191-195.
- 7 Matsunaga, K., Imanaka, M., Kenmotsu, K., Oda, J., Hino, S., Kadota, M., Fujiwara,
8 H. & Mori, T. (1991) Superoxide radical-induced degradation of polychlorobiphenyls
9 and chlordanes at low temperature. *Bulletin of Environmental Contamination and*
10 *Toxicology*, 46, 292-299.
- 11 Mckeachie, J. R., Appel, M. F., Kirchner, U., Schindler, R. N. & Benter, T. (2004)
12 Observation of a Heterogeneous Source of OClO from the Reaction of ClO Radicals
13 on Ice. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 16786-16797.
- 14 Mcsween, H. Y., Jr., Murchie, S. L., Crisp, J. A., Bridges, N. T., Anderson, R. C., Bell,
15 J. F., Iii, Britt, D. T., Brückner, J., Dreibus, G., Economou, T., Ghosh, A.,
16 Golombek, M. P., Greenwood, J. P., Johnson, J. R., Moore, H. J., Morris, R. V.,
17 Parker, T. J., Rieder, R., Singer, R. & Wänke, H. (1999) Chemical, multispectral,
18 and textural constraints on the composition and origin of rocks at the Mars Pathfinder
19 landing site. *J. Geophys. Res.*, 104.
- 20 Milliken, R. E., Mustard, J. F., Poulet, F., Jouglet, D., Bibring, J.-P., Gondet, B. &
21 Langevin, Y. (2007) Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express
22 OMEGA: 2. H₂O content of the surface. *J. Geophys. Res.*, 112, E08S07.
- 23 Ming, D. W., Gellert, R., Morris, R. V., Arvidson, R. E., Brückner, J., Clark, B. C.,
24 Cohen, B. A., D'Uston, C., Economou, T., Fleischer, I., Klingelhöfer, G., McCoy, T. J.,
25 Mittlefehldt, D. W., Schmidt, M. E., Schröder, C., Squyres, S. W., Tréguier, E., Yen,
26 A. S. & Zipfel, J. (2008) Geochemical properties of rocks and soils in Gusev Crater,
27 Mars: Results of the Alpha Particle X-Ray Spectrometer from Cumberland Ridge to
28 Home Plate. *J. Geophys. Res.*, 113, E12S39.

- 1 Ming, D. W., Lauer, H. V., Archer, P. D., Sutter, B., Golden, D. C., Morris, R. V.,
2 Niles, P. B. & Boynton, W. V. (2009) Combustion of Organic Molecules by the
3 Thermal Decomposition of Perchlorate Salts: Implications for Organics at the Mars
4 Phoenix Scout Landing Site. *40th Lunar and Planetary Science Conference*.
- 5 Möhlmann, D. (2010) The three types of liquid water in the surface of present Mars.
6 *International Journal of Astrobiology*, 9, 45-49.
- 7 Morris, R. V., Golden, D. C., Bell, J. F., Shelfer, T. D., Scheinost, A. C., Hinman, N.
8 W., Furniss, G., Mertzman, S. A., Bishop, J. L., Ming, D. W., Allen, C. C. & Britt, D. T.
9 (2000) Mineralogy, composition, and alteration of Mars Pathfinder rocks and soils:
10 Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue,
11 SNC meteorite, and Pathfinder samples. *J. Geophys. Res.*, 105.
- 12 Moudden, Y. (2007) Simulated seasonal variations of hydrogen peroxide in the
13 atmosphere of Mars. *Planetary and Space Science*, 55, 2137-2143. doi:
14 10.1016/j.pss.2007.06.005.
- 15 Munuera, G., Gonzalez-Eliphe, A. R., Soria, J. & Sanz, J. (1980) Photo-adsorption
16 and Photo-desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO₂ Surfaces. Part 3 : Role
17 of H₂O₂ in Photo-desorption of O₂. *J.C.S. Faraday I*, 76, 1535-1546.
- 18 Murchie, S. L., Mustard, J. F., Ehlmann, B. L., Milliken, R. E., Bishop, J. L., Mckeown,
19 N. K., Noe Dobrea, E. Z., Seelos, F. P., Buczkowski, D. L., Wiseman, S. M.,
20 Arvidson, R. E., Wray, J. J., Swayze, G., Clark, R. N., Des Marais, D. J., Mcewen, A.
21 S. & Bibring, J.-P. (2009) A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars
22 year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. *J. Geophys. Res.*, 114,
23 E00D06.
- 24 Mustard, J. F., Murchie, S., Pelkey, S., Ehlmann, B., Milliken, R., Grant, J., Bibring,
25 J.-P., Poulet, F., Bishop, J., Noe Dobrea, E., Roach, L., Seelos, F., Arvidson, R.,
26 Wiseman, S., Green, R., Hash, C., Humm, D., Malaret, E., MCGovern, J., Seelos, K.,
27 Clancy, T., Clark, R., Marais, D., Izenberg, N., Knudson, A., Langevin, Y., Martin, T.,
28 Mcguire, P., Morris, R., Robinson, M., Roush, T., Smith, M., Swayze, G., Taylor, H.,

- 1 Titus, T. & Wolff, M. (2008) Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars
2 Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature*, 454, 305-309.
- 3 Nair, H., Allen, M., Anbar, A. D., Yung, Y. L. & Clancy, R. T. (1994) A Photochemical
4 Model of the Martian Atmosphere. *Icarus*, 111, 124-150.
- 5 Navarro-Gonzalez, R., Iniguez, E., De La Rosa, J. & Mckay, C. P. (2009) Characterization of
6 Organics, Microorganisms, Desert Soils, and Mars-like Soils by Thermal Volatilization
7 Coupled to Mass
8 Spectrometry and Their Implications for the Search for Organics on Mars by Phoenix
9 and Future Space Missions. *ASTROBIOLOGY*, 9, 703-715.
- 10 Navarro-Gonzalez, R., Navarro, K. F., Rosa, J. D. L., Iniguez, E., Molina, P., Miranda,
11 L. D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., Amils, R. & Mckay, C. P.
12 (2006) The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-
13 gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *PNAS*, 103,
14 16089-16094.
- 15 Navarro-Gonzalez, R., Rainey, F. A., Molina, P., Bagaley, D. R., Hollen, B. J., De La
16 Rosa, J., Small, A. M., Quinn, R. C., Grunthaner, F. J., Caceres, L., Gomez-Silva, B.
17 & Mckay, C. P. (2003) Mars-Like Soils in the Atacama Desert, Chile, and the Dry
18 Limit of Microbial Life
19 10.1126/science.1089143. *Science*, 302, 1018-1021.
- 20 Navarro-González, R., Vargas, E., De La Rosa, J., Raga, A. C. & Mckay, C. P.
21 (2010) Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at
22 midlatitudes on Mars. *J. Geophys. Res.*, 115, E12010.
- 23 Nussinov, M. D., Cherniak, I. B. & Ettinger, J. L. (1978) Model of the fine-grain
24 component of Martian soil based on Viking lander data. *Nature*, 74, 859-861.
- 25 Oro, J. & Holzer, G. (1979) The photolytic degradation and oxidation of organic
26 compounds under simulated Martian conditions. *Journal of Molecular Evolution*, 14,
27 153-160.

- 1 Oyama, V. I. & Berdahl, B. J. (1977) The Viking Gas Exchange Experiment Results
2 From Chryse and Utopia Surface Samples. *Journal of Geophysical Research*, 82,
3 4669-4676.
- 4 Oyama, V. I. & Berdahl, B. J. (1979) A model of Martian surface chemistry. *Journal of*
5 *Molecular Evolution*, 14, 199-210.
- 6 Oyama, V. I., Berdahl, B. J. & Carle, G. C. (1977) Preliminary findings of the Viking
7 gas exchange experiment and a model for Martian surface chemistry. *Nature*, 265,
8 110-114.
- 9 Oyama, V. I., Berdahl, B. J., Carle, G. C., Lehwalt, M. E. & Ginoza, H. S. (1976) The
10 search for life on Mars: Viking 1976 gas changes as indicators of biological activity.
11 *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 7, 313-333.
- 12 Patel, M. R., Zarnecki, J. C. & Catling, D. C. (2002) Ultraviolet radiation on the
13 surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science*, 50, 915-
14 927.
- 15 Pignatello, J. J., Liu, D. & Huston, P. (1999) Evidence for an Additional Oxidant in the
16 Photoassisted Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, 33, 1832-
17 1839.
- 18 Pollack, J. B., Kasting, J. F., Richardson, S. M. & Poliakov, K. (1987) The case for a
19 wet, warm climate on early Mars. *Icarus*, 71, 203-224.
- 20 Pollack, J. B., Roush, T., Witteborn, F., Bregman, J., Wooden, D., Stoker, C., Toon,
21 O. B., Rank, D., Dalton, B. & Freedman, R. (1990) Thermal Emission Spectra of Mars
22 (5.4-10.5 μm): Evidence for Sulfates, Carbonates and Hydrates. *Journal of*
23 *Geophysical Research*, 95, 14,595-14,627.
- 24 Ponnampereuma, C., Shimoyama, A., Yamada, M., Hobo, T. & Pal, R. (1977) Possible
25 surface reactions on Mars: implications for Viking biology results. *Science*, 197, 455-
26 457.

- 1 Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J. F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y.,
2 Arvidson, R. E., Gondet, B. & Gomez, C. (2005) Phyllosilicates on Mars and
3 implications for early martian climate. *Nature*, 438, 623-627.
- 4 Quinn, R. & Orenberg, J. (1993) Simulations of the viking gas exchange experiment
5 using palagonite and Fe-rich montmorillonite as terrestrial analogs: Implications for
6 the surface composition of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 4611-4618.
- 7 Quinn, R. C. & Zent, A. P. (1999) Peroxide-Modified Titanium Dioxide: a Chemical
8 Analog of Putative Martian Soil Oxidants. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*,
9 29, 59-72.
- 10 Ranjit, K. T., Cohen, H., Willner, I., Bossmann, S. & Braun, A. M. (1999) Lanthanide
11 oxide-doped titanium dioxide: Effective photocatalysts for the degradation of organic
12 pollutants. *Journal of Materials Science*, 34, 5273-5280.
- 13 Rieder, R., Economou, T., Wanke, H., Turkevich, A., Crisp, J., Bruckner, J., Dreibus,
14 G. & Mcsween, H. Y., Jr. (1997) The Chemical Composition of Martian Soil and
15 Rocks Returned by the Mobile Alpha Proton X-ray Spectrometer: Preliminary Results
16 from the X-ray Mode. *Science*, 278, 1771-1774.
- 17 Schmidt, M. E., Farrand, W. H., Johnson, J. R., Schröder, C., Hurowitz, J. A., Mccoy,
18 T. J., Ruff, S. W., Arvidson, R. E., Des Marais, D. J., Lewis, K. W., Ming, D. W.,
19 Squyres, S. W. & De Souza Jr., P. A. (2009) Spectral, mineralogical, and
20 geochemical variations across Home Plate, Gusev Crater, Mars indicate high and low
21 temperature alteration. *Earth and Planetary Science Letters*, 281, 258-266.
- 22 Smith, P. H., Tamppari, L., Arvidson, R. E., Bass, D., Blaney, D., Boynton, W.,
23 Carswell, A., Catling, D., Clark, B., Duck, T., Dejong, E., Fisher, D., Goetz, W.,
24 Gunnlaugsson, P., Hecht, M., Hipkin, V., Hoffman, J., Hviid, S., Keller, H., Kounaves,
25 S., Lange, C. F., Lemmon, M., Madsen, M., Malin, M., Markiewicz, W., Marshall, J.,
26 Mckay, C., Mellon, M., Michelangeli, D., Ming, D., Morris, R., Renno, N., Pike, W. T.,
27 Staufer, U., Stoker, C., Taylor, P., Whiteway, J., Young, S. & Zent, A. (2008)
28 Introduction to special section on the Phoenix Mission: Landing Site Characterization

- 1 Experiments, Mission Overviews, and Expected Science. *J. Geophys. Res.*, 113,
2 E00A18.
- 3 Smith, P. H., Tamppari, L. K., Arvidson, R. E., Bass, D., Blaney, D., Boynton, W. V.,
4 Carswell, A., Catling, D. C., Clark, B. C., Duck, T., Dejong, E., Fisher, D., Goetz, W.,
5 Gunnlaugsson, H. P., Hecht, M. H., Hipkin, V., Hoffman, J., Hviid, S. F., Keller, H. U.,
6 Kounaves, S. P., Lange, C. F., Lemmon, M. T., Madsen, M. B., Markiewicz, W. J.,
7 Marshall, J., Mckay, C. P., Mellon, M. T., Ming, D. W., Morris, R. V., Pike, W. T.,
8 Renno, N., Staufer, U., Stoker, C., Taylor, P., Whiteway, J. A. & Zent, A. P. (2009)
9 H₂O at the Phoenix Landing Site
10 10.1126/science.1172339. *Science*, 325, 58-61.
- 11 Spacek, W., Bauer, R. & Heisler, G. (1995) Heterogeneous and homogeneous
12 wastewater treatment -- Comparison between photodegradation with TiO₂ and the
13 photo-fenton reaction. *Chemosphere*, 30, 477-484.
- 14 Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. & Raulin, F. (2008) Search for organic molecules at
15 the Mars surface: The "Martian Organic Material Irradiation and Evolution" (MOMIE)
16 project. *Advances in Space Research*, 42, 2014-2018. doi:
17 10.1016/j.asr.2007.07.004.
- 18 Stalport, F., Coll, P., Szopa, C. & Raulin, F. (2009) Investigating the photostability of
19 carboxylic acids exposed to Mars surface radiation conditions. *Astrobiology*, 9, 543-
20 549.
- 21 Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Foing, B. & Ehrenfreund, P. (2006) The
22 effects of Martian near surface conditions on the photochemistry of amino acids.
23 *Planetary and Space Science*, 54, 296-302.
- 24 Ten Kate, I. L., Garry, J. R. C., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B. & Ehrenfreund, P.
25 (2005) Amino acid photostability on the Martian surface. *Meteoritics & Planetary
26 Science*, 40, 1185-1193.

- 1 Toulmin, P., Iii, Baird, A. K., Clark, B. C., Keil, K., Rose, H. J., Jr., Christian, R. P.,
2 Evans, P. H. & Kelliher, W. C. (1977) Geochemical and Mineralogical Interpretation
3 of the Viking Inorganic Chemical Results. *J. Geophys. Res.*, 82, 4625-4634.
- 4 Tsapin, A. I., Goldfeld, M. G., McDonald, G. D., Nealson, K. H., Moskovitz, B.,
5 Solheid, P., Kemner, K. M., Kelly, S. D. & Orlandini, K. A. (2000a) Iron(VI):
6 Hypothetical Candidate for the Martian Oxidant. *Icarus*, 147, 68-78.
- 7 Tsapin, A. I., Goldfeld, M. G., Nealson, K. H., Kemner, K. M. & Moskovitz, B. (2000b)
8 Self-sterilizing properties of Martian soil : possible nature and implications. United
9 States.
- 10 Wayne, R. P., Poulet, G., Biggs, P., Burrows, J. P., Cox, R. A., Crutzen, P. J.,
11 Hayman, G. D., Jenkin, M. E., Le Bras, G., Moortgat, G. K., Platt, U. & Schindler, R.
12 N. (1995) Halogen oxides: Radicals, sources and reservoirs in the laboratory and in
13 the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 29, 2677-2881.
- 14 Yen, A. S., Clark, B. C., Gellert, R., Morris, R. V. & Hurowitz, J. A. (2007) Zinc as an
15 Indicator of Alteration at the Martian Surface. *Seventh International Conference on*
16 *Mars*, 1353, 3335.
- 17 Yen, A. S., Kim, S. S., Hecht, M. H., Frant, M. S. & Murray, B. (2000) Evidence That
18 the Reactivity of the Martian Soil Is Due to Superoxide Ions. *Science*, 289, 1909-
19 1912.
- 20 Zent, A. P. (1998) On the thickness of the oxidized layer of the Martian regolith. *J.*
21 *Geophys. Res.*, 103, 31491-31498.
- 22 Zent, A. P., Ichimura, A. S., Quinn, R. C. & Harding, H. K. (2008) The formation and
23 stability of the superoxide radical (O_2^-) on rock-forming minerals: Band gaps,
24 hydroxylation state, and implications for Mars oxidant chemistry. *Journal of*
25 *Geophysical Research*, 113, E09001, doi: 10.1029/2007JE003001.

- 1 Zent, A. P. & Mckay, C. P. (1994) The Chemical Reactivity of the Martian Soil and
2 Implications for Future Missions. *Icarus*, 108, 146-157.
- 3 Zolotov, M. Y. & Shock, E. L. (2005) Formation of jarosite-bearing deposits through
4 aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars. *Geophysical Research*
5 *Letters*, 32.
- 6 Zuo, Y. G. & Holgne, J. (1992) Formation of Hydrogen-Peroxide and Depletion of
7 Oxalic-Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(II) Oxalato Complexes.
8 *Environmental Science & Technology*, 26, 1014-1022.
- 9
10

Recherche d'indices de vie sur Mars :

Caractérisation de l'évolution de molécules organiques soumises aux conditions d'irradiation et d'oxydation représentatives de la surface de Mars

La recherche de traces minérales ou organiques témoignant d'une habitabilité passée ou présente de la surface de la planète Mars est au cœur du programme d'exploration de la planète. De nombreuses molécules organiques ont pu être apportées ou synthétisées à la surface depuis la formation de la planète. Cependant, aucune molécule organique n'a été identifiée de manière ferme jusqu'à aujourd'hui. Or, les conditions environnementales martiennes actuelles sont favorables à l'évolution voire à la dégradation des molécules organiques à cause de la présence de rayonnement ultraviolet énergétique, de particules énergétiques et de processus d'oxydation. La compréhension de l'évolution des molécules organiques dans cet environnement permettra de préparer et d'aider à l'interprétation de futures missions d'exploration *in situ* de la surface de Mars comme les missions MSL 2011 et ExoMars 2018. Afin de caractériser l'évolution de la matière organique à la surface de Mars, j'ai développé un dispositif expérimental original permettant d'étudier l'évolution de molécules organiques soumises aux conditions d'irradiation et d'oxydation régnant à la surface de Mars. Ce dispositif est capable de simuler les interactions entre la matière organique, les phases minérales, la glace d'eau et le rayonnement UV. La première cible de cette étude est la glycine, un acide aminé du vivant. La glycine est rapidement photodissociée dans les conditions de température et de pression représentatives de la surface de Mars. La présence de particules minérales ne provoque pas d'effet catalyseur ou de protecteur sur l'évolution de la glycine. Au contraire la présence de glace d'eau semble accélérer la dégradation de la glycine, probablement grâce à la formation d'espèces radicalaires lors de la photolyse de la glace d'eau. Ces expériences ont permis de qualifier le dispositif expérimental et ouvrir de nombreuses perspectives.

Search for clues of life on Mars:

Characterization of the evolution of organic molecules exposed to irradiation and oxidation conditions relevant to the Mars surface

The search for mineral or organic clues of past or present habitability at the surface of Mars is one of the main objectives of the martian exploration program. Numerous organic molecules could have been brought or synthesized at the Mars surface until its formation, but no evidence of their presence on Mars was found up today. However the current martian environmental conditions are favorable to the evolution or even the degradation of organic matter because of the presence of energetic ultraviolet radiations, energetic particles and oxidation processes. The understanding of how organic molecules can evolve in this environment would allow to prepare and help for the interpretation of the data collected by the future martian *in situ* exploration missions as MSL 2011 and ExoMars 2018. To characterize the organic matter evolution at the surface of Mars I developed an original experimental device allowing to follow the evolution of organic molecules exposed to irradiation and oxidation processes occurring at the Mars surface. This experimental device is able to simulate the interactions between organic matter, mineral phases, water ice and UV radiation. The first target of this study is glycine, a biologic amino acid. The glycine is rapidly photodissociated under the temperature and pressure conditions representative of the martian environment. The mineral particles did not catalyze or protect the glycine, contrary to the water ice accelerating the glycine degradation probably through the formation of radical species during the water ice photolysis. These experiments allowed the qualification of the device and offer many opportunities.