



**HAL**  
open science

# Hydratation de la surface de Mars à partir des données du rover Curiosity

William Rapin

► **To cite this version:**

William Rapin. Hydratation de la surface de Mars à partir des données du rover Curiosity . Planétologie. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2016. Français. NNT : . tel-01462123

**HAL Id: tel-01462123**

**<https://theses.hal.science/tel-01462123>**

Submitted on 8 Feb 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

Présentée et soutenue le 23 novembre 2016 par :

**William RAPIN**

**Hydratation de la surface de Mars à partir des données du rover Curiosity**

---

### JURY

Henri RÈME	Professeur émérite, Université Paul Sabatier	Président du jury
Jannick INGRIN	Directeur de recherche, UMET	Rapporteur
Bruno BOUSQUET	Maître de conférences, Université de Bordeaux	Rapporteur
Cathy QUANTIN	Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1	Examinatrice
Olivier BEYSSAC	Directeur de recherche, IMPMC	Examineur
Pierre BECK	Maître de conférences, IPAG/ISTerre	Examineur

#### École doctorale et spécialité :

*ED SDU2E : Sciences de la Terre et des Planètes Solides*

#### Unité de recherche :

*IRAP - Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie*

#### Directeurs de Thèse :

*Sylvestre Maurice - Astronome à l'Observatoire Midi-Pyrénées*

*Pierre-Yves Meslin - Maître de conférences à l'Université Paul Sabatier*

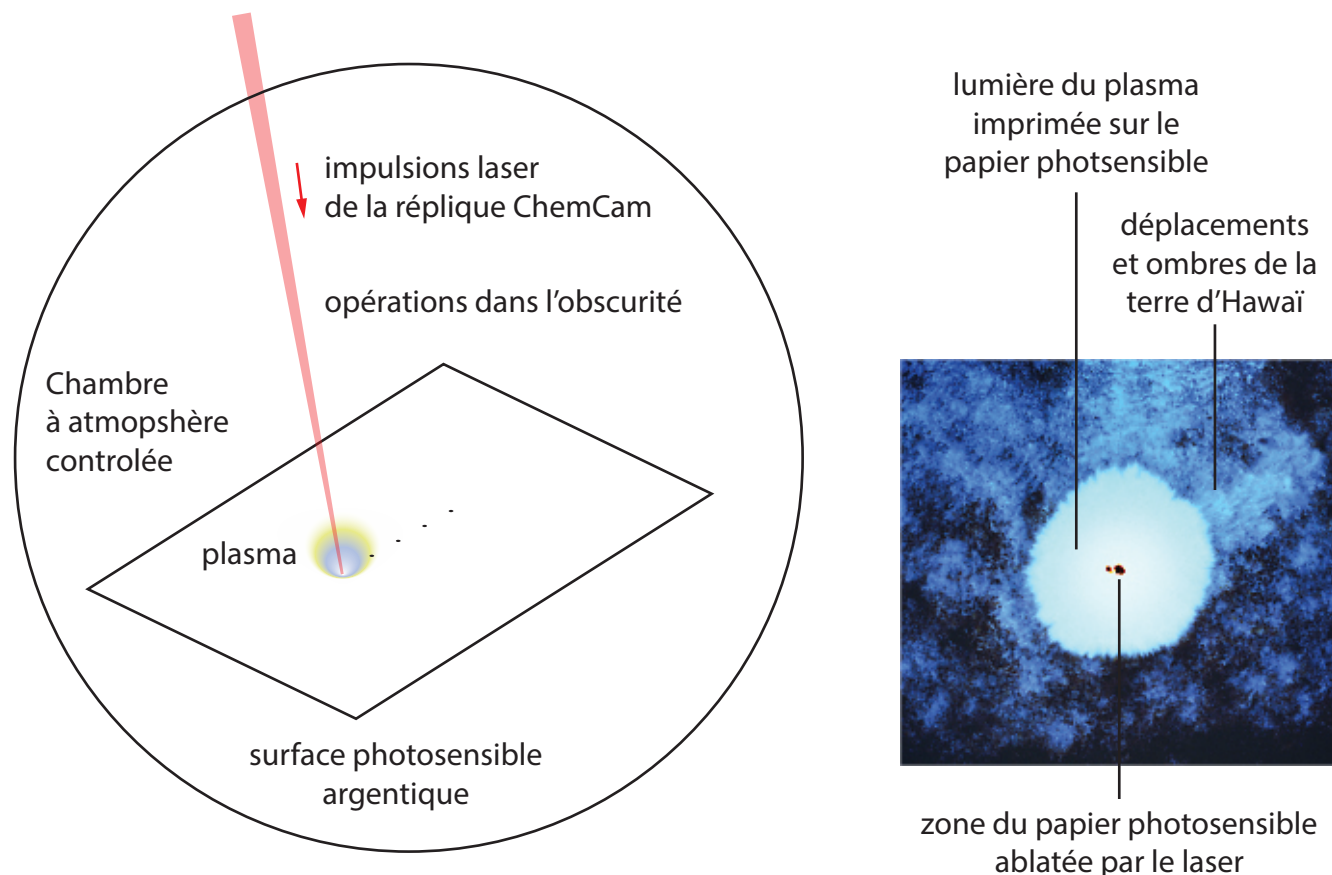






Laser Photogram\* by ChemCam - D, Diana Lui, 2016  
(impression film couleur 120 x 150 cm, pression terrienne, Terre d'Hawaii)

\* Terme créé (par l'artiste) en anglais, qui signifie photogramme à laser. Le schéma ci-dessous représente le montage mis en oeuvre pour la réalisation du photogramme. Le papier photosensible argentique est placé dans l'obscurité sur un support, puis soupoudré de terre d'Hawaii, et ablaté en 5 points par des impulsions laser :



“La signature de ChemCam - Comme sur Mars, les 5 points en ligne sur chaque plan film reprennent la signature de l'instrument. Les milliers de photos d'analyse prises par le télescope de ChemCam sur Mars et les emblématiques tirs lasers à 5 mini-trous sur le sol martien m'avait fortement marqué pendant mes recherches. En effet, pour chaque cible, l'instrument décompose et analyse ces courts éclats de lumière pour identifier les composants élémentaires. Cette recherche à identifier la terre martienne avec ces 5 tirs de laser représente les empreintes digitales du ChemCam. 'Sa signature' est trouvée un peu partout le long des kilomètres explorés par ChemCam depuis son atterrissage en 2012. Notre explorateur et chercheur du territoire extra-terrestre prolonge l'histoire de notre obsession qui depuis toujours tente à se situer par rapport à l'Univers.”

Diana Lui, 2016,  
*les étoiles de Diana*, Résidence 1+2, [1plus2.fr](http://1plus2.fr)



# Hydratation de la surface de Mars à partir des données du rover Curiosity

William Rapin

23 novembre 2016





# Remerciements

Ce travail de thèse de l'Université Paul Sabatier (UPS) a été rendu possible grâce au financement du Ministère de l'Éducation Supérieure et de la Recherche (MESR). Je remercie le président de l'université Bertrand Monthubert pour le soutien au projet ChemCam et à ces travaux de thèse. L'essentiel du travail a été réalisé à l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP) au sein de l'Observatoire Midi-Pyrénées (OMP) avec l'aide du Centre National d'Études Spatiales (CNES). Les opérations de la mission MSL/Curiosity et de l'instrument ChemCam sont financées aux États-Unis par le 'Mars Exploration Program' de la NASA. Le financement des opérations de l'instrument ChemCam en France en coordination avec les États-Unis est fourni par le CNES.

En dehors de l'implication dans les programmes d'exploration de Mars, cette thèse est également un projet personnel et je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné pendant ces trois années, ainsi que toutes celles qui m'ont soutenu sur le chemin.

D'abord mes encadrants Sylvestre et Pierre-Yves ; Sylvestre pour être venu me chercher tôt dans mes études supérieures en me guidant vers un métier s'associant à la passion, et pour avoir su être là quand il le fallait malgré les responsabilités. Tu déploies une énergie incommensurable chaque jour pour que nos projets naissent et se développent, que nos instruments arrivent sur Mars du mieux possible et que nous puissions tirer le meilleur des résultats. Tu as donné une part de cette incroyable énergie au démarrage et à la réussite de ces travaux de thèse, je t'en suis infiniment reconnaissant. Pierre-Yves, il est difficile pour moi de décrire avec exactitude l'intensité de ton dévouement à la connaissance scientifique ; que cela passe par ta recherche ou par ton enseignement. Tu as été un encadrant merveilleux. Malgré tes obligations d'enseignant et d'opérateur d'instruments martiens, tu m'as tenu à l'écart de l'éparpillement et initié aux exigences du métier, parfois (voire souvent) jusqu'à des heures déraisonnables ; mais tu ne m'en tiens pas rigueur, et ça c'est exceptionnel.

Merci à Jannick Ingrin et Bruno Bousquet pour avoir relu le manuscrit avec intérêt. Merci également à Cathy Quantin, Olivier Beyssac et Pierre Beck pour les échanges constructifs pendant et après la soutenance, et à Henri Rème pour avoir présidé le jury.

Je souhaite remercier chacun des membres de l'équipe ChemCam scientifiques et ingénieurs, en particulier ceux de l'IRAP pour l'accueil dans leur petite famille très dynamique. Olivier Gasnault notre papa à tous pour l'organisation de l'équipe, tu m'as beaucoup aidé et soutenu sur des plans très différents. Agnès pour ton soutien et le recul que tu m'apportes en tant qu'ancienne thésarde de Sylvestre. Olivier Forni et Jérémie pour vos conseils avisés, de la géologie, au LIBS en passant par le traitement de données. Susanne d'avoir grandement déblayé le terrain de l'hydrogène martien en LIBS puis pour les échanges passionnés autour de la normalisation du signal. Bruno, Yann et Laurent, experts ChemCam, pour leur aide au développement de la manipe en labo. J'aimerais aussi reconnaître l'aide d'Etienne, sa patience et gentillesse légendaire pour nos problèmes et projets informatiques. Malgré ta charge de travail, la pipeline ChemCam est entre de bonnes mains ! Merci également à Lionel d'Uston, pour son aide, sa bienveillance et ses anecdotes à n'en plus compter.

A l'observatoire, je remercie Eric Lecomte, spécialiste des salles blanches, pour son aide technique à plusieurs reprises sur la manipe, et le matériel pour la préparation de certains échantillons. Gilles, Frédérique et Micha pour leur aide essentielle à l'utilisation des outils de la plateforme planéto, et des coups de main occasionnels ! Mike Toplis pour les discussions enrichissantes et pour m'avoir laissé utiliser le four à hautes températures. Karine Demyk pour le prêt de sa précieuse microbalance. Au GET je remercie Priscia Oliva de m'avoir formé au tamisage par voie humide du 'JSC Mars 1' et prêté le matériel.

Je remercie toute l'équipe d'opérations au CNES, pour leur soutien, leur disponibilité et expertise. Eric, Valérie, Laurent, Christophe, Aurélie, Charles, Agnès, Frédérique, Vivian ; avec eux, la planification des activités sur Mars semble être parfois étrangement facile, leur expertise permet d'utiliser un instrument aussi complexe et précieux avec moins d'anxiété et plus de confiance. C'est aussi grâce à leur support au laboratoire que nous avons pu effectuer de nombreuses campagnes de mesures en salle blanche, je remercie en particulier Jean-François Fronton d'avoir accepté de nous aider très souvent. Aux opérations je n'oublierai pas la sympathique compagnie de l'équipe SAM lors des opérations jusque tard dans la nuit ! Surtout merci à David, notre vraie nounou indispensable au bon déroulement des opérations, et au moral des troupes. Il m'a aussi appris à faire des loopings à vélo au bord du canal.

Cette thèse a été l'occasion de travailler avec un cercle plus élargi de collègues. J'aimerais ici les reconnaître et les remercier pour leurs implications et discussions très enrichissantes. Pierre Beck de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) et Violaine Sautter du Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN) à Paris pour votre soutien, votre bonne humeur infaillible et pour m'avoir guidé notamment sur la problématique des verres et minéraux ignées hydratés. Didier Laporte au Laboratoire Magma et Volcans (LMV) pour son accueil à Clermont-Ferrand, avec qui j'ai réalisé et analysé des séries de basaltes hydratés en piston cylindre. Merci de m'avoir impliqué dans ces expériences dont vous avez une grande expertise. Boris Chauviré, Benjamin Rondeau et Nicolas Mangold, au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPGN) pour nous avoir fourni de nombreux échantillons d'opales, et pour les fructueux échanges autour des secrets de la silice terrestre et martienne. Christophe Drouet au laboratoire du CIRIMAT à Toulouse pour ton soutien à la calibration de l'hydrogène en élaborant toute une gamme d'hydroxyapatites.

Dans l'équipe ChemCam je veux aussi remercier les collègues, mais surtout amis, qui m'ont soutenu et redonné confiance ou aidé aux expériences, dès le début. Je pense à Marion, Nina, Erwin, Laetitia, Valérie, merci, on a bien rigolé quand on le pouvait et j'admire la brillante carrière qui vous attend.

Malgré ses responsabilités dans l'équipe ChemCam, j'ai souvent pu discuter avec Roger Wiens et bénéficier de son aide. Je souhaite le remercier pour son soutien et pour avoir favorisé un bon climat de travail franco-américain. Je remercie également Dave Vaniman pour les discussions pointues sur les mystères des sulfates de calcium martiens. Bethany Ehlmann pour m'avoir aidé à décrocher un post-doc qui me permet de poursuivre mon travail sur MSL et m'ouvre de nouvelles opportunités de recherche. Plus généralement je voudrais remercier l'ensemble de l'équipe MSL, du Jet Propulsion Laboratory (JPL), de Caltech et des autres laboratoires, il a été étonnement facile de s'intégrer à l'équipe et de collaborer.

J'aimerais reconnaître l'aide précieuse des étudiants qui ont travaillé avec moi de près ou de loin à l'occasion d'un stage. D'abord Quentin sur le traitement des données tir-à-tir, Fleur sur l'étude des sols en laboratoire, merci pour le temps passé à tamiser le JSC, Baptiste sur la granulométrie automatique des

roches martiennes et Kévin sur la pipeline de traitement des images RMI. Merci pour votre enthousiasme partagé et votre travail assidu !

Aussi je remercie Diana Lui et toute l'équipe de la Résidence 1+2 de m'avoir impliqué, avec Sylvestre, dans une expérience artistique que nous ne regrettons pas ! (voir page de garde)

En thèse on se serre les coudes avec les autres thésards, et j'ai eu la chance d'être très bien entouré. Camille est l'ami qu'il vous faut pour décompresser, être serein, et prendre la vie du bon côté. Avec Delphine, vous m'avez suivi avec une année d'avance depuis mes débuts de stagiaire en césure, je n'oublierai pas la camaraderie de l'IRAP et les parties de tarot. Philippe, merci d'avoir suivi l'aventure de la thèse avec moi depuis nos années à Sup. Damien et Cyril, merci pour votre bonne compagnie, et ces derniers instants magiques au ChemCam'Castle. David, d'avoir pu être un très court instant à ton niveau du swing, avant que tu ne deviennes le plus grand danseur parmi les thésards. Giovanni pour ton expertise en blagues du troisième degré, noice bro. Ilane, musicien et bricoleur hors-pair, pour avoir réalisé ensemble le plus grand simulateur d'assistance gravitationnelle en slip de bain. Je remercie toute la nouvelle génération de thésards qui perpétue nos belles traditions, le festival 'astrojeunes', la journée des thèses et j'en passe.

Enfin je voudrais remercier ma famille qui a toujours été là pour me soutenir, écouter les histoires martiennes et en débattre. Graziella a supporté en plus mes horaires de travail un peu compliqués. Et tous mes amis qui m'ont apporté de précieux soutiens et m'ont permis de garder un pied sur le monde extérieur. Je remercie Raph et les amis du club baignade, pour les aventures Toulousaines, et les vaillantes luttes contre la morosité des Français. Je pense aussi aux bons amis qui se sont lancés dans la thèse également après l'école, Arnaud, Emilien, Philippe, et Grégoire. Merci plus largement à tous mes proches qui m'ont encouragé sur la voie des planètes.



## Résumé

La recherche des phases hydratées présentes à la surface de Mars est essentielle à la connaissance de son passé habitable et du devenir de l'eau sur une planète bouleversée par des changements climatiques globaux. Avec l'arrivée de MSL/Curiosity dans le cratère Gale, de nouveaux moyens *in situ* ont été déployés pour caractériser l'hydratation de la surface. Parmi ceux-ci, la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) de l'instrument ChemCam permet une mesure de composition élémentaire à distance. L'utilisation en LIBS du pic d'émission de l'hydrogène Balmer alpha à 656.6 nm pour quantifier la teneur en eau est cependant l'objet d'une littérature encore très réduite.

Grâce à la réplique fonctionnelle de l'instrument martien, un banc expérimental LIBS a été développé en laboratoire afin d'analyser plusieurs séries d'échantillons hydratés d'intérêt géologique. L'installation a aussi permis de varier les paramètres expérimentaux afin d'évaluer leur effet sur la mesure LIBS de l'hydrogène, un point essentiel car ChemCam est un instrument polyvalent, utilisé sur des cibles à différentes distances, à différentes énergies et focalisations laser, et ce en fonction des contraintes opérationnelles sur Mars. A l'exception de quelques échantillons révélant des phénomènes spécifiques à l'hydrogène, l'issue de ces tests montre qu'une calibration linéaire est obtenue avec la teneur en eau, indépendante du type d'échantillon, et plusieurs normalisations du signal sont proposées afin de compenser les variations des conditions expérimentales.

Appliquée dans un premier temps aux veines de sulfates de calcium détectées dans toutes les unités géologiques traversées par le rover, cette calibration révèle dans celles-ci un niveau d'hydratation homogène correspondant à celui de la bassanite ( $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ ). Ce minéral se forme principalement par déshydratation du gypse et implique donc une précipitation de ce dernier dans les fractures à des températures inférieures à 60°C, puis la prévalence de conditions hyperarides jusqu'à la fin de la diagénèse permettant de le déstabiliser. Une exploration plus générale du signal d'hydrogène observé par l'instrument montre une importante diversité des signatures d'hydratation. La classification pétrologique des données *in situ* permet de mettre en évidence, à la lumière des essais effectués en laboratoire, un effet de la texture des roches sur le signal d'hydrogène. La présente étude, centrée sur certains types de cibles, permet de déterminer le niveau d'hydratation de phases particulières, comme des sulfates de magnésium dans des formations dendritiques, et de caractériser la teneur en eau de sédiments opalifères vraisemblablement formés par un épisode d'altération acide tardif.

Sur Mars, les mesures d'abondance en eau effectuées jusqu'à présent étaient restreintes à de rares expériences de pyrolyse ; cette étude montre que ChemCam apporte maintenant un nouveau moyen opérationnel pour la mesure de l'hydratation dont l'approche offre de nouvelles perspectives du fait de l'échelle de mesure, submillimétrique, et du très grand nombre de roches analysé.



# Abstract

The search for hydrated phases lying at the surface of Mars is essential to understand its habitable past and the fate of water on a planet disrupted by global climate changes. With the arrival of the MSL/Curiosity rover at Gale crater, new tools have been deployed *in situ* to characterize surface hydration. Among these, laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) performed by the ChemCam instrument enables remote measurement of elementary abundance. However, measuring the LIBS emission peak of hydrogen at 656.6 nm (Balmer alpha) to quantify target water content is poorly documented in the literature.

Using the instrument replica in the laboratory, an experimental platform has been developed to analyze a large series of hydrated samples of geological interest. The setup was also used to vary the experimental parameters in order to evaluate their influence on the LIBS hydrogen signal. This is an important part of the tests because ChemCam is a versatile instrument used on targets at different distances, and for different laser energy and focus depending on the operational constraint on Mars. Except for a few samples revealing effects specific to hydrogen, these tests show that a linear calibration curve with water content is achieved, independent on sample type, and that several normalization of the signal are proposed in order to compensate for the varying experimental conditions.

First applied to the calcium sulfate veins identified in all the geological units along the rover traverse, the calibration reveals on the veins a homogeneous hydration state corresponding the hemihydrate form, bassanite ( $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ ). This mineral most probably is formed by the dehydration of gypsum and therefore implies that it precipitated within the fractures at temperatures below 60°C, then hyperarid conditions prevailed which made it unstable. A more global analysis of the hydrogen signal observed by the instrument at Gale crater indicate an important variety of hydration signatures. A petrological classification of the targets highlights a rock texture effect on the LIBS hydrogen signal, which matches experimental results obtained at the laboratory. When centered on specific target types, the analysis of the hydrogen signal shows that the hydration state of several phases can be constrained. This study reports for instance on the magnesium sulfates present in dendritic features, and characterizes the water content of opaline silica, after their discovery within the sediments, which most probably formed by a late acidic event.

On Mars, measurements of water abundance have been limited to rare and bulk pyrolysis experiments. This study shows that ChemCam is an operational tool for measuring hydration, with a new approach based on the sampling scale, at a submillimeter level, and the large number of rocks being analyzed.





« Mars est une planète bien connue, à cause de sa proximité et de la transparence de son atmosphère. [...] Les régions vert-sombre tournent au jaunâtre à l'automne martien. Il pourrait s'agir de plantes du type thallophytes ou muscinées, ou d'algues de glacier. »

- J.C. Pecker, E. Schatzman. Ed. Masson et Cie, *Astrophysique générale*, 1959

« Ce qui embellit le désert, c'est qu'il cache un puits quelque part. »

-Antoine de Saint-Exupéry



# Sommaire

Chapitre 1 Contexte sur l'hydratation de Mars.....	21
1-1. Rôle de l'eau dans l'évolution de Mars.....	21
1-1.1. Accrétion, dégazage et échappement .....	21
1-1.2. Altération.....	24
1-1.3. Cycles du climat actuel.....	29
1-2. Le cratère Gale .....	31
1-2.1. Contexte géologique.....	31
1-2.2. Traverse du rover.....	33
1-2.3. Mesures de l'hydratation par MSL/Curiosity.....	36
1-2.4. Identification de phases hydratées.....	37
1-2.5. Problématiques et objectifs de la thèse.....	38
Chapitre 2 Calibration du signal d'hydrogène.....	43
2-1. La mesure de l'hydrogène en LIBS.....	43
2-1.1. 'Laser Induced Breakdown Spectroscopy' (LIBS).....	43
2-1.2. Effet de la pression et contribution atmosphérique.....	45
2-1.3. Le signal d'hydrogène.....	46
2-1.4. Quantification de l'hydrogène à basse pression .....	47
2-2. L'instrument ChemCam.....	48
2-2.1. Caractéristiques .....	48
2-2.2. Banc de mesure en laboratoire .....	50
2-3. Traitement du signal LIBS .....	52
2-3.1. Soustraction du 'dark' .....	53
2-3.2. Fit du pic d'hydrogène .....	54
2-3.3. Pics de carbone à 248 nm, d'oxygène à 778 nm et continuum .....	56
2-4. Sensibilité à la vapeur d'eau.....	58
2-5. Echantillons et mesures.....	60
2-5.1. Macusanite .....	60
2-5.2. Sols analogues .....	61
2-5.3. Sulfates de calcium.....	66
2-5.4. Sulfates de magnésium.....	69
2-5.5. Opales et silices .....	72
2-5.6. Standards basaltiques .....	77
2-5.7. Apatites.....	81
2-6. Calibration.....	83

Chapitre 3 Applicabilité aux données martiennes .....	91
3-1. Différences de paramètres laser .....	91
3-1.1. Energie laser .....	92
3-1.2. Irradiance .....	94
3-1.3. Diode laser CWL et autofocus .....	98
3-2. Différence de réponse instrumentale .....	98
3-2.1. Evaluation de la réponse instrumentale .....	100
3-2.2. Mesure de la réponse instrumentale relative avec lampes .....	104
3-2.3. Réponse instrumentale évaluée par les pics d'émission .....	107
3-2.4. Conclusion sur la réponse instrumentale .....	114
3-3. Besoin d'une normalisation robuste .....	115
3-3.1. Paramètres liés à l'irradiance laser .....	117
3-3.2. Pression totale .....	121
3-4. Variabilité tir-à-tir .....	124
3-5. Contribution d'un signal de surface .....	131
3-6. Contribution d'un signal de proximité .....	136
3-7. Discussion sur le choix de normalisation .....	139
3-8. Validations .....	140
Chapitre 4 Hydratation des sulfates de calcium .....	149
4-1. Sulfates de calcium sur Mars .....	149
4-2. Veines dans le cratère Gale .....	150
4-3. Mesures d'hydratation .....	153
4-4. Stabilité .....	156
4-5. Diversification des signatures observées .....	159
4-6. Conclusions .....	169
Chapitre 5 Hydratation dans le cratère Gale .....	175
5-1. Classification des données LIBS .....	175
5-2. Classification physique .....	179
5-2.1. Caractéristiques générales .....	179
5-2.2. Caractéristiques du profil tir-à-tir .....	181
5-3. Classification pétrologique .....	183
5-3.1. Roches sédimentaires .....	184
5-3.2. Roches ignées .....	190
5-4. Sols et poussière .....	192
5-5. Sulfates de magnésium .....	195
5-6. Silice hydratée .....	200
Chapitre 6 Outils pour l'exploration et l'analyse .....	213

6-1. Opérations martiennes.....	213
6-1.1. De l'intention à la donnée scientifique.....	213
6-1.2. ChemCam, l'instrument éclaireur .....	215
6-1.3. Une équipe opérationnelle flexible.....	219
6-2. Implications pour les travaux de thèse .....	221
6-3. Développement d'outils d'analyse de données .....	222
6-3.1. Outil d'imagerie RMI.....	223
6-3.2. Intérêt opérationnel.....	226
6-3.3. Base de données d'images.....	226
6-3.4. Implications.....	227
Annexe A. ....	215
A-1. Plasmas laboratoire.....	236
A-2. Echantillons de calibration .....	237
A-3. Test énergie laser sur veine martienne.....	238
A-4. Classification physique et normalisation (chapitre 5).....	239
A-5. Composition oxydes cibles avec effet de proximité .....	241
A-6. Signal d'hydrogène des sols .....	242
A-7. Imagerie .....	243
Annexe B. Publication : "Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars", <i>Spectrochimica Acta part B</i> , submitted .....	229
Annexe C. Publication : "Hydration state of calcium sulfates in Gale crater, Mars: Identification of bassanite veins", <i>EPSL</i> , 2016 .....	261
Bibliographie .....	271



# Introduction

L'eau est le principal facteur d'altération à la surface des planètes habitables. A l'état liquide, elle domine l'ensemble des processus d'altération physico-chimiques, entraînant avec elle la formation d'une extraordinaire diversité de minéraux secondaires. L'étude de l'habitabilité d'autres planètes, comme celle de Mars à travers son histoire géologique et climatique, dépend de la recherche de ces minéraux et d'autres traces laissées par l'action de l'eau à la surface. L'exploration de Mars a commencé avec la découverte depuis l'orbite des grandes 'vallées de débâcles' (Mariner 9) marquant des épisodes d'écoulements catastrophiques globaux ; elle continue aujourd'hui avec les premières analyses par diffraction X de sédiments argileux réalisées à sa surface (MSL/Curiosity).

L'histoire de l'eau sur Mars est intimement liée à son évolution. L'absence de tectonique des plaques et son climat tardif aride et froid a permis de conserver au cours des temps géologiques de nombreuses composantes de sa surface, leur conférant un âge bien plus avancé que les surfaces terrestres les plus anciennes. Les observations depuis l'orbite de ces surfaces anciennes indiquent que l'eau liquide était présente par le passé. D'après ces observations globales, Mars est une planète vraisemblablement marquée par d'importants changements climatiques, ayant produit des séquences sédimentaires complexes où se trouvent basaltes, sulfates, argiles et en de rares occasions carbonates [Bibring *et al.*, 2006; Ehlmann *et al.*, 2011]. Déterminer si l'eau était présente de manière épisodique ou au contraire sur de longues durées, pour former les minéraux hydratés observés à la surface ou dans la proche sous-surface, est un sujet de recherche très actif. L'eau a-t-elle laissé le temps à des formes de vie d'apparaître ? Qu'est-elle devenue ? Dans quelles proportions s'est-elle échappée de l'atmosphère, est-elle enfouie dans le sous-sol, ou réside-t-elle dans la structure des minéraux hydratés dont certains sont détectables à la surface ? Comprendre l'histoire de l'eau permet de retracer les bouleversements climatiques qu'a subi Mars. Afin de répondre à ces larges problématiques de recherche, il est nécessaire d'étudier l'hydratation actuelle de la surface de Mars ; de caractériser et répertorier les minéraux hydratés dans leur contexte géologique, de déterminer la distribution actuelle de l'eau, son cycle, et les mécanismes qui la déplacent ou l'ont déplacé d'un réservoir à un autre.

L'eau fut la principale ligne directrice des programmes d'exploration des rovers Spirit et Opportunity. Sur leurs différents sites, bien que dominés par une composante basaltique, la découverte de sulfates anhydres et hydratés, de silice amorphe, d'hématite sous forme de sphérules, et de phyllosilicates révèle l'existence d'un environnement ancien marqué par l'altération de l'eau, en conditions localement acides ou hydrothermales [Arvidson, 2016]. Avec l'arrivée de MSL/Curiosity à la surface des terrains sédimentaires du cratère Gale, de nouveaux moyens ont permis d'aborder plus précisément la thématique de l'habitabilité. Dans les premiers mois de la mission, l'analyse par diffraction X de sédiments fluvio-lacustres a révélé la présence d'argiles, et leur pyrolyse des traces de matière organique [Freissinet *et al.*, 2015]. L'ensemble de ces résultats montre l'importance et la complémentarité des mesures *in situ* par rapport aux observations orbitales dans l'étude de l'histoire géologique de Mars.

L'un des atouts principaux de la mission MSL repose sur une analyse minéralogique détaillée des sédiments permettant la détection de minéraux hydratés comme les argiles; mais la mesure de l'hydratation par Curiosity bénéficie aussi de nouvelles capacités, indépendantes du prélèvement et de l'analyse des



échantillons par forages. L'hydratation est l'objectif principal des mesures de l'instrument DAN (Dynamic Neutron Albedo) qui enregistre la signature d'atténuation et d'absorption neutronique de l'hydrogène dans la sous-surface à l'échelle du mètre. Un deuxième moyen de détection de l'hydrogène est apporté par ChemCam (Chemistry and Camera instrument) grâce à la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS en anglais: Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Cette technique permet d'obtenir la composition élémentaire grâce aux pics d'émission des principaux éléments excités dans le plasma induit par le laser. Parmi les pics analysés par le spectromètre de l'instrument, la mesure de l'hydrogène à 656.5 nm (Balmer alpha) constitue une détection directe de l'hydrogène.

Les mesures submillimétriques et rapides de l'hydrogène et des autres éléments en LIBS par ChemCam complètent les analyses minéralogiques des poudres de forages, qui fournissent uniquement des résultats moyennés à l'échelle du centimètre, et qui, du fait de la complexité opérationnelle qu'elles impliquent, sont beaucoup plus limitées en nombre. Cet ensemble de données, combinées aux autres mesures de MSL constituent un moyen d'analyse géochimique sans précédent dans l'exploration martienne. Néanmoins, la LIBS est une technique relativement jeune et si elle permet la mesure de nombreux éléments chimiques, l'étalonnage du signal d'hydrogène émis est le sujet d'une littérature encore très réduite. Dans quelle mesure le signal d'hydrogène de ChemCam peut-il être utilisé afin de déduire la teneur en eau et hydroxyles des cibles analysées sur Mars ? Quelles sont les implications géologiques associées aux mesures *in situ* de l'hydratation ? Ces deux questions représentent les principales problématiques des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Elles définissent des objectifs à la fois métrologiques, par la mesure LIBS de l'hydrogène encore inexploitée, et géochimiques, par la caractérisation des phases porteuses de l'hydrogène et des implications sur les conditions de formation et de diagénèse des sédiments trouvés dans le cratère Gale.

Dans le premier chapitre de ce mémoire [**Contexte sur l'hydratation de Mars**], nous présenterons plus en détails les problématiques liées à l'hydratation de Mars à la lumière des résultats orbitaux et *in situ*. Après avoir introduit la géologie du cratère Gale et une description des moyens analytiques apportés par le rover Curiosity, les objectifs précis des travaux de thèse seront énumérés.

Dans le deuxième chapitre [**Calibration du signal d'hydrogène**], nous introduirons la méthode LIBS servant à la mesure de l'hydrogène, puis l'instrument ChemCam, et nous décrirons en détails le banc expérimental mis au point pour effectuer les mesures LIBS en laboratoire, ainsi que le traitement des données effectué. Une description et une justification des échantillons choisis pour la calibration, ainsi qu'une description des mesures indépendantes réalisées pour estimer leur teneur en eau, seront faites. Enfin, nous présenterons les résultats de cette calibration.

Ensuite, le chapitre [**Applicabilité aux données martiennes**] discutera de l'importance des différences expérimentales entre les mesures LIBS effectuées sur Mars et en laboratoire. Après correction des différences de réponse instrumentale entre les deux dispositifs, une liste exhaustive des paramètres influençant la mesure LIBS de l'hydrogène sera dressée, et plusieurs méthodes de normalisation seront proposées afin de corriger de possibles biais. Les résultats d'une série de tests de validation seront présentés en vue de l'application de la calibration aux données martiennes.

Dans le chapitre [**Hydratation des sulfates de calcium**], nous présenterons les observations effectuées dans le cratère Gale sur des formations de sulfates de calcium remplissant les fractures des sédiments, représentant un ensemble de cibles intéressantes pour l'application de la calibration du signal d'hydrogène.

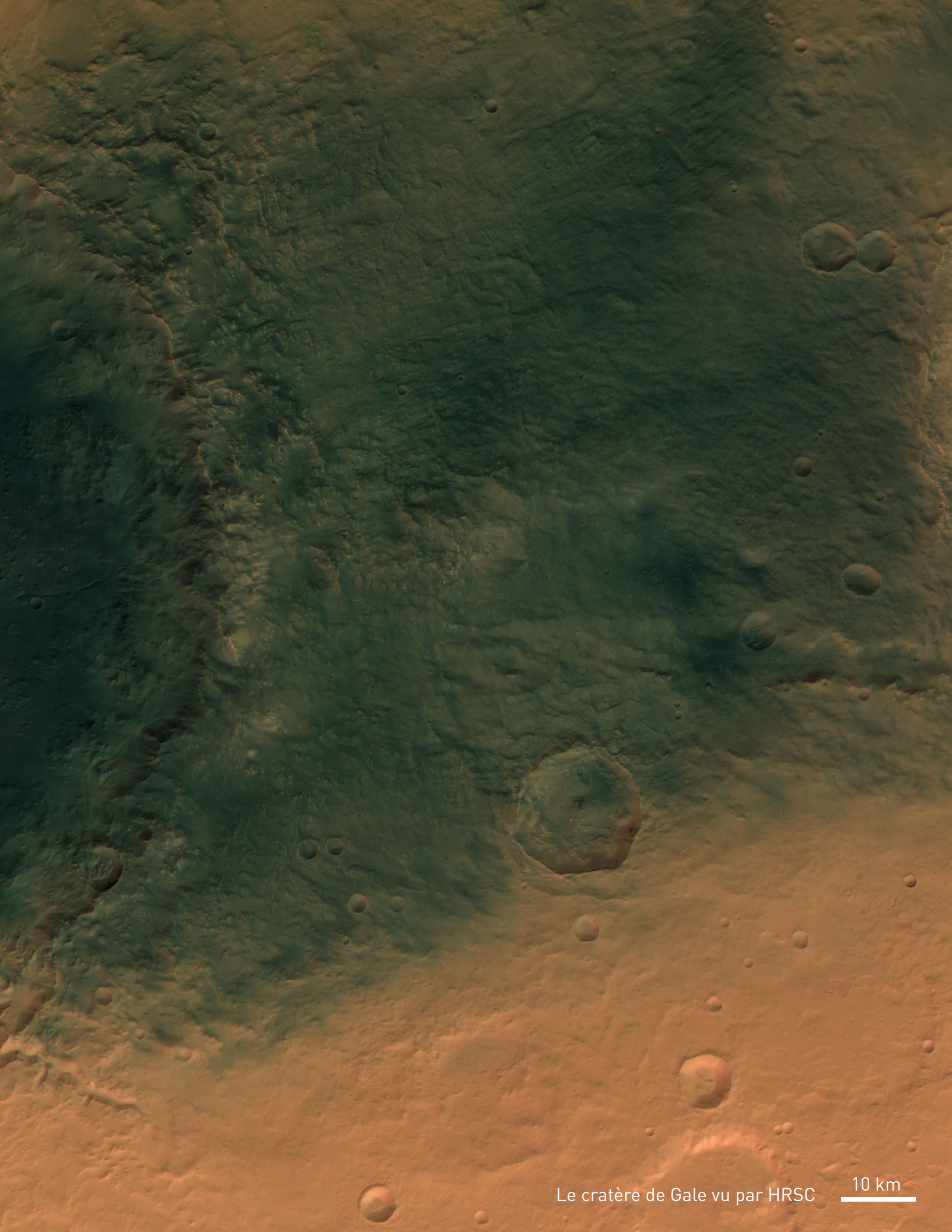
Le niveau d'hydratation mesuré sera discuté notamment en tant que contrainte sur les conditions tardives de diagenèse des sédiments dans lesquels ces sulfates ont été détectés.

Le cinquième chapitre [**Hydratation dans le cratère Gale**] constituera une exploration plus générale de l'hydratation de la surface martienne mesurée par ChemCam le long du parcours de Curiosity dans le cratère Gale. Nous montrerons leur complémentarité avec les résultats obtenus par d'autres instruments. Des cas de figures intéressants seront dégagés de l'ensemble, concernant notamment les forages dans les sédiments, les roches ignées, les détections de sulfates de magnésium et les enrichissements en silice amorphe.

Un dernier chapitre [**Outils pour l'exploration et l'analyse**] apportera une description des opérations effectuées sur Mars et discutera de l'investissement personnel impliqué. Il présentera des outils ayant été développés dans le cadre des travaux de thèse, mais ayant plus largement contribué à de nombreuses études et aux opérations de MSL/Curiosity par l'équipe scientifique.

Le mémoire sera conclu par des éléments de réponse apportés aux problématiques soulevées dans la première partie, tant vis-à-vis de la métrologie LIBS que des implications associées aux phases hydratées identifiées dans le cratère Gale. Enfin nous proposerons des pistes expérimentales permettant d'améliorer encore la compréhension des phénomènes affectant la mesure de l'hydrogène, et exposerons aussi de façon plus large le potentiel à venir de la caractérisation des phases hydratées dans le cratère Gale et ailleurs.





Le cratère de Gale vu par HRSC

10 km



# Chapitre 1 Contexte sur l'hydratation de Mars

L'étude de l'hydratation de Mars est un sujet vaste, tant l'eau est un acteur clé dans les grandes étapes de son évolution. Ce chapitre retrace les grandes problématiques liées à l'eau sur Mars depuis sa formation jusqu'à ses activités tardives observables aujourd'hui. Il résume l'état des connaissances de l'hydratation de Mars à travers les observations effectuées, grâce aux météorites, mais surtout par l'exploration depuis son orbite et *in situ*. Une deuxième partie introduit les problématiques plus spécifiques au cratère de Gale ainsi que les observations déjà effectuées, et l'exploration en cours par le rover MSL/Curiosity. Enfin nous exposons l'intérêt particulier d'étudier l'hydratation du site et les objectifs de la thèse.

## 1-1. Rôle de l'eau dans l'évolution de Mars

### 1-1.1. Accrétion, dégazage et échappement

L'abondance globale en eau de Mars acquise lors de sa formation est un paramètre important. D'un point de vue rhéologique, la présence d'eau (seulement 10 à 100 ppm d'équivalent eau) diminue la viscosité, affectant les phénomènes de transport de chaleur dans le manteau comme la conductivité ou la convection [Karato, 2008]. L'eau abaisse également la température de fusion des roches [Grove *et al.*, 2006]. Dans l'atmosphère, l'eau, initialement présente ou apportée par le dégazage du volcanisme et les impacts, est un puissant gaz à effet de serre avec le dioxyde de carbone et d'autres composés comme le méthane ; mais présente à la surface ou dans la sous-surface, l'eau est surtout un important facteur d'altération physique et chimique.

L'abondance initiale en eau de Mars est encore mal connue. Elle est globalement fixée à la fin de la phase d'accrétion des premiers millions d'années de formation du système solaire. Les modélisations concordent à prédire que Mars est un cas particulier comparé aux autres planètes telluriques internes de notre système car sa formation aurait été largement influencée par la migration des planètes géantes Jupiter et Saturne, limitant sa taille à celle d'une protoplanète. Alors que ces modèles justifient la présence d'une ceinture d'astéroïdes tronquée et d'une planète Mars plus petite que la Terre à cause de la déstabilisation des planétésimaux dans sa zone d'accrétion liée à la migration de Jupiter, ils montrent aussi que comparé à la Terre ou Vénus, Mars a probablement absorbé une plus grande proportion des planétésimaux provenant de l'extérieur du système du fait de leur déstabilisation par les géantes gazeuses [Morbidelli *et al.*, 2000; Lunine *et al.*, 2003; Walsh *et al.*, 2011]. Les parties extérieures du système solaire, largement enrichies en eau comparé au disque interne, auraient apporté à Mars l'équivalent d'une teneur en eau moyenne de l'ordre de 0.1-0.2 %m, en comparaison à environ ~0.05 %m pour la Terre [Brasser, 2012].

Le rapport entre l'abondance d'hydrogène et celle du deutérium permet de contraindre les possibles origines des réservoirs d'eau dans le système solaire. Dans le cas des planètes telles que Mars, l'échappement atmosphérique a, très tôt, considérablement modifié la valeur de ce rapport [Owen *et al.*, 1988; Krasnopolsky, 2000; Leshin *et al.*, 2013].

L'évolution de l'abondance en eau de Mars peut néanmoins être étudiée à travers les météorites martiennes trouvées sur Terre. L'origine martienne commune d'une série de météorites, dites 'SNC' de leurs noms Shergottites, Nakhrites et Chassignites, a été déterminée entre autres à partir des rapports des isotopes de l'oxygène indiquant une origine commune [Clayton and Mayeda, 1996] et des liens entre la composition isotopique des gaz piégés dans les météorites et les mesures effectuées dans l'atmosphère actuelle de Mars par les sondes Viking [Bogard and Johnson, 1983]. Les proportions de certains minéraux ignées hydratés présents dans les météorites sont indicatrices de la teneur en eau piégée lors de la solidification du magma. La plupart des météorites contiennent une teneur en moyenne en eau de l'ordre de 50 – 150 ppm [Leshin *et al.*, 1996], indiquant une faible abondance en eau dans le manteau, entre 5 et 30 ppm en estimant une fusion partielle de 10-20% et sans dégazage [Filiberto and Treiman, 2009]. Les résultats de ces études sont toujours sujet à débat puisque, pour ces météorites, le degré de dégazage du magma ou de volatilisation de l'hydrogène lors de l'impact, afin de déduire une contrainte sur la teneur initiale du manteau, n'est pas clairement connu et pourrait expliquer les faibles teneurs obtenues [Dreibus and Wanke, 1985; Mysen *et al.*, 1998; McSween *et al.*, 2001].

Par ailleurs, d'autres études, basées en particulier sur les shergottites dont l'origine est clairement mantélique d'après leur composition minéralogique et leurs caractéristiques pétrologiques (*e.g.* Muschelwhite *et al.* [2005]), indiquent une teneur en eau totale du magma source entre 55 et 220 ppm. Cette teneur est estimée grâce à l'abondance d'hydroxyapatites et d'amphiboles parmi les résidus lors de la cristallisation [McCubbin *et al.*, 2012]. L'hydratation du magma initial, plus élevée que les moyennes déduites des météorites, montre qu'un important dégazage a dû avoir lieu et que le manteau de Mars aurait effectivement pu être une source importante d'eau dans l'environnement à la surface et dans la croûte [Grott *et al.*, 2012].

La découverte récente d'un nouveau type de météorite, une brèche basaltique (NWA 7034), indique une teneur en eau bien plus importante que les précédentes avec jusqu'à 0.6 %m d'eau d'origine extraterrestre [Agee *et al.*, 2013]. Bien que le réservoir correspondant puisse être principalement crustal, cette nouvelle découverte relance le débat sur la représentativité des précédentes météorites étudiées et sur l'origine du réservoir d'eau martien échantillonné par leur biais, crustal ou mantélique.

Le bilan de l'eau à la surface de Mars lors de son évolution est donc encore mal défini tant l'importance des sources d'eau internes principalement par le volcanisme, ou externes par les impacts, sont encore sujettes à débat. Les modèles montrent que l'efficacité du dégazage, apportant l'eau et les autres éléments volatiles du manteau comme le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène, les halogénures d'hydrogène, etc. dépend lui-même de la teneur en eau du manteau ; mais indiquent aussi que la majorité de ce réservoir a dû être dégazé au cours du premier milliard d'années d'évolution de la planète [Grott *et al.*, 2011].

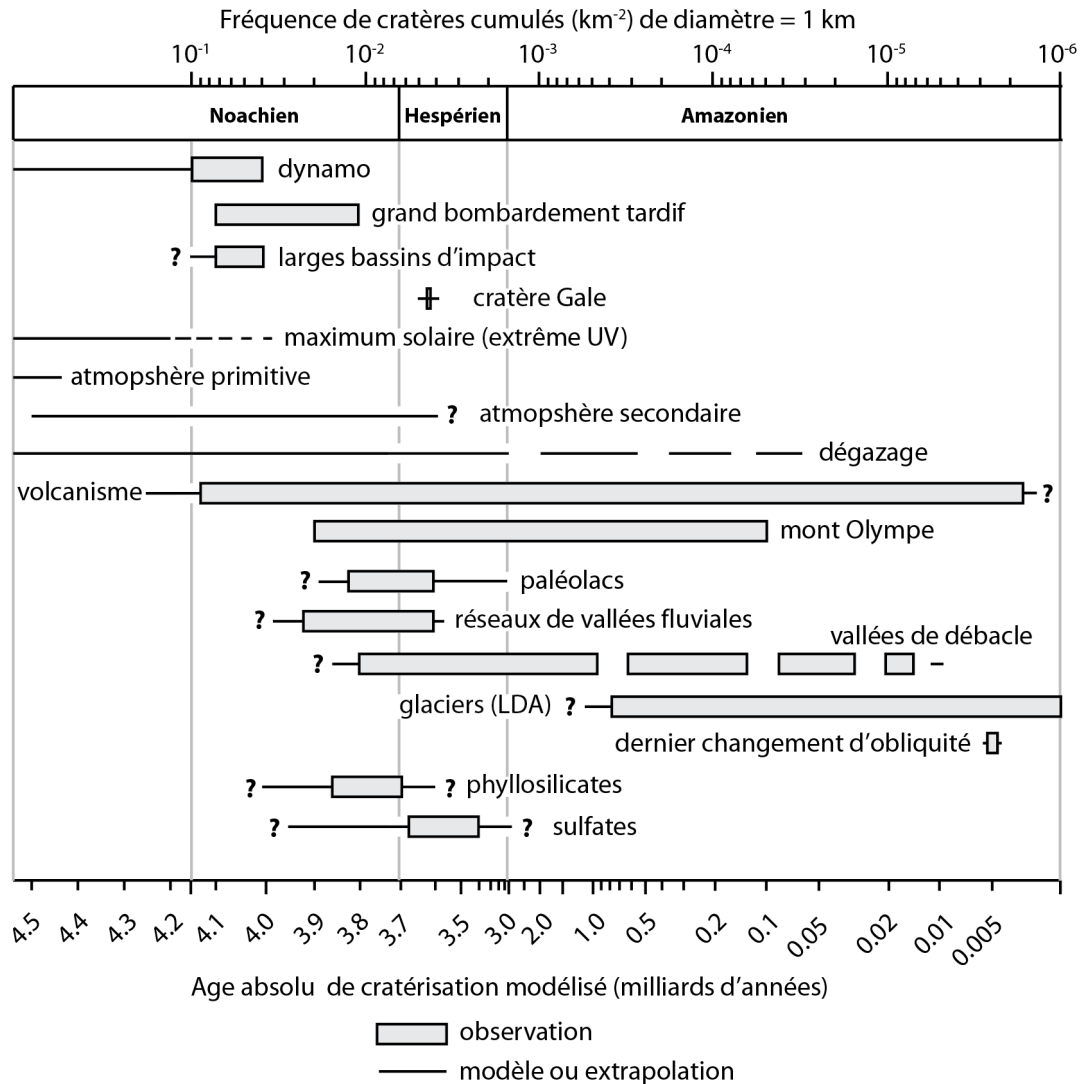


Figure 1-1 : Repères dans l'histoire hydrologique de Mars à partir d'âges dérivés de la cratérisation, d'après les références mentionnées dans le texte.

Une fois dans l'atmosphère, divers processus déterminent le devenir de l'eau et des autres espèces volatiles. L'atmosphère martienne a changé considérablement selon trois étapes principales. En premier, la proto-atmosphère, ou atmosphère primordiale, est le résultat de l'accrétion lors des premiers millions d'années et se compose majoritairement de dihydrogène, mais également d'eau et dioxyde de carbone lié à des dégazages rapides, comme potentiellement celui d'un océan magmatique [Elkins-Tanton, 2008]. Ce premier réservoir atmosphérique s'est ensuite échappé sous le rayonnement intense du soleil jeune dans l'extrême UV [Lammer et al., 2008; Tian et al., 2009] pour former une atmosphère secondaire vraisemblablement enrichie en dioxyde de carbone avec une présence non négligeable d'eau. Celle-ci se forme sous l'effet combiné du dégazage, des apports météoritiques, et de l'échappement lié à l'activité du soleil encore jeune. Enfin, une diminution de l'activité volcanique et des mécanismes d'échappement ont conduit à l'érosion progressive de l'atmosphère jusqu'à son état actuel. Les modèles prédisent que l'interaction atmosphère –



vent solaire durant cette période tardive peut justifier une perte de seulement ~200 mbar maximum [Chassefière et al., 2007; Manning et al., 2011; Lammer et al., 2012] mais l'efficacité des différents mécanismes d'échappement, probablement spécifiques à Mars, est encore à l'étude et la sonde MAVEN va permettre de mieux contraindre ce problème [Jakosky et al., 2015].

Le réservoir en eau global peut être représenté en hauteur d'eau moyenne équivalente à la surface, en anglais 'global equivalent level' (GEL). Dans cette unité, l'apport en eau initial modélisé par accrétion sur Mars pourrait être de l'ordre de 600 – 1200 m GEL [Lunine et al., 2003]. D'après les modèles, la perte en eau par échappement atmosphérique lors des derniers milliards d'années serait limitée à 90 m GEL [Lammer et al., 2012]. Le rapport D/H mesuré actuellement à la surface montre qu'une partie plus importante du réservoir initial a été perdue [Donahue, 2004], donc probablement très tôt, avec l'érosion de l'atmosphère primordiale. Néanmoins, une grande partie de l'eau pourrait être encore présente, stockée dans la sous-surface [Barabash et al., 2007], car ce réservoir est responsable des traces d'érosion et d'altération visibles à la surface, qui sont postérieures à l'échappement de l'atmosphère primordiale

### 1-1.2. Altération

Bien que le devenir d'une majeure partie de l'eau martienne ne soit pas encore élucidé, les marques de sa présence en sous-sol et à la surface de Mars sont encore visibles aujourd'hui. L'altération par l'eau a modifié la géomorphologie en creusant de nombreuses vallées, mais aussi en produisant des minéraux spécifiques notamment des sulfates et des argiles identifiés sur les affleurements, depuis l'orbite mais aussi analysés en détails *in situ*. Ces différents produits de l'érosion mécanique et de l'altération chimique apportent non seulement une contrainte supplémentaire sur le réservoir d'eau global actuel, mais sont surtout indicateurs des conditions climatiques passées ayant permis l'émergence de tels phénomènes d'altération plutôt que d'autres.

D'importants indices en faveur d'un climat passé plus chaud et humide sont basés sur une géomorphologie marquée par la présence d'eau liquide. Ces formations correspondent essentiellement à des vallées fluviales et des deltas, des paléolacs et des 'vallées de débâcle' limitées aux régions du Noachien et de l'Hespérien (figure 1-1).

La plupart des réseaux de vallées sont identifiés sur les terrains anciens du Noachien mais aussi dans les régions de l'Hespérien tardif il y a 2,9 milliards d'années. Ils se seraient formés par écoulement d'eau sur une surface de drainage, possiblement liée à la précipitation d'eau de pluie, bien que leur mécanisme exact de formation et les durées d'écoulement, permanent ou épisodiques soient encore débattues [Carr and Clow, 1981; Mangold et al., 2004; Hynes et al., 2010; Leshin et al., 2013]. Leur morphologie permet néanmoins d'estimer le débit associé, similaire aux activités fluviales terrestres [Irwin et al., 2005], mais ne contraint que difficilement le volume d'eau correspondant.

Des paléolacs sont présents dans un certain nombre de cratères d'impact ou d'autres dépressions topographiques [De Hon, 1992; Cabrol and Grin, 1999, 2001, 2003]. Ils sont identifiés par une variété de caractéristiques locales : des cônes alluviaux, des deltas, des terrasses stratifiées et des traces d'anciens rivages. Ils sont fréquemment liés à un réseau de vallées fluviales visibles en amont ; parmi les exemples les plus remarquables, le cratère de Gale dont l'analyse *in situ* des formations sédimentaires inférieures montre leur déposition dans un environnement fluvial et lacustre [Grotzinger et al., 2015] (section 1-2).

La plupart de ces systèmes lacustres semblent dater du Noachien tardif ou du début de l'Hespérien, mais certaines études placent la formation de certains lacs jusqu'à la fin de l'Hespérien [Mangold and Ansan, 2006; Mangold et al., 2012] (figure 1-1).

Les 'vallées de débâcle' ne doivent pas être confondues avec les vallées fluviales. Bien que les deux marquent un écoulement d'eau à la surface, leur caractère catastrophique se démontre par la morphologie de l'érosion du terrain impliquant des débits jusqu'à cent fois supérieurs aux plus grands fleuves terrestres [Burr et al., 2002; Williams and Malin, 2004] et les événements associés ont pu se dérouler en seulement quelques jours [Manga, 2004]. Ces grandes vallées correspondent à un pic d'activité dans l'Hespérien tardif et au début de l'Amazonien [Tanaka, 1986], le réservoir d'eau associé varie selon les modèles d'un minimum de 40 m GEL [Carr and Head, 2015], jusqu'à 500 – 1000 m GEL [Carr, 1987; Baker et al., 1991]. Ces écoulements catastrophiques correspondent vraisemblablement à une déstabilisation d'édifices riches en eau ou glace comme le montre l'existence de terrains chaotiques en amont de ces vallées. Le devenir de l'eau associée à ces événements reste inconnu ; ils interviennent après le maximum d'activité solaire dans l'extrême UV (figure 1-1), il est donc possible qu'une grande partie soit encore présente sur Mars de nos jours.

Alors que les paléolacs pourraient exister sous une certaine couche de glace et que les vallées de débâcle peuvent correspondre à une déstabilisation rapide de larges réservoirs d'eau formant un permafrost, les vallées fluviales apportent une contrainte importante car il est difficile de concevoir leur formation autrement que par un écoulement d'eau liquide à la surface. L'activité des dernières vallées fluviales semble avoir cessé simultanément à la fin de l'Hespérien [Bouley and Craddock, 2014], une époque pour laquelle il est encore extrêmement difficile d'expliquer la présence d'une atmosphère suffisamment dense pour supporter des écoulements d'eau liquide permanents [Chassefière et al., 2007; Lammer et al., 2012]. Récemment, Bouley et al. [2016] montre que la distribution des vallées fluviales actuelle correspond à l'accumulation de glace d'eau le long des tropiques sud de Mars durant le Noachien et l'Hespérien, du fait que son axe de rotation était différent avant le développement des volcans de Tharsis.

Les minéraux formés par l'action de l'eau sur la croûte basaltique martienne sont des marqueurs des conditions climatiques passées. Lorsqu'ils sont mis à jour à la surface ils peuvent être identifiés à distance par spectroscopie infrarouge de réflectance. Les spectro-imageurs OMEGA (Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau les Glaces et l'Activité) [Poulet et al., 2005; Bibring et al., 2006] et CRISM (Compact Reconnaissance Infrared Spectrometer for Mars) [Mustard et al., 2008; Murchie et al., 2009] ont ainsi permis de révéler une distribution à grande échelle des minéraux issus de l'altération aqueuse. Une chronologie minéralogique se dessine alors à la surface de Mars, où de nombreux sites argileux et certains carbonates sont découverts sur les régions Noachiennes, et des dépôts de sulfates principalement sur les terrains de l'Hespérien (figures 1-1 et 1-2).

Les argiles sont de très bons marqueurs des conditions d'altération dans lesquelles elles se sont formées du fait de l'existence de différents groupes de minéraux argileux. Leur formation requiert une exposition prolongée des roches avec une solution aqueuse. Les argiles sont découverts depuis l'orbite dans des contextes géologiques très divers : dans des couches sédimentaires, mais aussi sur les affleurements de croûtes sans stratigraphie apparente, dans des plaines et bassins, et surtout en grande partie associés aux cratères d'impacts [Carter et al., 2013]. Cette distribution reflète des processus de genèse variés et un cycle des argiles par certains points similaire au cycle des argiles terrestres [Ehlmann et al., 2012; Carter et al.,

2013]. Elle montre qu'une grande partie s'est probablement formée par la présence d'eau en sous-surface durant le Noachien. Les cratères d'impacts présentent l'intérêt de mettre à jour les couches inférieures de la surface, mais peuvent aussi biaiser l'observation car l'hydrothermalisme induit pourrait produire lui-même des minéraux hydratés comme des argiles [Tornabene et al., 2013]. On remarque que les identifications d'argiles depuis l'orbite ne sont pas vraiment corrélées aux morphologies d'érosion fluviales de l'Hespérien (figure 1-3), renforçant l'idée d'une formation largement Noachienne, mais aussi d'un possible biais observationnel lié à la couverture de poussière (figure 1-2A), à l'érosion et la dissémination des argiles.

Comparé aux argiles, seuls des dépôts très localisés de carbonates ont été découverts [Carter et al., 2013]. Initialement identifiés dans des météorites martiennes (ALH84001), ces minéraux sont importants car ils représentent potentiellement un réservoir clé pour le stockage du dioxyde de carbone atmosphérique et impliquent la présence d'eau liquide [Niles et al., 2012]. Les carbonates martiens ont été trouvés en très faible proportion (2 – 5 %m) dans l'analyse de la poussière et des sols [Bandfield et al., 2003; Boynton et al., 2009; Leshin et al., 2013]. La présence de carbonates enfouis sous quelques kilomètres au fond du cratère d'impact Leighton montre la possibilité d'un réservoir profond de carbonates [Michalski and Niles, 2010] bien que leur détection reste mineure sur les données orbitales globales.

Des sulfates ne sont également détectés qu'en de rares occasions depuis l'orbite, notamment du fait que les sels anhydres ou partiellement hydratés perdent la plupart de leurs bandes d'absorption infrarouges liées à leur hydratation [Hanley et al., 2011]. Les découvertes orbitales sont donc principalement limitées aux sulfates hydratés, et les contextes dans lesquels ils sont trouvés sont principalement sédimentaires, dans les dépôts stratigraphiques visibles sur les flancs des grands canyons comme Valles Marineris [Roach, 2009; Flahaut et al., 2010, 2012] mais aussi dans d'autres localités, souvent liés à d'autres unités de phyllosilicates [Gendrin et al., 2005; Wray et al., 2010]. Par analogie aux sulfates terrestres, il est possible d'imaginer la formation des sulfates par évaporation de l'eau en surface mais d'autres mécanismes peuvent également les former en profondeur par hydrothermalisme.

L'exploration *in situ* notamment par les MER a permis également d'inventorier un certain nombre de minéraux hydratés. Alors que les roches analysées sont globalement limitées de par une composante basaltique, l'altération se voit d'un point de vue minéralogique car les rovers ont néanmoins rapporté la présence de sulfates (comportant Mg, Fe, Ca), de silice amorphe, et de phyllosilicates [Glotch et al., 2006; Ruff et al., 2007, 2008]. L'ensemble de ces éléments, et l'étude détaillée des affleurements, notamment la découverte d'hématite sous forme de sphérules, montrent l'action d'un environnement ancien dominé par l'altération acide en présence de sulfates [Ming et al., 2007]. La question reste de savoir si ces caractéristiques correspondent à un climat local ou si elles sont représentatives d'un climat global prévalant au cours de l'Hespérien. Avec l'arrivée de MSL dans le cratère de Gale et la découverte d'argiles dans un contexte fluvio-lacustre, de nouvelles données paléo climatiques sont apportées sur cette époque de l'histoire martienne (section 1-2).

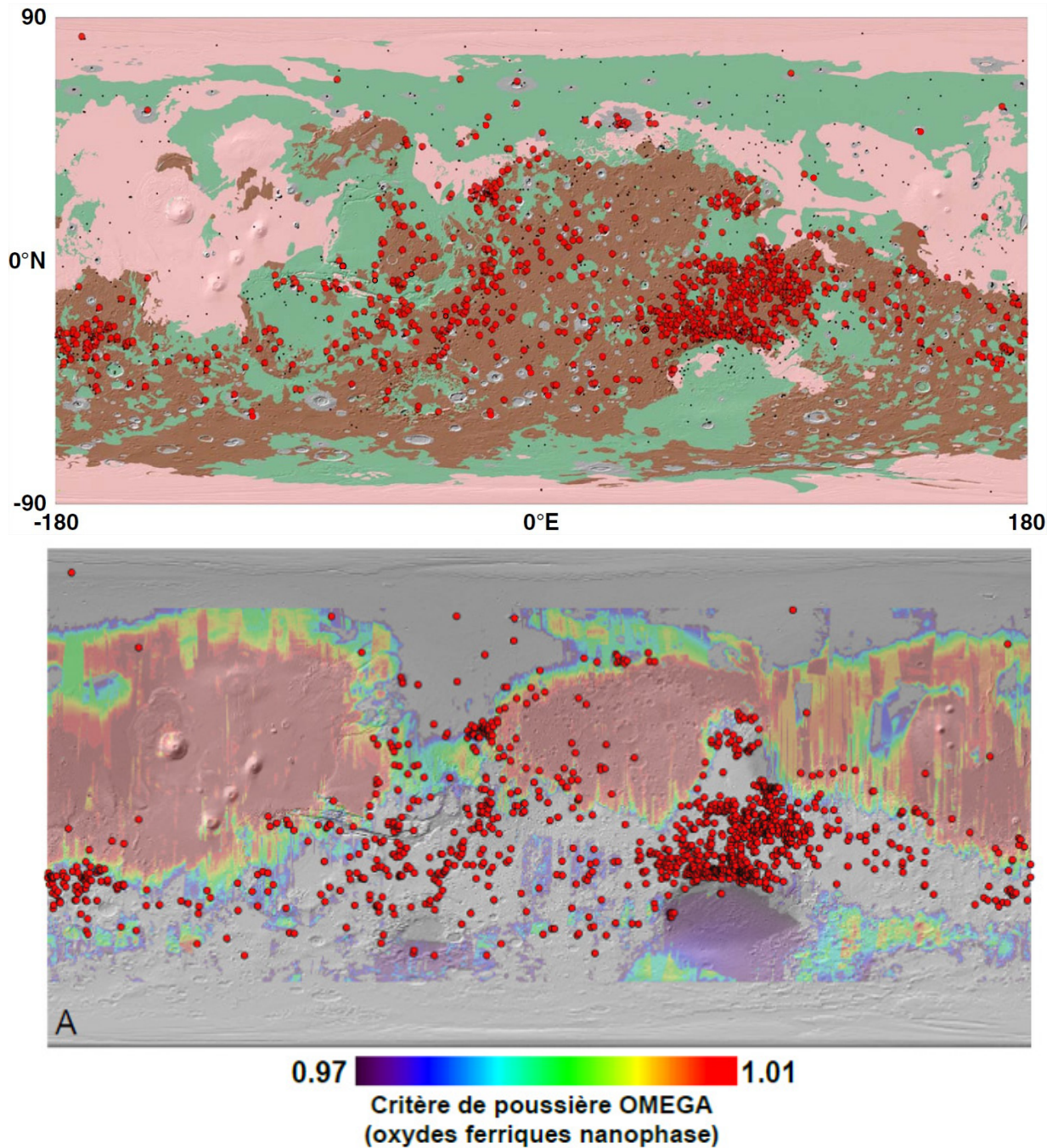


Figure 1-2 : Localisations des minéraux hydratés (phyllosilicates) par spectroscopie infrarouge CRISM et OMEGA, superposées à l'âge des surfaces, Noachien en rouge, Hespérien en vert et Amazonien en rose (au-dessus), et l'indice de couverture de poussière (en dessous) [Carter *et al.*, 2013].

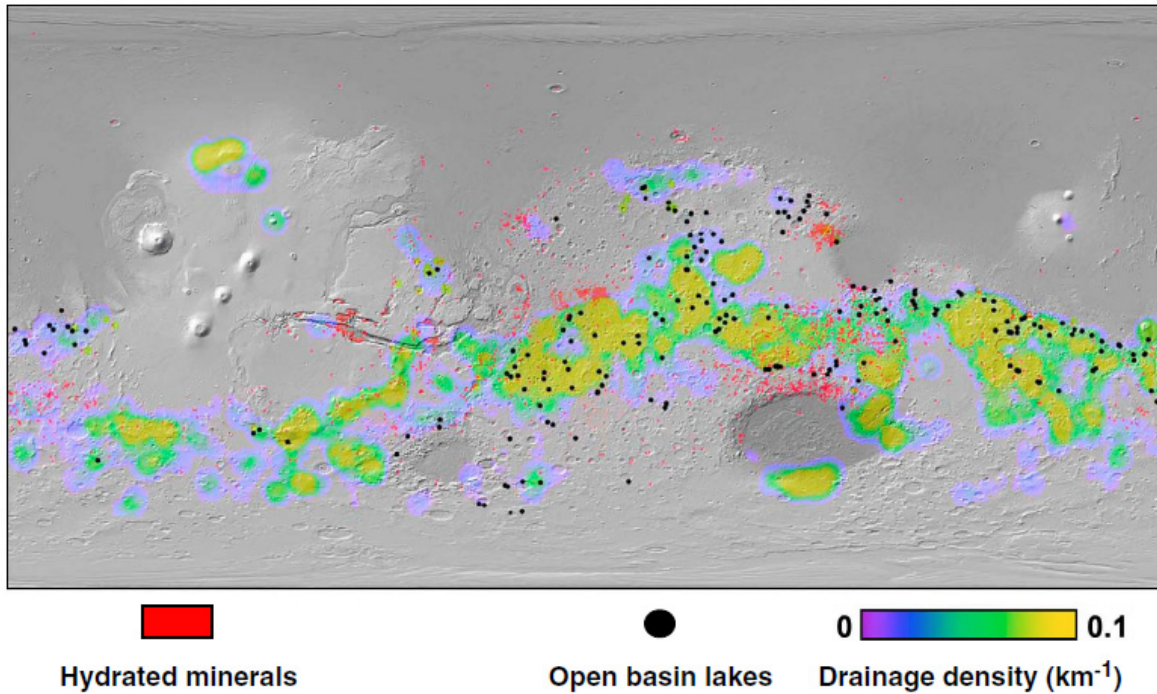


Figure 1-3 : Localisation des principaux paléolacs [Fassett and Head III, 2008], des superficies de drainage des réseaux de vallées [Hynek et al., 2010] et celle des détections de minéraux hydratés visiblement décorrélés [Carter et al., 2013].

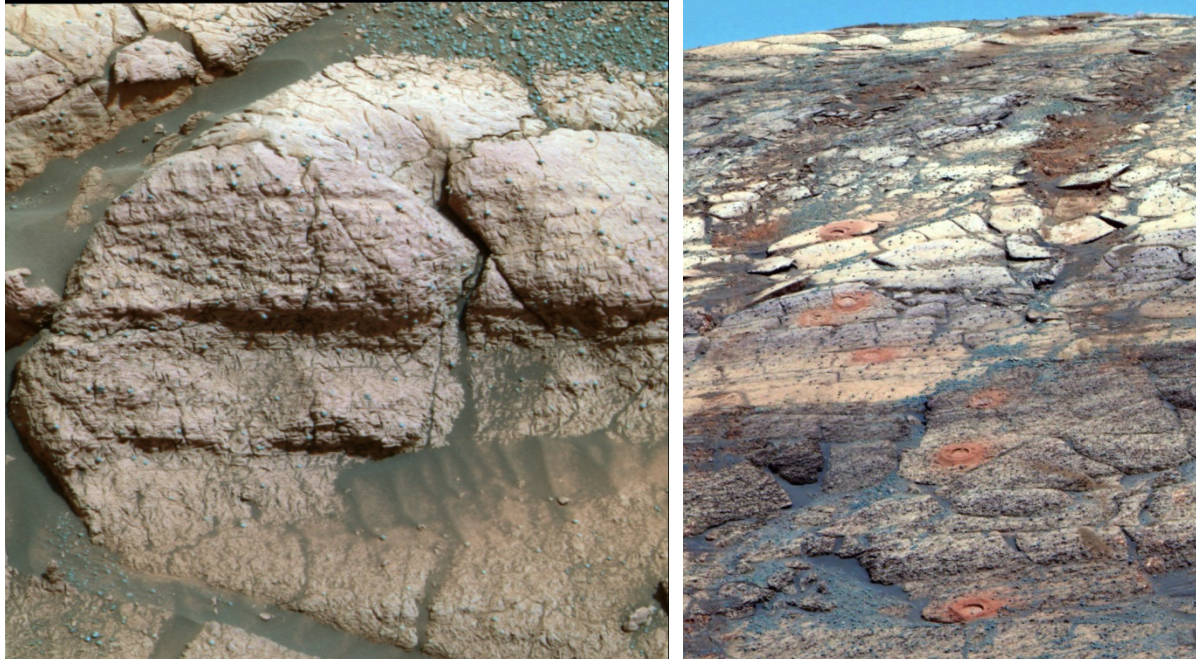


Figure 1-4 : 'El Capitan' (à gauche) et 'Karatepe' du cratère Endurance (à droite) par Opportunity sont des affleurements de Meridiani Planum. Du fait des sulfates principalement de magnésium et fer et d'autres sels, ces roches pourraient contenir de 6 à 22 %m d'eau [Ming et al., 2007], d'après la minéralogie dérivée par Clark et al. [2005] ne tenant pas compte des composantes amorphes (images: NASA/JPL/Cornell).

La spectroscopie proche infrarouge montre qu'une grande diversité de minéraux hydratés existe à la surface, la couverture globale reste cependant biaisée par la poussière pouvant couvrir les affleurements. Les instruments *in situ* des MER apportent une analyse locale plus approfondie avec un contexte pétrologique détaillé, mais ni la spectroscopie infrarouge orbitale, ni l'instrumentation des MER ne permet de quantifier réellement les teneurs en eau afin de contraindre l'importance des réservoirs associés. La teneur en eau a pu être évaluée lorsque les composantes minérales principales peuvent être contraintes grâce à certaines hypothèses sur les assemblages observés mais l'incertitude reste importante [Ming *et al.*, 2007] (e.g. figure 1-4).

### 1-1.3. Cycles du climat actuel

Mars est aujourd'hui dominée par un climat globalement froid et sec. Le contenu annuel moyen en eau dans l'atmosphère ne représente que  $\sim 10 \mu\text{m GEL}$  [Smith, 2004]. La poussière de Mars est en partie le produit de l'altération en surface dans cet environnement. Elle est majoritairement constituée d'oxydes ferriques nanophases [Ody *et al.*, 2012] pouvant contenir une certaine quantité d'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles par liaison hydrogène, qui produisent leurs bandes d'absorption dans le proche infrarouge à  $\sim 3 \mu\text{m}$ , systématiquement observées depuis l'orbite [Audouard *et al.*, 2014]. Bien que la spectroscopie de réflectance infrarouge soit fortement biaisée par les effets de taille de grain et d'albédo limitant la quantification [Milliken and Mustard, 2007], la meilleure estimation donne une valeur globale de 3-5 %m d'eau dans les premiers  $\mu\text{m}$  du régolithe (échantillonnant en grande partie la poussière) dont la valeur ne semble pas changer malgré les variations saisonnières de température et d'humidité [Audouard *et al.*, 2014]. Alors que l'origine et l'état physique exact de cette couverture globale en eau reste à préciser, ces observations sont compatibles avec le résultat des pyrolyses *in situ*, indiquant une eau fortement adsorbée dans les sols car leur désorption s'effectue à relativement haute température autour de  $300^\circ\text{C}$  [Leshin *et al.*, 2013].

La présence d'eau dans la sous-surface est avant tout contrainte par d'autres moyens orbitaux très différents de la spectroscopie infrarouge. La sonde Mars Odyssey est équipée d'un spectromètre à neutrons (MONS, Mars Odyssey Neutron Spectrometer) ; il mesure l'énergie thermique des neutrons liés au bombardement de la surface par les rayons cosmiques, et détecte ainsi la signature d'absorption des neutrons épithermiques caractéristique de l'hydrogène. La résolution de l'instrument est régionale (de l'ordre de plusieurs centaines de kilomètres), mais permet de sonder en profondeur à l'échelle du décimètre en fonction de la densité du régolithe. Les cartes globales dressées par cet instrument permettent de déterminer la teneur en eau moyenne équivalente de la sous surface avec une précision relative de 2 à 5 % ; elles montrent que les pôles contiennent jusqu'à 80 %m d'eau contre un minimum de 2 %m dans les régions équatoriales (figure 1-5) [Feldman *et al.*, 2004a, 2004b; Maurice *et al.*, 2011]. La teneur en eau évaluée à près de 70 %m sur le site d'atterrissage de la mission Phoenix, proche des pôles à  $\sim 70^\circ \text{N}$ , correspond aux proportions de glace d'eau découvertes par le lander en creusant la surface à 4.6 cm de profondeur [Mellon *et al.*, 2009]. Les variations régionales près de l'équateur entre 2 et 11 %m d'eau équivalente (figure 1-5) restent encore à expliquer. La présence de certains sulfates hydratés de magnésium et fer est une possibilité intéressante du fait de leur stabilité potentielle dans le climat actuel de Mars [Feldman *et al.*, 2004b; Fialips *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2012].

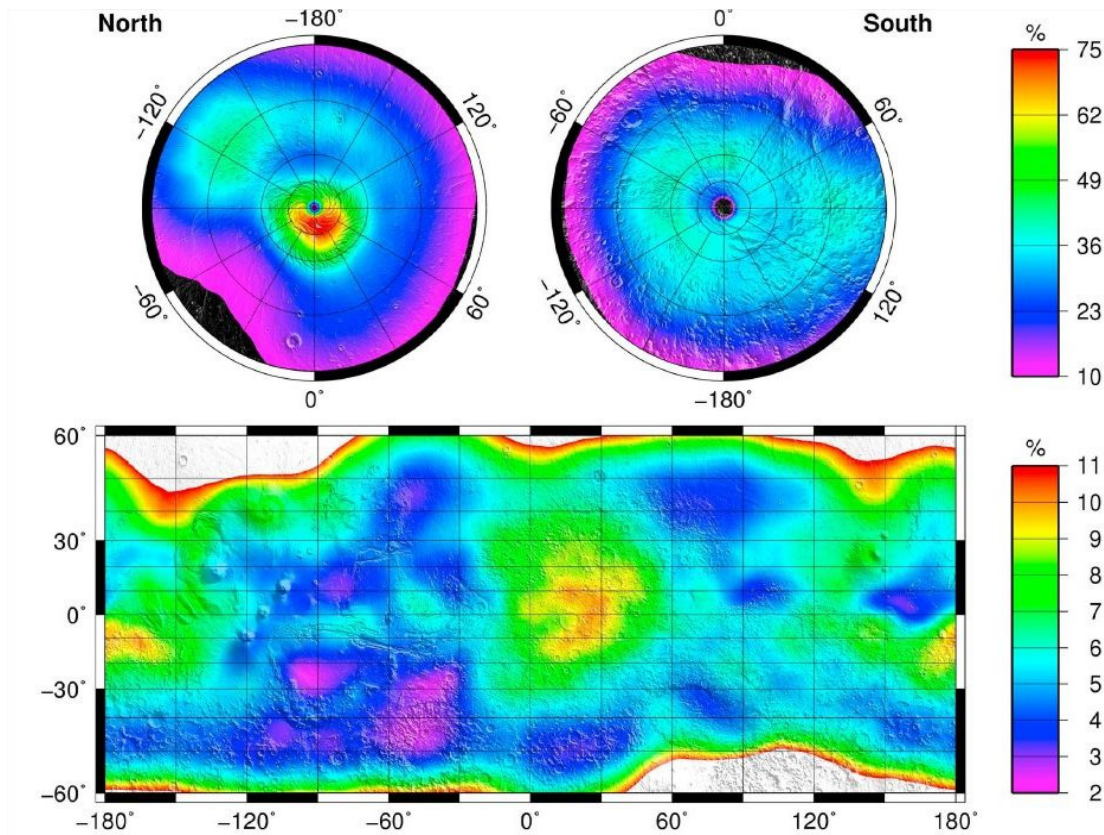


Figure 1-5 : Teneurs en eau équivalente (%m) dans la proche sous surface déduites des données du spectromètre à neutrons MONS [Maurice *et al.*, 2011].

D'après les données orbitales de spectroscopie gamma [Boynton *et al.*, 2007], il existe notamment une corrélation globale entre le fer et le soufre, indiquant la présence à grande échelle d'un oxyde ferrique dans les sols de Mars [Karunatillake *et al.*, 2014]. Bien que des sulfates de fer et magnésium aient pu être identifiées *in situ*, la teneur en eau de ces différentes phases n'a pas pu être directement mesurée.

Les réservoirs de sous-surface peuvent être sondés davantage en profondeur par des observations radar. Les instruments MARSIS (Mars Advanced Radar for the Subsurface and Ionospheric Sounding) et SHARAD (SHallow RADar), à bord de Mars Express et MRO, sondent les réflexions du signal liées aux changements de permittivité dans le sol, de 200 m jusqu'à 4 km de profondeur, comme celles induites par la présence d'eau (liquide ou glace). Ces outils ont permis de quantifier le réservoir d'eau dans les dépôts de glaces stratifiées des pôles, le principal réservoir visible d'eau, équivalent à 22 m GEL [Plaut *et al.*, 2007; Phillips *et al.*, 2008; Grima *et al.*, 2009; Carr and Head, 2015] ; mais également de révéler la présence d'un grand nombre de formations glacières associées à 80 – 90% d'eau recouvertes de débris (dans la littérature anglaise connus sous le nom de 'lobate debris aprons') [Plaut *et al.*, 2009]. Aux latitudes plus basses, proches de l'équateur, des traces du passage de glaciers sont visibles à la surface [Madeleine *et al.*, 2009]. Ces fortes concentrations de glace d'eau peuvent s'expliquer par une dépôt lors des précédents cycles de plus grande obliquité, la dernière aurait radicalement changé l'insolation saisonnière de Mars il y a ~5 millions d'années [Laskar *et al.*, 2004]. Remarquablement, les modèles climatiques de Mars prédisent une déposition d'eau correspondant aux sites où se trouvent les formations glaciaires [Forget *et al.*, 2006]. Les

radars n'ont néanmoins pas apporté de détection d'aquifères à grande échelle dans le sous-sol de Mars à leur portée [Farrell *et al.*, 2009].

D'autres observations montrent une activité contemporaine liée à l'eau. Les 'gullies' sont des sillons d'érosion qui se forment sur les pentes, par exemple dans les parois des cratères d'impacts, mais le mécanisme associé à leur formation est encore l'objet de discussions. Plus récemment dans des régions similaires, des perchlorates et chlorates de magnésium ont pu être observés par CRISM sur des traces d'écoulements ; ces sels hydratés sont vraisemblablement déstabilisés saisonnièrement par la présence d'eau provenant du sous-sol ou du fait des échanges avec l'atmosphère [Ojha *et al.*, 2015].

L'ensemble de ces observations, qui révèlent la partie visible de l'hydrosphère martienne, montrent le potentiel hydrologique de la planète [Lasue *et al.*, 2012a]. Il est possible qu'une partie encore inconnue, plus profondément enfouie, puisse représenter un réservoir bien plus grand, ce qui permettrait de réconcilier le budget en eau nécessaire aux marques d'altération anciennes globales observées à la surface, tant géomorphologiques que minéralogiques.

## 1-2. Le cratère Gale

Dans une compétition serrée avec d'autres régions martiennes, le cratère Gale a été choisi comme site d'atterrissage du rover Curiosity du fait de l'exposition d'une séquence stratigraphique claire de dépôts d'argiles et de sulfates identifiés depuis l'orbite [Anderson and Bell, 2010; Golombek *et al.*, 2012]. L'un des objectifs principaux de la mission MSL est de caractériser la géologie et la géochimie d'un site ayant potentiellement été habitable [Grotzinger *et al.*, 2012].

### 1-2.1. Contexte géologique

Gale est un cratère d'impact de 150 km de diamètre datant de l'Hespérien, formé il y a  $\sim 3.61 \pm 0.06$  milliards d'années d'après les taux de cratérisation [Le Deit *et al.*, 2013]. La dépression du cratère est remplie de dépôts sédimentaires ayant conduit notamment à la formation de Aeolis Mons (également appelé mont Sharp), distinct du pic central formé pour sa part suite à l'impact. La formation sédimentaire du mont Sharp est ce qui rend le cratère Gale particulier (figure 1-6). Du fait de sa morphologie et de sa hauteur considérable s'élevant jusqu'à 6 km, c'est-à-dire au-dessus même des remparts nord du cratère, l'origine du mont Sharp est encore débattue [Kite *et al.*, 2013; Wray, 2013]. Sur une grande partie du massif, les biais de la spectroscopie proche infrarouge, notamment liés à la poussière et à la difficulté d'identifier les composantes ignées, laissent l'interprétation des dépôts stratifiés du mont Sharp essentiellement basée sur l'imagerie et la topographie. De nombreux scénarios de formation possibles ont été proposés impliquant différents types d'activité, lacustre, volcanique ou éolienne [Le Deit *et al.*, 2013].



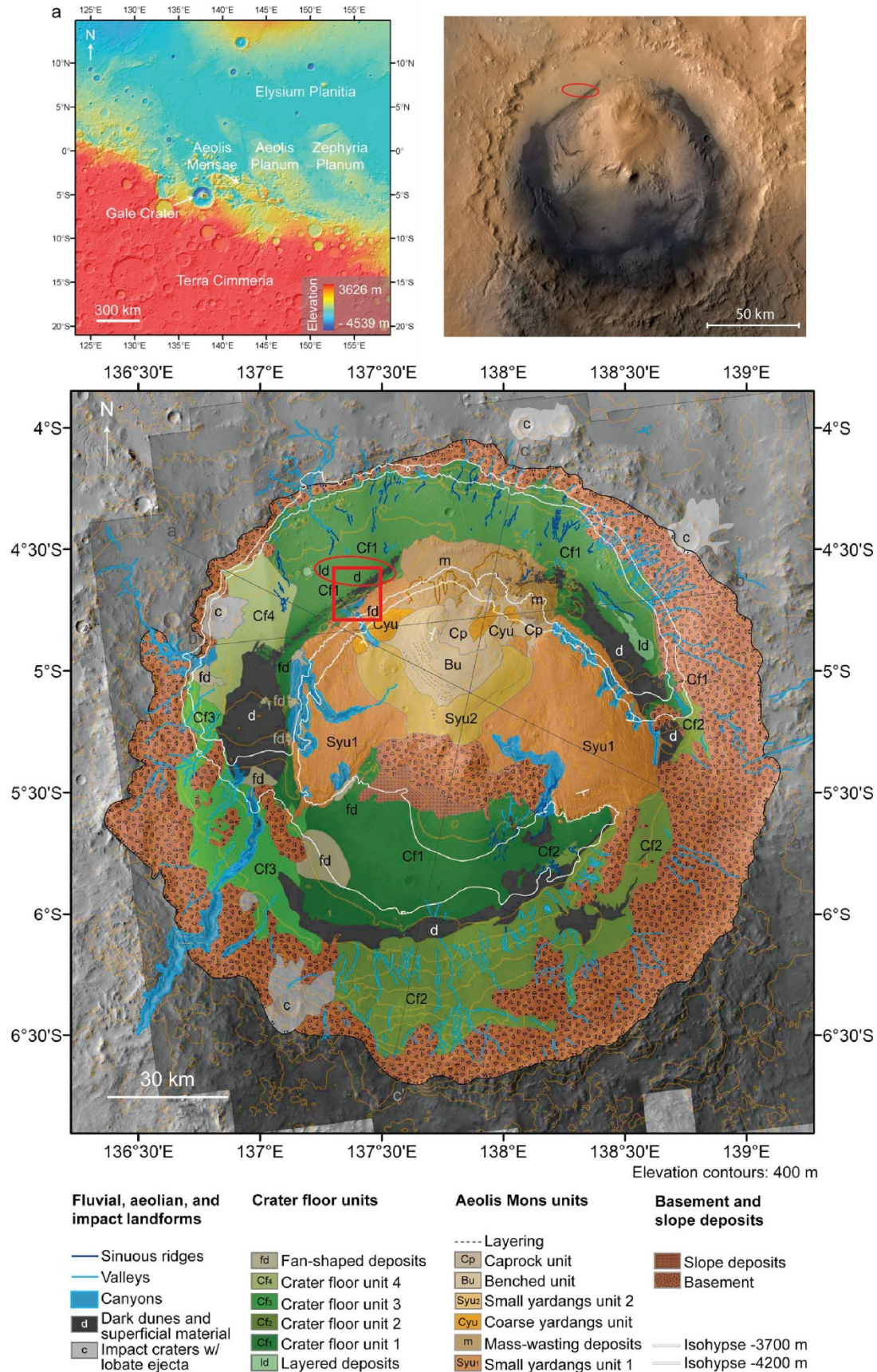


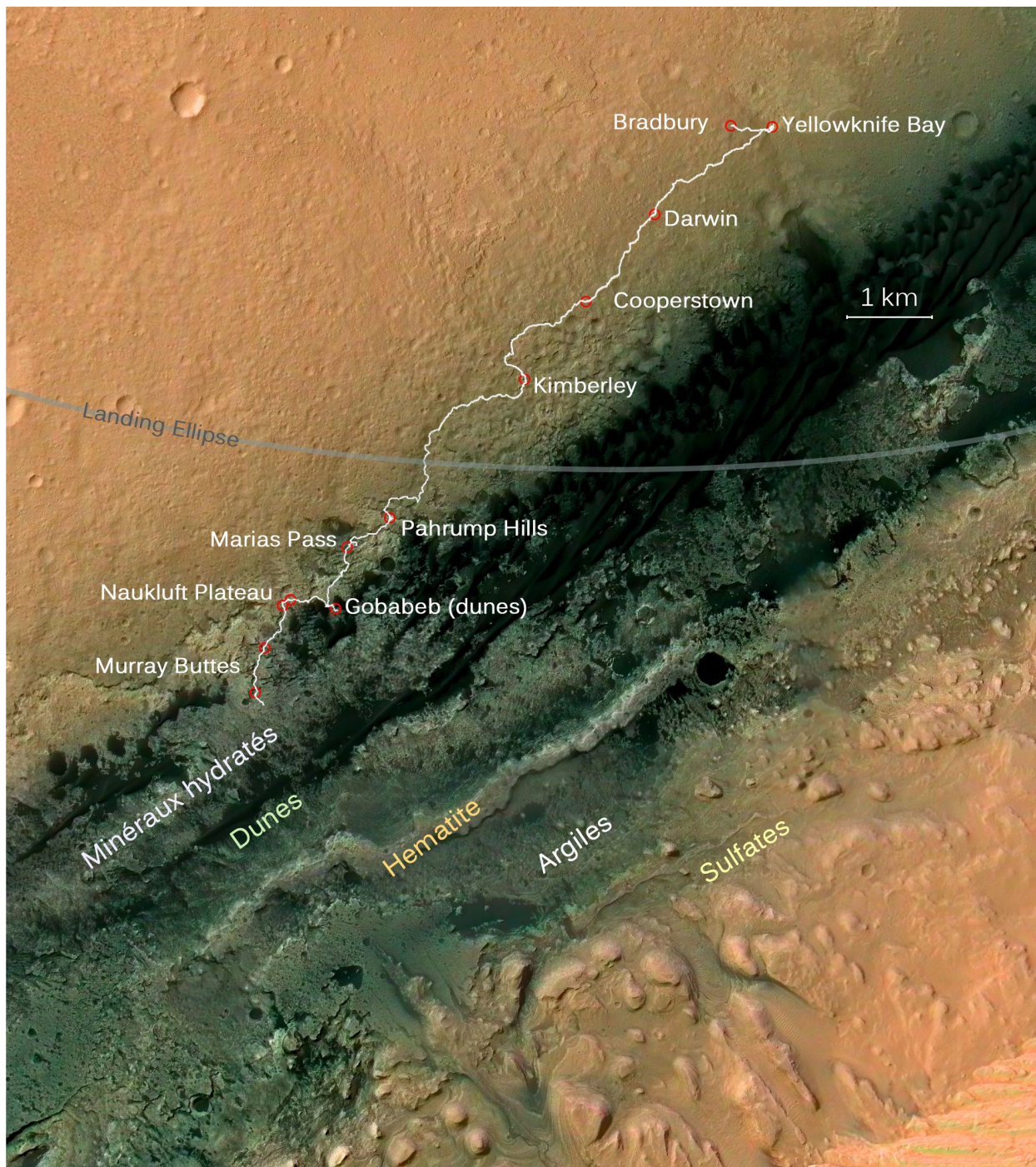
Figure 1-6 : Contexte géologique régional du cratère Gale. A : Carte topographique de la localisation du cratère entre Elysium Planitia au nord et les plateaux anciens du Noachien au sud. B: vue orbitale globale (Mars Express, HRSC) ellipse d'atterrissage du MSL/Curiosity en rouge. C: unités géologiques détaillées du cratère (carte de Le Deit et al. [2013]), vallées et canyons vraisemblablement liés à l'érosion de l'eau représentés en bleu, ellipse d'atterrissage et rectangle de localisation de la carte figure 1-7 en rouge.

La présence passée d'eau liquide dans le cratère est clairement marquée à la fois par les nombreuses vallées incisant ses remparts (figure 1-6), et par la signature de phyllosilicates et de sulfates à la base du mont Sharp [Milliken et al., 2010]. Certaines études ont suggéré une formation de ces sédiments dans un contexte purement lacustre [Cabrol et al., 1999] et l'exploration des premiers sédiments rencontrés dans les parties les plus inférieures du cratère indiquent effectivement leur dépôt dans un contexte fluvio-lacustre [Grotzinger et al., 2014, 2015]. Néanmoins, différentes morphologies observées dans le cratère suggèrent également l'action de processus périglaciaires s'étendant sur une bonne partie de l'Hespérien et de l'Amazonien et limiteraient l'activité lacustre à des phénomènes locaux, épisodiques et de relativement courtes durées [Le Deit et al., 2013]. Enfin, la possibilité d'activité hydrothermale induite par l'impact et s'étalant sur plusieurs centaines de milliers d'années complique encore le scénario de formation initial des sédiments dans le cratère [Schwenzer et al., 2012].

### 1-2.2. Traverse du rover

Le 6 août 2012, Curiosity se pose dans le cratère Gale, sur le terrain dégagé du cône alluvial débouchant de 'Peace Vallis', près du centre de son ellipse d'atterrissage. Ses objectifs principaux sont situés à plusieurs kilomètres au sud, derrière un champ de dunes. Cependant, le rover a pris au départ la direction de l'est afin d'analyser une dépression topographique locale appelée 'Yellowknife Bay' située à quelques centaines de mètres (figure 1-7) et caractérisée d'après les images orbitales par une texture différente des autres unités environnantes. C'est à cet endroit que les premiers forages ont révélé une argilite grise, et les premiers phyllosilicates d'après l'analyse par diffraction X de l'instrument CheMin [Vaniman et al., 2014]. L'ensemble des observations effectuées montrent que Yellowknife Bay se serait formée dans un ancien complexe fluvio-lacustre, un environnement au pH neutre et de faible salinité, ayant perduré entre un millier et plusieurs centaines de milliers d'années [Grotzinger et al., 2014].

Le rover poursuit ensuite une longue route visant à contourner les dunes le séparant des contreforts du mont Sharp. Les arrêts prévus sur le chemin permettent d'établir une stratigraphie détaillée. Des mesures sont effectuées sur des mudstones (argilite), sandstones (grès) et conglomérats sur les points clés où ceux-ci sont exposés. L'arrivée sur le site de Pahrump marque l'entrée du rover dans les sédiments inférieurs du mont Sharp (figure 1-8). Plusieurs analyses approfondies, incluant trois forages, sont effectuées sur ce site présentant divers faciès sédimentaires, de l'argilite finement litée, des sandstones inter-stratifiées ou massives [Stack et al., 2015].



ESA / DLR / FU Berlin (G. Neukum) / Doug Ellison / NASA / JPL-Caltech / IRAP (W. Rapin) / LPGN (L. Le Deit)

Figure 1-7 : Traverse du rover Curiosity depuis son site d'atterrissage à Bradbury jusqu'au 'Murray Buttes', sur une image MRO HiRISE, couleur : Mars Express HRSC. Les sites étudiés plus particulièrement par le rover sont représentés par des cercles rouges. Les noms de formations et localités sont donnés sur la coupe stratigraphique de la figure 1-8. Les objectifs identifiés d'après les signatures orbitales, en particulier les strates riches en argiles et en sulfates, sont annotés au sud-est de la position actuelle.

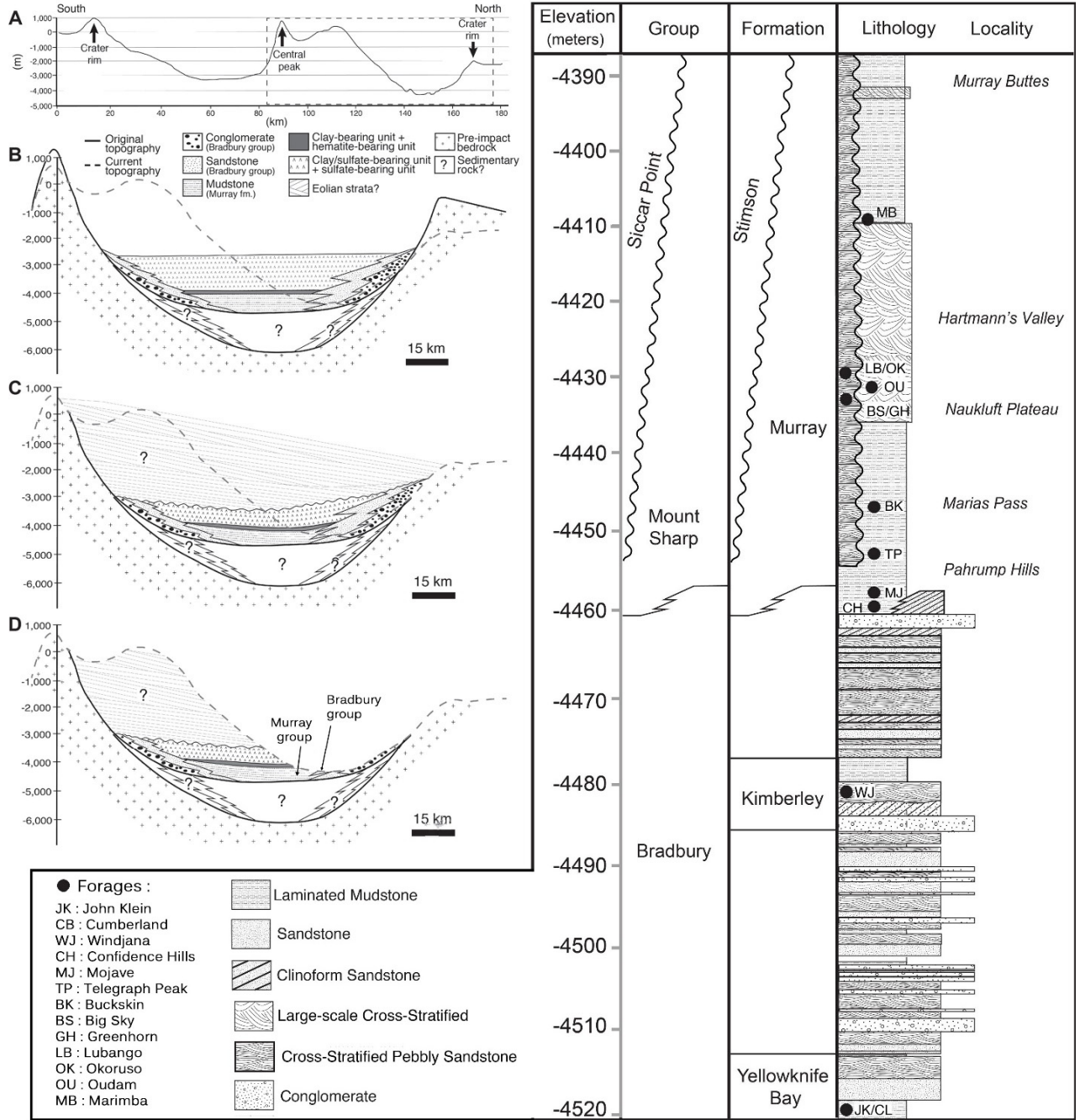


Figure 1-8 : Modèle de formation du cratère Gale [Grotzinger et al., 2015] (à gauche) et stratigraphie rencontrée sur le trajet de MSL (à droite, crédit: groupe de stratigraphie sédimentaire MSL). A: coupe topographique nord-sud du cratère Gale, B: déposition dans le cratère durant la période d'activité fluvio lacustre, C: déposition de sédiments éoliens durant une période plus sèche et compaction des sédiments inférieurs, D: excavation du cratère par l'érosion éolienne et formation du mont Aeolis. Le rover s'est posé dans l'unité Bradbury, et rencontre les premiers sédiments de mudstone à Yellowknife Bay (figure 1-7).

En remontant la stratigraphie, le rover rencontre l'unité de sandstones inter-stratifiée 'Stimson', recouvrant de façon discordante la formation des mudstones de Murray, et probablement d'origine éolienne (figure 1-8). L'exploration de ces sites révèle la présence d'une mudstone trydimitique (enrichie en silice) dans Murray, et des halos d'altération enrichis en silice dans les sandstones de Stimson [Frydenvang *et al.*, 2016]. Ces sandstones partiellement érodées forment des plateaux, dont le plateau de 'Naukluft' parcouru par le rover et ses instruments, mais aussi en mesas ou buttes éparses et inaccessibles au rover, appelées 'Murray Buttes' et documentées en contre-plongée par les caméras.

Parmi les roches sédimentaires, le rover rencontre également un certain nombre de conglomérats dans l'unité de Bradbury, constitués de clastes en provenance des remparts du cratère, d'origine ignée [Mangold *et al.*, 2016]. La forme arrondie des clastes indique une érosion par transport fluvial [Williams *et al.*, 2013]. En plus des clastes des conglomérats, différentes roches non en place (en anglais 'floats') d'origine ignée sont analysées. Elles présentent une texture et une composition de roches volcaniques différenciées et de granodiorites qui n'avaient pas encore été analysées sur Mars [Sautter *et al.*, 2015].

### 1-2.3. Mesures de l'hydratation par MSL/Curiosity

Avec des capacités de navigation similaires aux rovers MER Opportunity et Spirit, MSL/Curiosity embarque néanmoins une charge utile scientifique dix fois plus lourde sur un terrain nettement plus accidenté [Vasavada *et al.*, 2014]. Les analyses effectuées jusqu'à présent dans le cratère Gale ont montré en particulier la présence d'argiles et de sulfates non détectés par la spectroscopie proche infrarouge depuis l'orbite. Curiosity est équipée d'un système de prélèvement d'échantillon par forage, composé d'un réseau de tamis, délivrant les roches sous formes de poudre à deux instruments analytiques : CheMin, permettant de déterminer la minéralogie par diffraction X de la fraction granulométrique  $< 150 \mu\text{m}$ , une première dans l'exploration martienne, plaçant la limite de détection pour la plupart des minéraux à environ 0.5 %m [Blake *et al.*, 2012] ; et SAM (Sample Analysis on Mars), effectuant l'analyse des espèces volatiles par pyrolyse, permettant notamment d'évaluer l'abondance en composés organiques avec une limite de détection de l'ordre de 10 ppb [Freissinet *et al.*, 2015].

Ces deux instruments permettent de mesurer l'hydratation : CheMin par la caractérisation précise de la teneur en minéraux hydratés et anhydres, et SAM par le dégazage de l'eau lors de la pyrolyse. Les mesures absolues d'abondance réalisées par SAM sont néanmoins rendues incertaines par l'absence de pesée des échantillons, la masse totale analysée par pyrolyse reposant sur une estimation *a priori* de l'échantillon versé. CheMin et SAM dépendent du système de prélèvement d'échantillon qui nécessite plusieurs jours d'efforts pour chaque forage et conditionnement associé ; ils sont donc utilisés avec parcimonie. De plus, l'échantillon étant prélevé par la foreuse, ces analyses fournissent donc une valeur moyenne à l'échelle centimétrique, et ne documentent pas les variations plus fines dans la roche.

Les autres instruments du rover permettent d'effectuer des mesures de nature différente. L'APXS (Alpha Particle X-ray Spectrometer) est un instrument ayant également équipé les MER. Déployé au contact de la roche, il permet d'effectuer des mesures de teneurs en éléments majeurs et traces ( $Z \geq Z(\text{Na})$ ) à l'échelle centimétrique. Il fonctionne par l'analyse spectroscopique du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon lorsque celui-ci est bombardé par les particules alpha et les rayons X d'une source radioactive. Cette technique est intrinsèquement insensible aux éléments légers, comme l'hydrogène. La teneur en

eau des mesures APXS par les MER a été estimée dans certains cas par l'hypothèse des éléments manquants, mais cette méthode reste imprécise du fait de l'accumulation des incertitudes [Campbell et al., 2008].

Les caméras MastCam installées sur le mât de navigation permettent d'effectuer des images multi-spectrales grâce à une série de filtres dans le visible jusqu'au proche infrarouge à  $\sim 1 \mu\text{m}$  [Bell et al., 2007]. Cette même technique est utilisée sur les MER pour évaluer une 'signature d'hydratation' [Rice and Bell, 2011] mais reste biaisée par la couverture de poussière et n'est pas exactement optimisée pour la détection des bandes d'absorption liées à l'eau. Les données multi-spectrales ont été utilisées afin d'évaluer l'hydratation de veines de sulfate de calcium observées sur les reliefs du cratère Endeavour par Opportunity [Squyres et al., 2012], ou par MSL sur des veines découvertes dans Yellowknife Bay [Vaniman et al., 2014]. Néanmoins, comme indiqué dans cette étude, cette analyse multispectrale ne peut discerner le gypse de la bassanite.

DAN (Dynamic Albedo of Neutrons) est un instrument sondant l'abondance en eau du sous-sol en mesurant le ralentissement des neutrons et l'augmentation du flux de neutrons thermiques associés à la présence d'hydrogène. Cette mesure fournit une moyenne sur une surface de l'ordre du mètre et à l'échelle de quelques décimètres de profondeur. Sa précision dépend du modèle choisi pour la distribution de l'hydrogène dans la sous-surface, mais elle est estimée entre 0.1 et 0.4 %m d'abondance en eau équivalente [Litvak et al., 2014].

ChemCam est un instrument d'un genre nouveau dans l'exploration spatiale. Sa méthode de mesure, connue sous le nom de LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), utilise une courte impulsion laser focalisée sur la surface de la cible analysée ; une fraction de l'échantillon est ablatée formant localement un plasma, dont la lumière, analysée par un spectromètre, permet d'estimer la composition élémentaire. Le pic d'émission de l'hydrogène Balmer alpha à 656.6 nm enregistré par l'un des spectromètres permet une mesure de l'hydrogène. Pour chaque point d'analyse sur la cible, une série de 30 tirs est usuellement effectuée permettant d'ablater la couverture de poussière pour analyser directement le substrat. Avec un diamètre d'ablation de l'ordre de 300-500  $\mu\text{m}$ , ce type de mesure est également submillimétrique, une première dans la caractérisation géochimique de la surface martienne [Maurice et al., 2016].

Comparé aux analyses effectuées par les précédentes missions, Curiosity met en œuvre des moyens de mesure de l'hydratation inédits ou plus précis : la minéralogie est caractérisée après forage à  $\sim 0.5$  %m près contre  $\sim 10$  %m avec les MER par Mini-TES sur les moyennes des affleurements, qui ne peuvent pas être analysées si la couverture de poussière est trop importante ; les expériences de pyrolyse peuvent être effectuées sur une grande variété d'échantillons alors que celles des landers Viking et Phoenix étaient limitées par l'immobilité du lander ; enfin, les mesures submillimétriques de ChemCam permettent d'estimer la teneur en éléments majeurs conjointement à la mesure de l'hydrogène, alors que les mesures effectuées par APXS sont centimétriques et ne sont pas directement sensibles à l'hydrogène.

#### 1-2.4. Identification de phases hydratées

L'utilisation de ces nouveaux moyens a déjà permis d'identifier un certain nombre de phases hydratées dans le cratère Gale. Les principales phases minérales hydratées identifiées par CheMin sont des argiles, entre 22 et 10 %m dans différents sédiments type mudstone. La diffraction X permet d'estimer la

largeur de l'espace interfoliaire mais pas de déduire directement leur teneur en eau [Bristow *et al.*, 2015]. D'autres minéraux hydratés ont été identifiés mais en faibles proportions et seulement dans certains forages, dont le gypse (1.8 %m maximum), la bassanite (jusqu'à ~2.2 %m), la jarosite (1 %m) et d'autres phases proches de la limite de détection. Les analyses montrent également la présence d'une importante composante amorphe, dont la proportion varie entre 15 et 75 %m sur l'ensemble des forages [Vaniman *et al.*, 2014; Treiman *et al.*, 2016; Yen *et al.*, 2016].

Lors de l'analyse des sols d'un dépôt éolien, la pyrolyse effectuée par l'instrument SAM a permis d'estimer une teneur en eau de l'ordre de ~2 %m [Leshin *et al.*, 2013], alors que CheMin ne détecte aucun minéral hydraté [Bish *et al.*, 2013] mais une phase amorphe de l'ordre de ~30 %m [Bish *et al.*, 2013; Blake *et al.*, 2013; Dehouck *et al.*, 2014a]. L'abondance en eau estimée par SAM varie entre 1.5 et 3 %m au cours des 4 analyses sur le même échantillon de sol, montrant peut-être les biais liés à la répétabilité de l'instrument sur la teneur absolue en espèces volatiles. Cette mesure attribue néanmoins une teneur en eau de 5 à 9 %m pour la phase amorphe, et contraint également le type de liaison possible dans l'échantillon : la désorption centrée autour d'un large pic à ~300 °C peut correspondre à divers types de phases amorphes, par exemple des oxydes ou oxyhydroxydes ferriques nanophases [Leshin *et al.*, 2013].

Les signatures d'une diversité de phases potentiellement hydratées sont apportées par les premiers résultats de ChemCam. Tout d'abord, les premiers tirs de chaque point LIBS à la surface de chaque cible correspondent à une composition élémentaire relativement uniforme, correspondant à la signature de la poussière [Meslin *et al.*, 2013; Lasue *et al.*, 2014; Schröder *et al.*, 2015]. Le pic d'hydrogène est particulièrement visible sur les spectres LIBS des premiers tirs, suggérant une certaine hydratation.

Outre la poussière, d'autres phases montrent un signal d'hydrogène LIBS bien visible. Les sols sont caractérisés par un pic d'hydrogène intense sur le spectre, correspondant à l'eau mesurée par SAM. Cette signature ne varie pas entre le jour et la nuit, ce qui suggère de faibles échanges avec l'atmosphère et une faible surface spécifique [Meslin *et al.*, 2013], mais le comportement du signal LIBS sur cette phase n'est pas encore entièrement compris. Un autre exemple est celui des sulfates de calcium. Ils sont identifiés dans le cratère Gale dans les veines blanches remplissant les fractures d'épaisseur millimétrique voire centimétrique traversant les sédiments. Ces structures sont trop fines pour être analysées par l'APXS ou par forage ; mais de nombreux points de mesure par ChemCam indiquent une composition quasi pure en sulfate de calcium, ainsi qu'un pic d'hydrogène, d'intensité variable, associé aux spectres [Nachon *et al.*, 2014a].

### 1-2.5. Problématiques et objectifs de la thèse

Une première analyse du signal d'hydrogène par Schröder *et al.* [2015] montre la variabilité du signal observée sur différents groupes de cibles regroupées selon des critères chimiques ; mais suggère que ces variations pourraient s'expliquer par des effets de matrice inhérents à la mesure LIBS. Cette étude souligne la détection d'un signal d'hydrogène sur la majorité des cibles observées par ChemCam. Celles-ci incluent un grand nombre de roches et formations sédimentaires, mais aussi des roches ignées et soulève la question de l'hydratation correspondante.

La LIBS est une technique de mesure encore jeune, et inédite dans son usage en planétologie. Il n'existe pas de relation établie dans la littérature entre le signal d'hydrogène et la teneur en eau d'un échantillon, ni d'étude détaillant les effets de matrice qui pourraient en partie expliquer les variations observées

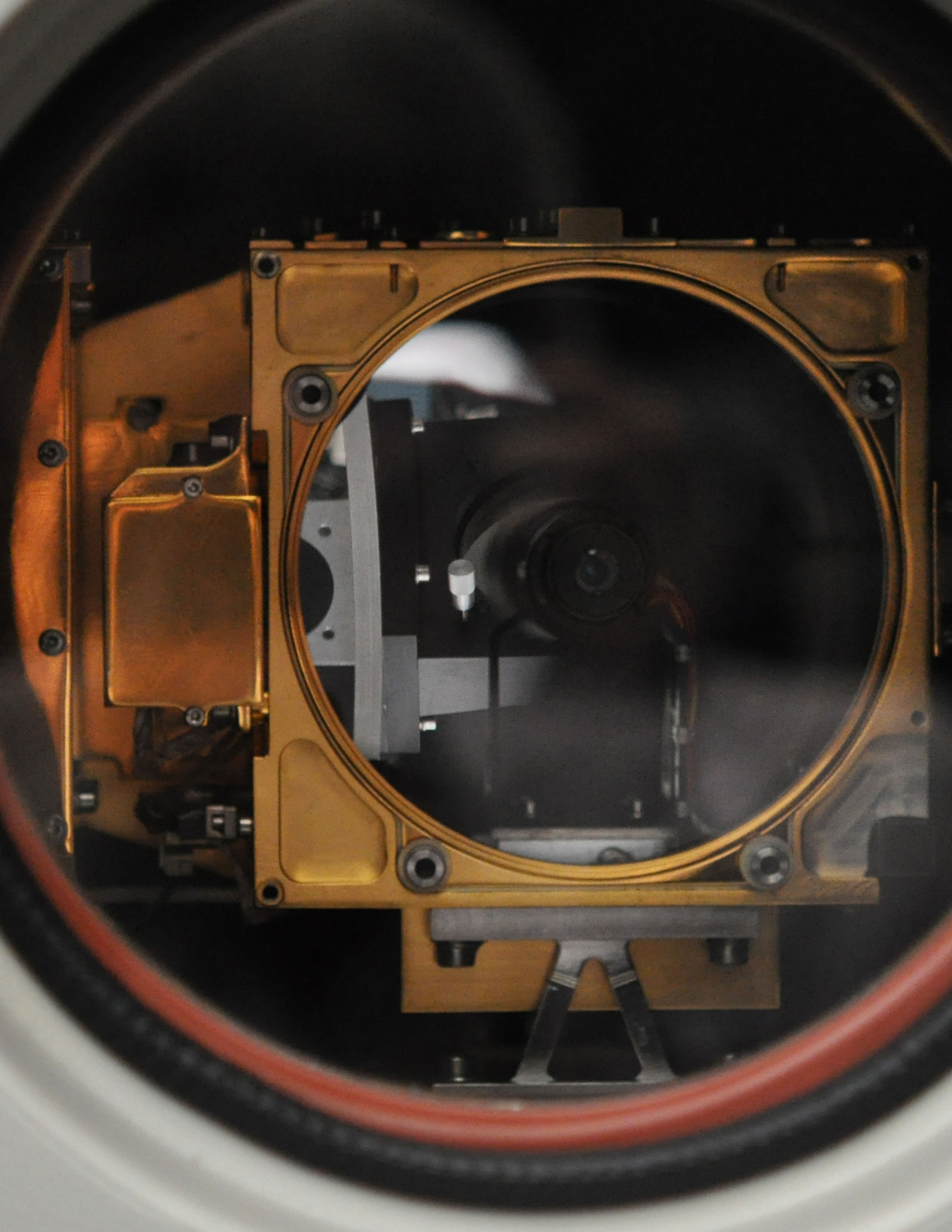
sur Mars. Que signifie la variabilité du signal d'hydrogène observée ? Le signal d'hydrogène tel qu'enregistré par l'instrument ChemCam peut-il permettre de mesurer la teneur en eau des cibles analysées ?

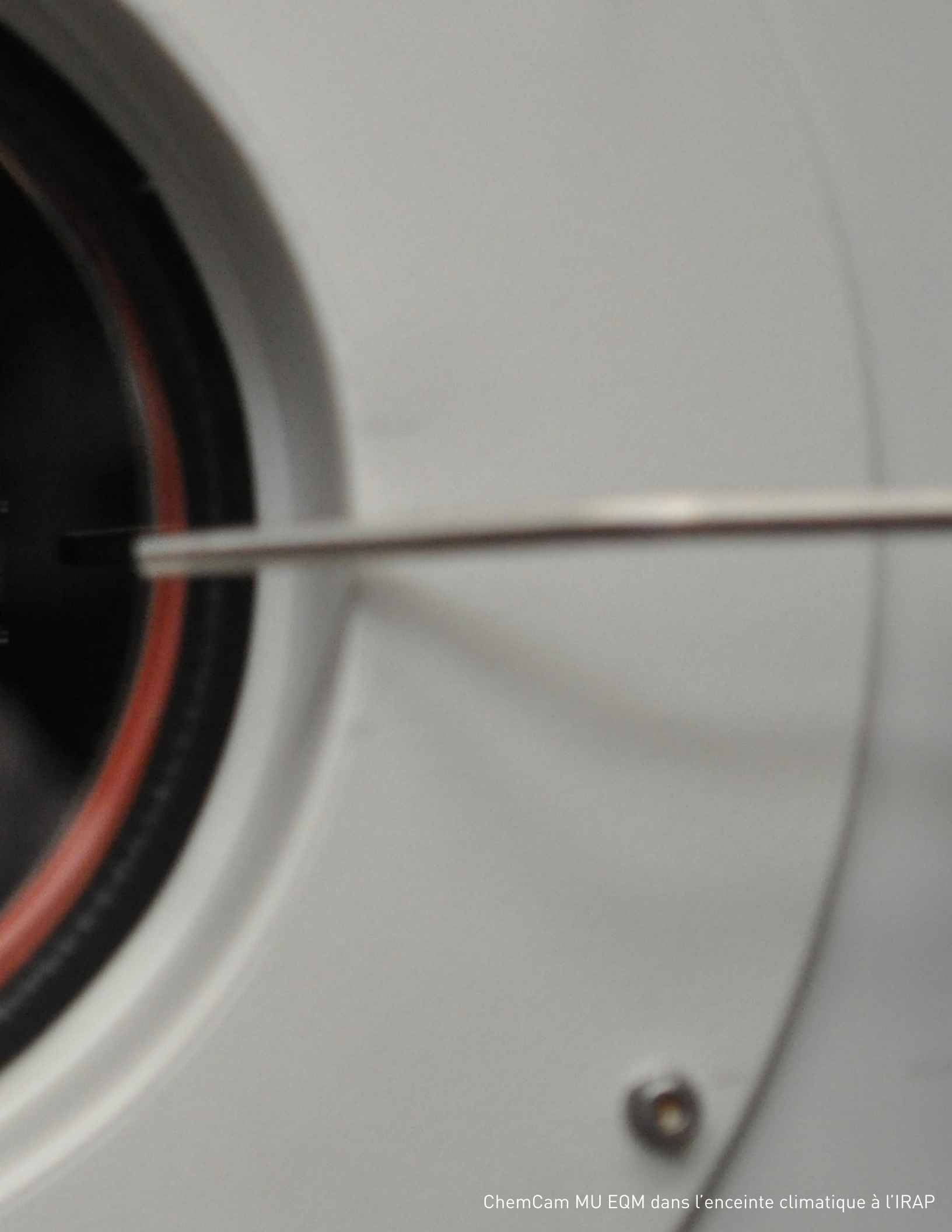
Si ce signal permet de mesurer la teneur en eau, ou de la contraindre, ce type d'observation ouvre la voie à un grand nombre de mesures d'hydratation le long du parcours de Curiosity. Il convient donc d'explorer les possibles phases hydratées correspondantes, et avec les données complémentaires des autres instruments, de mieux comprendre la nature de leur hydratation. Quel est l'ensemble des phases hydratées identifiables dans les sédiments sur les contreforts du mont Sharp ? Quelles sont les teneurs en eau correspondantes et quelles sont les implications sur la géologie du site et de Mars ?

Pour répondre à ces deux grandes problématiques, les objectifs principaux de la thèse sont de :

- développer un banc de mesure LIBS, conduire des essais de calibration sur des échantillons caractérisés en hydrogène, et des tests de sensibilité du signal d'hydrogène aux paramètres expérimentaux ;
- valider et appliquer la calibration aux cibles martiennes afin d'identifier les phases hydratées ;
- caractériser la physico-chimie des phases porteuses d'eau et interpréter les observations sur Mars ;
- participer aux opérations MSL et développer des outils d'analyse pour l'exploration de Gale.









## Chapitre 2 Calibration du signal d'hydrogène

Tel qu'en témoigne la littérature, les formes de mise en application de la mesure LIBS sont nombreuses. Du fait des nombreux paramètres expérimentaux en jeu, il est parfois difficile voire impossible de comparer entre eux, sans précautions, des signaux obtenus avec deux installations différentes, ou d'extrapoler des résultats obtenus sous certaines conditions à d'autres conditions. A l'IRAP, c'est une réplique fonctionnelle de l'instrument ChemCam qui est utilisée comme banc de mesure. C'est grâce à cette réplique qu'il est possible d'effectuer des mesures suivant un protocole similaire aux mesures martiennes, un point de départ crucial pour toute calibration.

Ce chapitre introduit de manière générale la spectroscopie induite par laser, certains des phénomènes associés et les caractéristiques connues du signal d'hydrogène. Ensuite sont exposés les différents types d'échantillons utilisés, leur préparation, et les mesures effectuées en laboratoire pour l'étalonnage du signal d'hydrogène, utilisant la réplique de l'instrument sur une gamme d'échantillons caractérisés en eau. La méthode de traitement des spectres est également détaillée. Bien que très similaire au modèle de vol, la suite instrumentale en laboratoire comporte des différences qui doivent inévitablement être prises en compte. Ces différences, faisant partie de la problématique d'application aux données martiennes, font l'objet du chapitre suivant (page 91).

### 2-1. La mesure de l'hydrogène en LIBS

#### 2-1.1. 'Laser Induced Breakdown Spectroscopy' (LIBS)

La LIBS, ou spectroscopie sur plasma induit par laser, est une technique de spectroscopie active destinée à des analyses chimiques élémentaires. Active, car elle consiste à exciter un matériau en focalisant une impulsion laser à sa surface, puis à analyser la lumière émise à l'aide d'un spectromètre. Lorsque la puissance lumineuse reçue sur la cible par le laser est suffisamment intense, l'échauffement provoque une ablation du matériau, et les atomes de ce dernier, pouvant se ioniser, forment un plasma (ensemble d'ions, électrons et d'atomes excités) en expansion rapide depuis la surface. Ces différentes espèces, excitées du fait de l'interaction avec le laser et des collisions, émettent des photons à des longueurs d'ondes caractéristiques des atomes, ions ou molécules par le processus d'émission spontanée. Chaque type d'ion ou d'atome, voire de molécule, est ainsi identifié par l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma grâce à ces pics d'émission.

L'émission spontanée des espèces atomiques et ioniques excitées n'est pas la seule source de rayonnement d'un plasma induit par laser ; les principales composantes de la lumière du plasma au cours de son évolution (dont la chronologie est représentée figure 2-1) peuvent être décomposées ainsi :

- Sous l'impulsion laser, un plasma dense se forme à la surface du solide. La forte densité initiale favorise les collisions et les interactions entre particules, et produit en particulier le rayonnement continu de freinage (appelé Bremsstrahlung). Ce rayonnement est émis lorsque les électrons libres sont déviés par d'autres particules chargées. Sa forme spectrale est continue sur une large bande de fréquences, on parle de 'continuum' d'émission. Une partie de ce rayonnement continu est également produite lors de la recombinaison des électrons libres avec les ions par collisions. La majorité de ce continuum est émis sur un temps court lorsque le plasma est encore suffisamment dense pour qu'un grand nombre de ces interactions se produisent. Mais le plasma s'étend à une vitesse de l'ordre  $10^6$  m/s à l'issue de l'ablation laser [Hahn and Omenetto, 2010], c'est-à-dire que 1 ns suffit au plasma pour augmenter son diamètre d'un millimètre et donc déjà diminuer considérablement sa densité.
- Lors de l'expansion, le rayonnement continu diminue et l'émission spontanée domine alors, produisant les pics caractéristiques sur une durée beaucoup plus longue, de l'ordre de quelques  $\mu$ s [Cremers and Radziemski, 2006], qui est entre autres fonction de la pression et de la nature du gaz. Si l'expansion du plasma n'a pas lieu sous vide, il interagit rapidement avec les molécules de l'atmosphère. Les particules du plasma sont environ 100 fois plus rapides que celles de l'atmosphère, se propageant à seulement  $\sim 500$  m/s ; elles sont presque immobiles en comparaison. Les molécules sont décomposées et les atomes excités voire ionisés par les collisions. L'expansion du plasma dans l'atmosphère provoque ainsi la formation d'une onde de choc. Cette étape de confinement est une source d'excitation supplémentaire des particules à température et pression localement stables, on parle de plasma secondaire où les composantes de l'atmosphère sont impliquées, par opposition au plasma primaire, formé initialement à la surface du solide [Cremers and Radziemski, 2006].
- Lorsque le plasma se refroidit, la température diminue suffisamment pour que des combinaisons moléculaires puissent se former à partir des atomes libres. Le rayonnement associé, lié aux différents types d'excitations vibratoires des molécules, domine le spectre lors de cette étape tardive.

Le signal utile en LIBS pour l'analyse élémentaire étant celui de l'émission spontanée formant les pics caractéristiques, les conditions dans lesquelles elle se produit sont déterminantes. Toute la spectroscopie analytique des plasmas dans le but d'estimer la stœchiométrie repose notamment sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique qui implique que la distribution des espèces en fonction de leur niveau d'énergie et de leur température, ainsi que les rayonnements associés, sont statistiquement prédictibles (loi de Boltzmann). Le caractère dynamique d'un plasma induit par laser, comme en LIBS, limite l'application de ces théories aux cas dits d'équilibre thermodynamique local (LTE, de l'anglais Local Thermodynamic Equilibrium), qui se vérifie lorsque le plasma est suffisamment homogène, dense, excité et dans un état quasi-stationnaire [Cremers and Radziemski, 2006; Cristoforetti et al., 2010]. En fonction des conditions de formation du plasma liées à la durée, taille, énergie de l'impulsion laser, mais aussi à la pression atmosphérique, cet état suffisamment dense et quasi-stationnaire peut être atteint en LIBS. Notamment, lors du confinement avec l'atmosphère produisant le plasma secondaire, cet état peut être considéré quasi-stationnaire et suffisamment dense sur une durée assez longue pour que la majeure partie du rayonnement émis puisse être décrite de façon analytique. Les caractéristiques principales du plasma en LTE peuvent alors être estimées, comme la densité électronique et la température plasma, permettant ensuite de définir les lois de

distribution des différentes espèces par les lois de Saha-Eggert et de Boltzmann-Maxwell [van der Mullen, 1989].

La largeur des pics d'émission est aussi un facteur important de l'analyse en LIBS : plus un pic d'émission est fin plus il est facile d'identifier différents pics d'émission spectralement proches. Sa largeur est liée à différents mécanismes d'élargissement : la pression, responsable d'un élargissement par effet doppler, engendre un profil gaussien ; mais l'élargissement naturel (principe d'incertitude lié au temps de vie de l'état excité) engendre un profil de type lorentzien. L'effet Stark est aussi responsable d'un élargissement lié aux champs électriques créés dans le plasma séparant les niveaux d'énergie dégénérés des électrons orbitaux. Donc de façon plus générale, lorsque l'effet de pression est non négligeable, la largeur des pics d'émission correspond à une convolution d'un profil gaussien et lorentzien, c'est-à-dire un profil de Voigt.

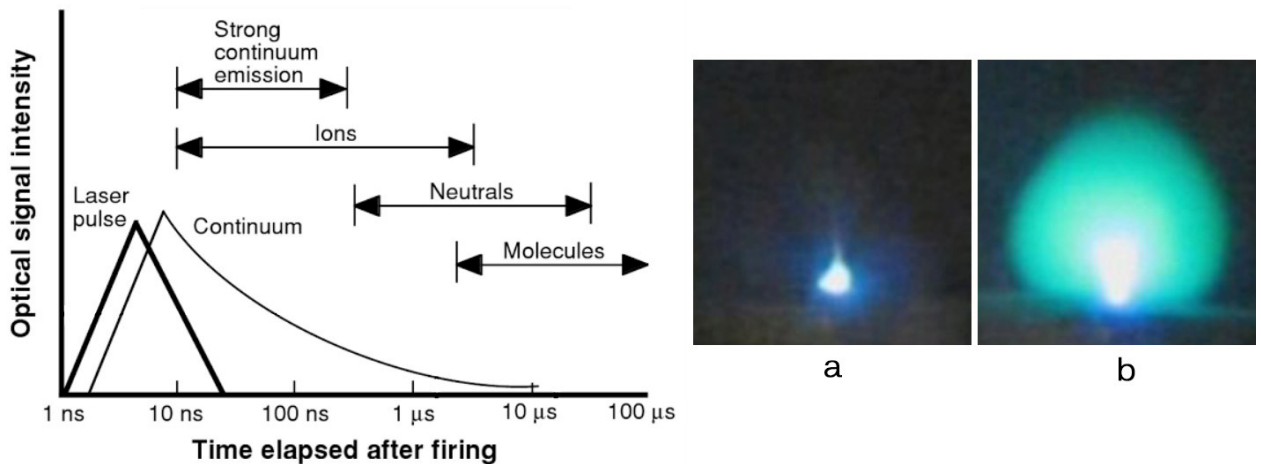


Figure 2-1 : Chronologie des différents rayonnements lors de l'évolution d'un plasma LIBS (à gauche, d'après [Miziolek et al., 2006]). Images de plasmas LIBS (à droite) effectués sur le même substrat en conditions de pression (a) terrestres et (b) martiennes (crédit : LANL)

### 2-1.2. Effet de la pression et contribution atmosphérique

Parce qu'elle est responsable du confinement et donc de la possibilité de conditions satisfaisant le LTE, la pression de l'atmosphère, comme sa composition, influence significativement le signal LIBS obtenu [Iida, 1990] (figure 2-1 et annexe A1). Les basses pressions, inférieures à la pression atmosphérique, améliorent les spectres LIBS, les pics d'émission observés sont plus fins et leur intensité augmente. Cela vient principalement du fait que le plasma est plus volumineux et moins dense : l'effet Stark devient moins important donc la largeur des pics diminue, et le plasma devient optiquement transparent pour le laser, limitant les effets de 'plasma shielding' qui sont critiques dans le cas des impulsions nanosecondes [Iida, 1990; Vadillo et al., 1999]. Néanmoins lorsque les pressions sont très basses (< 10 mbar) le signal se dégrade du fait du manque de confinement [Effenberger and Scott, 2010]. En effet, si le volume du plasma augmente trop, la faible densité du plasma secondaire diminue les excitations par collision [Yalçın et al., 2004], l'éloignant des conditions du LTE ; de plus la zone d'émission se retrouve très étendue et peut sortir significativement du champ de vue des spectromètres. La pression à la surface de Mars, ~ 6 mbar, reste toutefois assez proche de l'optimum [Knight et al., 2000; Brennetot et al., 2003; Sallé et al., 2005]. Ces effets limitent cependant les performances des applications pour la Lune ou les astéroïdes.

La nature du gaz présent dans l'atmosphère peut également jouer un rôle déterminant dans l'émission LIBS. En utilisant différents gaz comme l'He, Ar, le CO<sub>2</sub> ou l'air, le signal peut varier d'un facteur 10, dont l'explication est principalement attribué à des effets de 'plasma shielding' qui dépendent fortement, à pression fixée, du potentiel d'ionisation et de la conductivité thermique du gaz [Iida, 1990; Lee et al., 1997; Vors et al., 2008; Effenberger and Scott, 2010]. De plus, la dissociation des molécules de CO<sub>2</sub> atmosphériques limite l'identification des espèces carbonées dans la cible par l'émission de pics de carbone intenses [Lie et al., 2015].

### 2-1.3. Le signal d'hydrogène

L'hydrogène excité, impliqué dans le plasma LIBS, émet principalement suivant les séries de Lyman (désexcitations vers l'état fondamental  $n=0$ ) et Balmer (désexcitations vers le premier état excité  $n=1$ ). Dans la pratique, la série de Lyman correspond à des pics dans l'ultraviolet ( $< 130$  nm) difficiles d'accès en spectrométrie usuelle ; c'est la série de Balmer qui est le plus souvent utilisée avec le pic d'émission Balmer alpha dans le visible à 656.466 nm (656.281 nm sous air), et les autres pics à 486.1, 434.1, 410.2, 397.0 nm d'intensités inférieures. Le pic d'hydrogène Balmer alpha est particulièrement utilisé en spectrométrie LIBS, car c'est l'élément le plus affecté par l'élargissement Stark dont l'amplitude dépend directement de la densité électronique du plasma [Alexiou, 2009]. La mesure de la largeur du pic Balmer alpha sur un spectre LIBS permet d'estimer la densité électronique du plasma, qui constitue, avec la température, les paramètres essentiels pour l'application de la loi de Saha-Boltzmann dans le cadre du LTE [Griem, 1974; Pardini et al., 2013].

Afin d'obtenir le pic d'hydrogène diagnostic, le plasma LIBS peut être créé directement dans une atmosphère de dihydrogène [Pardini et al., 2013], mais dans d'autres cas l'origine de l'hydrogène n'est pas clairement établie, pouvant être à la fois sous forme de vapeur d'eau lors des essais sous air ou présent dans l'échantillon, mais également dans l'eau adsorbée à la surface des échantillons ablatés [De Giacomo et al., 2008; Senesi et al., 2010]. Un nombre croissant d'études utilisent le pic Balmer H alpha afin de caractériser la densité électronique et vérifier les conditions de LTE [Lei et al., 2009; Gerhard et al., 2014; Parigger et al., 2014; Paris et al., 2015; Suchoňová et al., 2016].

De nombreuses expériences mettent en évidence l'origine atmosphérique du signal d'hydrogène en LIBS et le recommandent pour la détection et quantification des espèces porteuses. A titre d'exemple, Wang et al. [2014] obtiennent une calibration linéaire du signal d'hydrogène d'éthanol et méthanol sous atmosphère d'argon. Ball et al. [2005] et Hori et al. [2009] montrent aussi qu'une relation linéaire existe entre le signal d'hydrogène normalisé aux autres pics atmosphériques et la proportion de dihydrogène dans le mélange atmosphérique, plaçant la limite de détection à 20 ppm de H<sub>2</sub>. L'inverse (normalisation à l'hydrogène) est également proposé, en testant la détection d'impuretés d'azote, d'argon et d'oxygène dans un gaz de dihydrogène : une relation linéaire est obtenue en normalisant les pics des éléments traces recherchés par le pic d'hydrogène [Eseller et al., 2011]. De même, pour l'analyse de l'injection dans des moteurs et turbines à hydrogène ou méthane, le signal LIBS d'hydrogène est remarquablement proportionnel aux taux de mélange [Stavropoulos et al., 2005; Shudo and Oba, 2009; Abdul Rahman et al., 2015; Rahman et al., 2016]. Pour la plupart de ces études, la calibration linéaire est obtenue avec un signal H normalisé par un autre pic atmosphérique Ar, N ou O, voire à l'intensité du continuum.

Seulement très peu d'études montrent la possibilité d'utiliser le signal d'hydrogène en LIBS afin de mesurer la teneur en eau (ou en hydrogène) d'un solide du fait de la sensibilité avérée aux diverses sources atmosphériques. En conditions terrestres sous air, l'humidité ambiante est en effet déjà responsable d'un important signal d'hydrogène [De Giacomo et al., 2008]. De plus, sur des sols, pouvant contenir une importante quantité d'eau adsorbée et absorbée, le signal LIBS décroît fortement avec l'humidité car elle inhibe vraisemblablement l'ablation laser au profit de la vaporisation, limitant considérablement l'intensité du signal d'hydrogène [Rusak et al., 1997; Bousquet et al., 2008; Chen et al., 2015; Moon et al., 2015]. Le LIBS est même proposé pour la mesure de l'humidité de fromages sous air [Liu et al., 2012], ou la teneur en eau des pastilles de cellules humaines [Moon et al., 2015].

#### 2-1.4. Quantification de l'hydrogène à basse pression

Quelques études expérimentales ont néanmoins montré des résultats intéressants obtenus à plus faible pression après certaines préparations de l'échantillon. Kurniawan et al. [2014] montrent les résultats obtenus pour la mesure de la teneur en hydrogène et en deutérium dans des échantillons solides. Ils discutent en particulier la mesure LIBS d'impuretés d'hydrogène dans des alliages de zirconium sous atmosphère d'hélium. Un effet particulier lié à cette atmosphère (échange d'états excités, via l'état d'excitation métastable de l'He) augmente considérablement l'intensité du pic d'hydrogène et ainsi sa limite de détection [Lie et al., 2011, 2013]. In fine, une calibration linéaire du signal d'hydrogène (normalisé au pic de zirconium) en fonction de la teneur en hydrogène est obtenue, pour des abondances jusqu'à un minimum de ~100 ppm [Pardede et al., 2007]. Les conditions de basse pression permettent d'après Kurniawan et al. [2014] d'améliorer significativement la résolution du pic d'hydrogène, ce qui permet notamment d'identifier le pic de deutérium séparé seulement de 0.18 nm. Différentes sources parasites contribuant au signal d'hydrogène sont également discutées dans l'étude ; les expériences soulignent l'importance d'un nettoyage laser de la cible avant les mesures d'hydrogène, ce qui permet de réduire la contribution d'un signal d'hydrogène de surface, améliorant encore la calibration.

Au-delà de ces calibrations linéaires obtenues en atmosphères d'hélium, d'autres études proposent une calibration du signal d'hydrogène pour la mesure de la teneur en eau. Lasue et al. [2012b] montre qu'en conditions de vide, applicables à l'exploration lunaire, le signal d'hydrogène LIBS augmente linéairement avec la teneur en eau d'un mélange solide glace-basalte. Sobron et al. [2012] ont testé de nombreux minéraux hydratés, principalement des sulfates, en basse pression de CO<sub>2</sub>, donc dans des conditions similaires aux mesures martiennes par ChemCam. Le signal d'hydrogène obtenu augmente globalement avec la teneur en eau mais la calibration est loin d'être linéaire. Alors que Kurniawan et al. [2014] utilise des métaux dopés en hydrogène, les échantillons testés par Sobron et al. [2012] sont essentiellement des sulfates qui peuvent dégazer significativement sous vide ou en basse pression ; cependant aucun détail n'est apporté quant à la préparation de leurs échantillons, à leur mise sous basse pression, et à la mesure de leur teneur en eau. Cette dernière repose uniquement sur des considérations stœchiométriques. Enfin, une seule normalisation du signal est appliquée par Sobron et al. [2012], la normalisation à l'émission totale du spectre, et ce sans justification particulière.

Afin d'expliquer la variabilité du signal d'hydrogène, une des possibilités soulevées par Sobron et al. [2012] et Schröder et al. [2015] serait que les variations d'un échantillon à un autre soient dues à des effets dits de matrice ; c'est-à-dire que les propriétés physico-chimiques du matériau analysés modifient



intrinsèquement l'intensité du signal. Dans ces conditions, il est nécessaire de tester l'ensemble des possibilités de normalisation du signal d'hydrogène afin de vérifier s'il existe un « proxy » du signal permettant de compenser ces variations du signal, *a priori* non prédictibles. De nombreuses études expérimentales montrent que la normalisation en LIBS permet d'améliorer les performances analytiques [Hahn and Ometto, 2012]. Néanmoins, la normalisation est une méthode empirique par nature : afin d'obtenir le résultat optimal, il est nécessaire de chercher la meilleure normalisation parmi les différentes possibilités. Dans le cas d'une calibration du signal d'hydrogène LIBS obtenu sur Mars, les différents proxys de normalisation peuvent être par exemple : l'intensité totale du spectre, l'intensité du continuum, l'intensité des pics d'émission atmosphériques C et O, ou encore l'intensité d'un pic d'émission associé à l'un des éléments chimiques de la cible analysée, etc.

## 2-2. L'instrument ChemCam

ChemCam est un instrument unique dont le développement s'est décliné en plusieurs modèles afin de permettre la mise au point d'un instrument de vol (FM : Flight Model) avant son intégration finale au rover Curiosity. Le modèle de qualification, réplique entièrement fonctionnelle du FM a été conservée au laboratoire pour être utilisée en support de tests et calibrations. Cette étude bénéficie donc de deux instruments LIBS fonctionnels *a priori* très similaires : un sur Mars [Maurice et al., 2012; Wiens et al., 2012], l'autre en laboratoire. Cette section rassemble les caractéristiques techniques de ChemCam, communes aux deux modèles de l'instrument, puis détaille l'installation utilisée en laboratoire pour la calibration.

### 2-2.1. Caractéristiques

ChemCam est un instrument d'analyse LIBS à distance. Ses fonctionnalités s'articulent autour d'un télescope (type Schmidt-Cassegrain) permettant à la fois de focaliser les impulsions laser, collecter la lumière du plasma pour les spectromètres et effectuer des images détaillées de la cible. Il est installé sur le mât de navigation du rover Curiosity à 2 mètres de hauteur et permet l'analyse des cibles à distance de 1.5 jusqu'à 5 - 7 mètres. Le laser utilisé est un Nd:KGW à 1067 nm régulé en température fournissant des impulsions de 24-30 mJ d'une durée de ~5 ns. Le système d'autofocus permet d'ajuster la position du miroir secondaire et, d'après les caractéristiques du laser et du télescope, permet l'ablation d'une surface de diamètre 300-500  $\mu\text{m}$  sur la cible.

L'imageur couvre un champ de vue de 20 mrad, et permet de résoudre des détails de 1 mm à 10 m de distance. Il est utilisable pour identifier la position des impacts LIBS sur la cible et les détails de sa texture que les autres caméras du rover ne pourront pas observer.

L'instrument est séparé en deux parties principales : le télescope, l'imageur, le laser et son électronique sont installés dans un boîtier thermique sur le mât de navigation (cette partie est le Mast Unit, MU), mais la lumière du plasma est transmise par fibre optique aux spectromètres formant la seconde moitié de l'instrument, installée dans le corps du rover (Body Unit, BU) (figure 2-2). Cette unité enregistre l'ensemble de l'émission spectrale du plasma sur une exposition de 3 ms. L'électronique de bord ne permet pas d'effectuer un 'time gating' ; c'est-à-dire de synchroniser le laser et les spectromètres à la nanoseconde afin de ne capturer qu'une partie de l'émission du plasma : celle liée aux pics d'émission atomiques et d'éviter le bruit du continuum (figure 2-1).

Dans le BU, un démultiplexeur sépare le signal de la fibre optique en 3 régions spectrales. Chacune de ces régions est analysée par un spectromètre à réseau compact ; ils couvrent ensemble les domaines de l'ultra-violet au proche infrarouge sans recouvrement : dans l'ultra-violet de 240.1 à 342.2 nm, dans le violet 382.1 à 469.3 nm et dans le visible et proche infrarouge de 474.0 à 906.5 nm. Leur résolution spectrale est respectivement de 0.15, 0.20 et 0.61 nm. Les détecteurs CCD ont une longueur de 2048 pixels. Au final l'échantillonnage sur les spectromètres pour chaque région correspond respectivement à environ : 0.05, 0.04 et 0.21 nm par pixel.

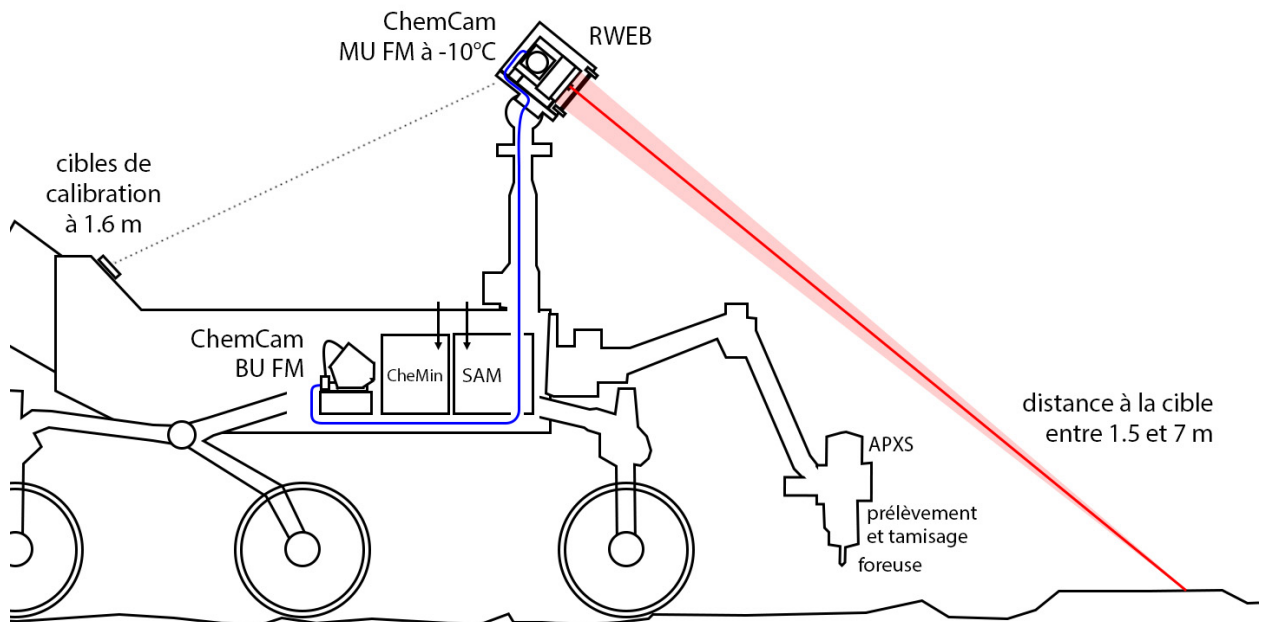


Figure 2-2 : Schéma d'installation de l'instrument ChemCam embarqué sur le rover Curiosity.

Le pic d'hydrogène Balmer alpha à 656.5 nm est donc mesuré avec une résolution spectrale de 0.21 nm. De fait, le pic du carbone situé à ~658 nm, interfère avec l'intensité du pic d'hydrogène situé à proximité. Le pic du carbone est systématiquement visible sur les spectres LIBS sur Mars du fait de la contribution du dioxyde de carbone atmosphérique au plasma. Il est nécessaire de prendre en compte ce pic additionnel dans la mesure du signal d'hydrogène. Les autres pics de l'hydrogène de la série Balmer sont hors du champ des régions spectrales analysées.

L'instrument embarque également des cibles de calibration [Vaniman *et al.*, 2012] afin d'aider l'interprétation des spectres obtenus sur Mars et la correction des biais instrumentaux. Une plaque titane, un plot de graphite, 4 céramiques de composition similaires aux sols et sédiments martiens et 4 verres de composition ignées. Ces cibles sont anhydres, à l'exception de la macusanite, un verre naturel contenant seulement ~0.5 %m d'eau. L'étalonnage du signal d'hydrogène sur un domaine élargi de teneurs en eau va donc principalement dépendre de mesures effectuées en laboratoire.

**2-2.2. Banc de mesure en laboratoire**

La suite instrumentale utilisée au laboratoire rassemble la tête active, 'Mast Unit' (MU) dans sa version 'Engineering Qualification Model' (EQM), et le spectromètre, 'Body Unit' (BU) dans sa version 'Engineering Model' (EM). L'instrument est aménagé sur un banc permettant la mesure sur des échantillons en conditions atmosphériques martiennes. L'appareillage du banc a évolué en 2013 et 2014 notamment avec l'arrivée du BU EM et pour les besoins de certains tests servant à caractériser l'installation. L'ensemble a ensuite convergé suffisamment rapidement à partir de 2015 vers une configuration optimale et pratique pour les campagnes de calibration et la comparaison à Mars. La figure 2-3 représente la configuration quasi-finale du dispositif permettant la mesure sur une série d'échantillons en conditions martiennes.

Le MU EQM (figure 2-4) est installé à l'intérieur d'une chambre climatique permettant de refroidir et maintenir l'instrument à -10°C tout en asséchant l'air afin d'éviter la condensation d'eau sur les optiques. Il est aligné devant une fenêtre, similaire à celle de la boîte optique installée sur le rover sur Mars et isolant l'instrument de l'atmosphère. A -10°C, le laser du MU EQM produit des impulsions d'une durée de 6 ns et d'une énergie totale de ~12 mJ en sortie de l'enceinte climatique (voir section 3-1.1). De même que sur Mars, il est opéré en série de tirs effectués à 3 Hz, limité à 150 tirs en continu. Au bout d'un certain nombre de mesures, un temps de pause doit être respecté permettant au laser de ne pas excéder sa température de fonctionnement (-10°C) de plus de 2 ou 3°C. Le MU est fixe dans l'enceinte climatique, la ligne de visée est choisie par le biais d'un miroir de repli orientable.

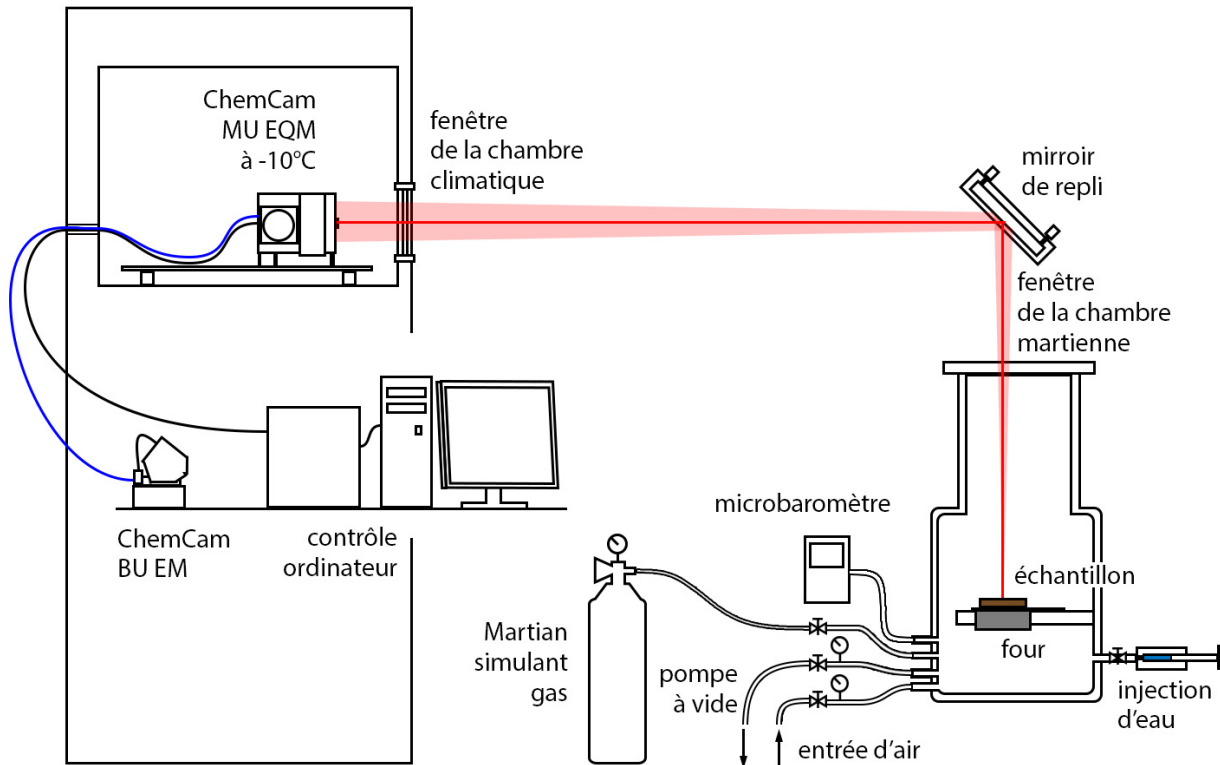


Figure 2-3 : Schéma du banc LIBS installé à l'IRAP dans la configuration utilisée pour la plupart des mesures de calibration.

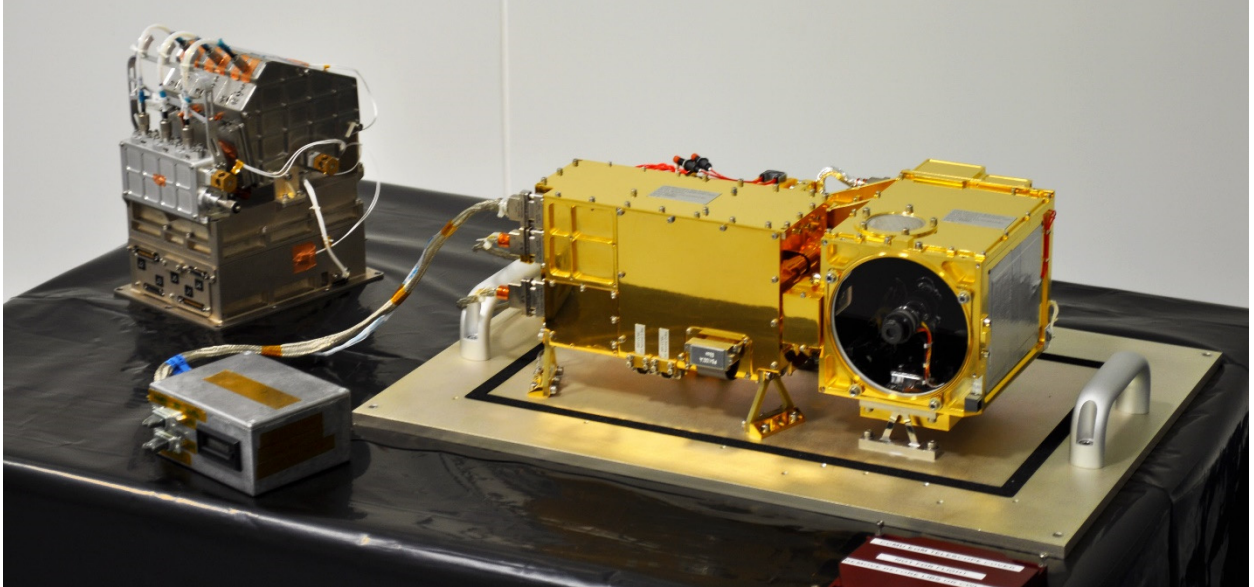


Figure 2-4 : La suite instrumentale ChemCam à l'IRAP utilisée pour cette calibration : le BU EM (à gauche) et MU EQM (à droite) hors de la chambre climatique (juin 2013).

Un passe-câble dans la chambre climatique permet aux cordons d'alimentation, la nappe de données et la fibre optique de relier le MU au BU, installé à l'extérieur de l'enceinte. Le BU EM, livré à l'IRAP par le LANL courant 2013, n'est pas conçu pour être maintenu en froid. Contrairement au FM, il ne possède pas de système de refroidissement des détecteurs et produit donc d'avantage de bruit thermique, ce qui ne l'empêche pas de fonctionner de façon très similaire.

L'instrument est opéré par ordinateur avec l'intermédiaire de l'EGSE (Electrical Ground Support Equipment). Cet équipement permet de simuler l'envoi de télécommandes et la réception des données de l'instrument suivant le protocole utilisé par l'ordinateur de bord du rover martien. Le logiciel associé sur l'ordinateur de contrôle est fourni par le LANL. Il permet de gérer des scripts d'exécution de commandes simples. Pour éviter tout risque de mauvaise utilisation aux conséquences regrettables, un ensemble de scripts par défaut et des procédures d'utilisation sont élaborés à partir des instructions données lors de la livraison du BU. Ce document de procédures et les scripts correspondants sont validés par l'équipe et évoluent courant 2014-2015.

Le miroir de repli dirige le faisceau vers la chambre 'martienne'. Une pompe à vide permet d'évacuer l'air de la chambre, et réduit la pression en quelques minutes à moins de 0.1 mbar. La pression peut être surveillée grâce à un capteur micro-barométrique (Pfeiffer CMR 363) limité à une mesure de pression entre 11 et 0.001 mbar, précision à 0.2%. La pression de la chambre est aussi contrôlée entre 1 bar et ~50 mbar par un baromètre mécanique. La chambre est connectée à une bouteille de gaz simulant la composition de l'atmosphère de Mars fournie par AIR LIQUIDE. Elle contient : 1.6 % d'argon, 2.7 % d'azote et le reste de dioxyde de carbone. Une fois le vide effectué dans la chambre, le détendeur de la bouteille et la vanne de distribution peuvent être utilisés afin de remplir la chambre du gaz simulant, et le micro baromètre de contrôler la pression atteinte.

Le dispositif a également été appareillé d'un spot halogène sur flexible et d'une caméra (reflex numérique Canon D5300, avec téléobjectif macro) qui permettent de documenter les échantillons pendant les

essais. Cette imagerie est importante car elle permet de localiser les impacts du laser, donc la zone d'analyse, mais la caméra permet aussi un ciblage précis lors des mesures car, liée à l'ordinateur, elle permet de visualiser en direct le faisceau continu réfléchi sur l'échantillon par la diode CWL. Cette diode, agissant comme un simple pointeur laser et faisant partie du système d'autofocus, est co-alignée avec le télescope du laser impulsif (section 3-1.3).

Enfin, pour des essais spécifiques, la chambre a été équipée d'une cellule chauffante installée en place du porte-échantillon. Cette cellule chauffante, constituée d'un four en filament de tungstène et d'un thermocouple (type K), permet de chauffer les échantillons jusqu'à 800°C. Le four est connecté à une alimentation de laboratoire (0-15 A, 450W) et l'ensemble est contrôlé par un régulateur (Eurotherm 3200) permettant de lire la température. Cette cellule doit être utilisée exclusivement sous vide, après dégazage prolongé, afin de limiter l'oxydation du filament en tungstène. Ceci s'étant déjà produit pour des pressions  $\sim 10^{-2}$  mbar ou inférieur, le filament est donc très sensible à l'oxydation. Ce système de chauffage par la base des échantillons produit vraisemblablement une distribution de température inhomogène au sein de ceux-ci. La température indiquée par la sonde thermocouple située à l'intérieur du bloc chauffant est une valeur maximum, la valeur réelle sur l'échantillon en fonction du support interposé avec le four pourrait être inférieure. Cette diminution n'a pas pu être estimée, mais doit être prise en compte comme incertitude sur la température effective lors des essais de chauffage.

Le protocole de mesure LIBS courant peut être résumé ainsi :

1. Mise en place de l'échantillon dans la chambre martienne sur le porte-échantillon, fermeture de la chambre et pompage jusqu'au niveau de vide souhaité, inférieur à 0.01 mbar, et ce pendant un temps plus ou moins prolongé (quelques heures ou plusieurs jours) selon l'hygroscopie des échantillons.
2. Mise en pression du gaz simulant à la pression souhaitée, généralement  $\sim 8$  mbar.
3. Mise sous tension et démarrage de l'instrument ChemCam EQM, attente du préchauffage de la diode laser CWL,  $\sim 5$  min.
4. Allumage de la diode CWL, pointage sur l'échantillon et autofocus.
5. Point de mesure LIBS : série de tirs laser en continu à 3 Hz (en général 30 tirs, 50 ou 150 tirs, que l'on peut répéter pour analyser l'échantillon plus en profondeur), et acquisition des spectres correspondants (1 spectre/tir). Puis, acquisition de spectres 'dark' : 30 spectres passifs, sans tirs laser, obtenus suivant les mêmes paramètres d'exposition au même point.
6. Ajustement du miroir pour effectuer un point supplémentaire à proximité, éventuellement précédé d'un autofocus et ainsi de suite.
7. Enfin, mise hors tension de l'instrument et re-pressurisation de la chambre.

### 2-3. Traitement du signal LIBS

Les routines de traitement des spectres ont pour but d'extraire au mieux le signal LIBS utile à partir des spectres bruts enregistrés à l'issue des mesures. Dans le cas de la calibration du signal d'hydrogène, l'intensité du pic d'hydrogène doit être évaluée mais aussi d'autres paramètres servant notamment à la normalisation. Ce traitement doit être utilisable aussi bien sur les données de laboratoire que sur les données martiennes afin de permettre in fine la comparaison des signaux traités. Pour contrôler la validité des résultats obtenus, le traitement s'accompagne le plus possible de visualisation automatique des données et de leur traitement.

Les données LIBS sont constituées de séries de spectres, acquises en différents points, généralement 30 spectres par point. Dans le cas où l'échantillon est homogène, un spectre moyen est calculé pour chaque série. Le bruit de ces spectres moyens est ainsi bien plus faible que sur les spectres individuels. Par défaut les 5 premiers spectres sont retirés de cette moyenne afin de réduire l'effet de la surface (voir section 3-5). Afin de contrôler l'homogénéité, et/ou les variations du spectre sur le profil tir à tir, les spectres de chaque série sont aussi traités individuellement.

### 2-3.1. Soustraction du 'dark'

Les spectres LIBS bruts sont en premier lieu associés à leur spectre dit 'dark'. Ce spectre dark est un spectre passif, c'est-à-dire obtenu sans utilisation du laser. Il enregistre uniquement la lumière réfléchiée par la cible dans l'axe du télescope, ainsi que le bruit propre du détecteur. Une série de 30 spectres passifs est acquise, suivant les mêmes paramètres d'exposition, puis moyennée pour définir le spectre 'dark'. Ce spectre dark est soustrait aux spectres LIBS acquis au même point. Le spectre dark moyen permet d'atteindre un niveau de bruit similaire au spectre LIBS moyen. En effet la soustraction augmenterait considérablement le bruit du spectre LIBS moyen si le dark n'était constitué que d'une seule acquisition.

La figure 2-5 montre que le dark en laboratoire est plat et reflète principalement l'intensité du bruit thermique des CCD. A l'inverse le spectre martien montre les caractéristiques spectrales de la lumière du soleil, notamment le pic d'absorption photosphérique de l'hydrogène à 656.6 nm. L'importance de cette bande d'absorption dans le choix et la méthode d'acquisition du dark sur Mars a été étudiée par Schröder et al. [2014]. Les tirs LIBS qui perturbent la cible, peuvent notamment modifier l'intensité de la lumière ambiante réfléchiée. Les premiers spectres sont donc potentiellement enregistrés superposés à un pic d'absorption à 656.6 nm différent de celui enregistré par le dark après les tirs. En moyenne, utiliser le dark acquis après les tirs LIBS peut engendrer une sous-estimation de 1-5% de signal d'hydrogène du premier tir [Schröder et al., 2014]. Mais cela n'a que peu d'incidence sur les spectres obtenus après les 5 premiers tirs pour lesquels le dark représente fidèlement l'intensité de la lumière ambiante. Les mesures de laboratoire ne sont pas affectées par ce phénomène car la lumière ambiante, artificielle, est faible à l'intérieur de l'enceinte martienne. Le spectre demeure plat et dominé par le bruit thermique des détecteurs, privés de système de refroidissement (figure 2-5).

Le spectre dark permet également d'évaluer l'intensité du bruit sur les canaux spectraux. Le spectre dans l'ultra-violet est suffisamment plat, à la fois sur Mars et en laboratoire, pour évaluer facilement le bruit du détecteur : l'écart-type des canaux 500 à 700 (entre 267 et 277 nm) représente par exemple ce niveau de bruit. Il peut être reporté sur les mesures LIBS afin d'indiquer l'incertitude sur l'intensité de chaque canal spectral liée au bruit du détecteur.

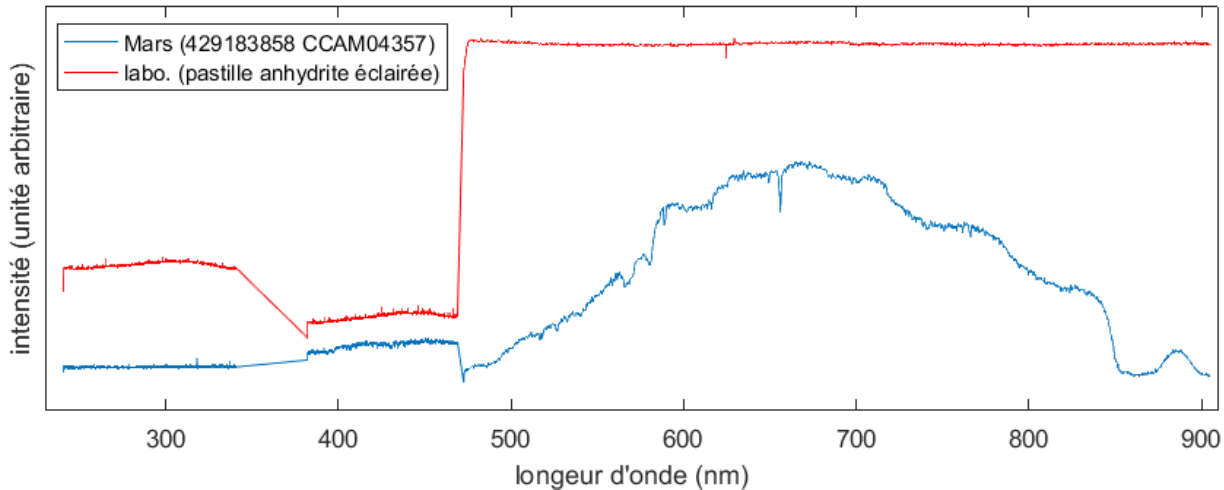


Figure 2-5 : Deux exemples de spectres 'dark' typiques, obtenus sur Mars et en laboratoire. La bande d'absorption à 656.6 nm est bien visible sur le spectre martien. Les spectres sont représentés sans offset vertical.

### 2-3.2. Fit du pic d'hydrogène

Le 'fit' est un anglicisme faisant référence à une méthode d'optimisation permettant d'ajuster les paramètres d'un modèle sur un signal mesuré. Ici le pic d'émission de l'hydrogène à 656.6 nm est modélisé par un pic de Lorentz dont les paramètres, intensité et largeur à mi-hauteur (FWHM, Full-Width at Half Maximum), sont ajustés sur les spectres mesurés. Or, le pic de carbone à ~658 nm, omniprésent sur les spectres LIBS en conditions martiennes car lié à la contribution du dioxyde de carbone atmosphérique, interfère systématiquement avec le pic d'hydrogène à 656.6 nm. De même, des pics de fer voisins sont parfois visibles (Fe I à 654.8 nm et Fe I à 659.4 nm), particulièrement dans le cas de cibles riches en fer et peuvent également interférer avec le signal d'hydrogène. Du fait de la coprésence de ces pics d'émission s'ajoutant au résultat spectral, ils sont ajoutés au modèle. L'optimisation effectuée est ainsi un fit 'multi-Lorentz', où la somme des pics modélisés est ajustée à la région spectrale.

La table 2-1 représente l'ensemble des pics identifiés dans le voisinage du pic d'hydrogène suivant la base de données NIST. Cette base de données regroupe les pics d'émission élémentaires référencés dans la littérature. Ces données sont issues de calculs de transitions électroniques, et d'observations en utilisant des lampes à arc dans les gaz de l'élément étudié. Pour cette raison, l'intensité relative indiquée n'est pas forcément fiable vis-à-vis des applications LIBS où la température plasma et d'autres paramètres ne conduisent pas aux mêmes rapports d'intensité entre les pics d'émission. Elle permet néanmoins de vérifier si un pic est probablement négligeable par rapport à un autre de la même espèce.

Les éléments naturellement mineurs de la table (Sr, Rb, V, Ti) dont les pics d'émission dominants sont visibles pour quelques ~10 ppm dans une autre région spectrale, ne sont généralement pas identifiés dans la zone de l'hydrogène sur les spectres que nous avons mesurés. Cependant dans l'exemple du Ti, la plaque de titane utilisée en cible de calibration montre que le pic de l'hydrogène n'est plus discernable car les pics de titane, bien que de faible intensité comparé au reste du spectre, dominant le spectre dans cette région spectrale. Ceci laisse penser que les autres éléments mineurs peuvent interférer significativement

dans le cas d'un échantillon enrichi. Contrôler l'intensité des autres pics d'émission dominants de ces éléments permet d'écarter le doute. Les pics des éléments prépondérants mentionnés sur la table, comme O, Si, Na, Ca, n'ont pas pu être clairement identifiés, ou des mesures spécifiques ont permis de les prouver négligeables.

C'est le spectre brut après soustraction du dark qui est utilisé pour le fit. Il contient donc l'émission globale du continuum en plus des raies élémentaires. Cette émission est modélisée localement par une ligne de base linéaire (fonction affine) s'ajoutant aux pics d'émission. La zone spectrale couvrant le pic d'hydrogène et de carbone est suffisamment étroite pour faire cette approximation linéaire. La méthode d'optimisation utilisée minimise les moindres carrés par un algorithme itératif à « régions de confiance » implémenté dans les outils Matlab. Le succès de la plupart des méthodes itératives repose sur une bonne définition des paramètres initiaux. Ici ils sont déterminés par la routine à partir du spectre donné : la 'baseline' (nom donné au continuum local modélisé par un segment linéaire) est initialisée par une droite reliant les deux minimums de part et d'autre de la zone du pic d'hydrogène et carbone. L'intensité des pics d'émissions est initialisée par le signal maximum du spectre au-dessus de cette baseline initiale.

Elément	degré d'ionisation	position (nm)	distance à l'hydrogène (nm)	intensité relative (unité arb.)
Fe	I	654.805	-1.663	20
Ti	I	654.809	-1.659	55
Sr	I	654.86	-1.608	1000
O	II	655.195	-1.273	16
Sr	I	655.207	-1.261	1700
Na	II	655.424	-1.044	80
Ti	I	655.604	-0.864	65
Si	I	655.727	-0.741	45
Rb	II	655.744	-0.724	1000
Ti	I	655.788	-0.68	75
V	I	655.983	-0.485	17
Rb	II	656.263	-0.205	5000
H	I	656.468	0	500000
O	II	656.71	0.242	20
Ti	I	656.743	0.275	19
V	I	656.769	0.301	11
O	II	657.292	0.824	18
Ca	I	657.46	0.992	23
Ti	I	657.7	1.232	14
C	II	657.987	1.519	800
C	II	658.47	2.002	570
C	I	658.943	2.475	200
Fe	I	659.473	3.005	20

Table 2-1 : Longueur d'onde sous vide des pics d'émission référencés dans la base de données NIST ([physics.nist.gov/PhysRefData/ASD](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD)). Les pics utilisés dans le modèle du fit sont surlignés. Les deux pics de carbone sont suffisamment proches pour ne former qu'un seul pic sur les spectromètres de ChemCam.

Les bornes qui délimitent les valeurs possibles de chaque paramètre doivent être également soigneusement choisies. La FWHM des pics d'émission est un paramètre délicat : dans le cas où le pic d'hydrogène



est peu intense, le fit peut augmenter artificiellement la largeur du pic afin de mieux contraindre la baseline. Afin d'éviter ce problème, la routine détecte en amont sur le spectre que le pic d'hydrogène est peu intense comparé au carbone (60 % de l'intensité du pic de carbone), puis borne la FWHM à une valeur haute plus faible. Lorsque le fit résulte d'un pic d'hydrogène très faible relativement au carbone (moins de 30% de l'intensité du carbone), l'intensité du pic d'hydrogène est estimé par le résidu du pic de carbone à la position du pic d'hydrogène et la FWHM est fixé à une valeur statistique moyenne.

Les contraintes sur les bornes, de la FWHM notamment, ont été choisies par diagnostic du fit de l'ensemble des données martiennes sans régulation des bornes. Ceci permet de dégager les valeurs moyennes et tendances de l'ensemble des résultats de la méthode de fit. Les choix finaux des bornes appliquées sur les paramètres sont définis afin de limiter les résultats non-physiques des paramètres du fit. A des fins de diagnostic, la routine de traitement inclut toujours un résultat visuel permettant de comparer le fit aux données spectrales (figure 2-6).

Les spectres utilisés sont bruts et donc non calibrés en longueur d'onde. Certaines conditions comme la température de l'instrument et l'humidité peuvent sensiblement décaler les spectres sur les canaux du détecteur. En laboratoire, l'humidité est contrôlée par la climatisation en salle blanche, néanmoins les spectromètres se réchauffent au fil de leur utilisation et les spectres se décalent légèrement. La méthode de fit du pic d'hydrogène et carbone inclut un paramètre de positionnement en longueur d'onde pouvant évoluer sur +/- 0.1 nm autour de la position connue par défaut. Les tests sur l'ensemble des données montrent que cette marge de variation sur la position est globalement suffisante et que l'omniprésence du pic de carbone, ou dans certains cas l'intensité dominante du pic d'hydrogène, permettent de recalibrer les pics fittés à leur juste position. Les positions spectrales relatives des pics d'hydrogène, de carbone et de fer sont cependant fixées.

### 2-3.3. Pics de carbone à 248 nm, d'oxygène à 778 nm et continuum

L'intensité des pics atmosphériques est une information importante des spectres car ils sont un potentiel moyen de normalisation (voir section 3-3). Parmi les signaux utiles extraits par la routine de traitement des spectres se trouvent donc les aires des pics de carbone et d'oxygène. Avec le fit 'multi-Lorentz' du pic d'hydrogène, l'aire du pic de carbone à ~658 nm est évaluée. C'est l'un des pics de carbone les plus intenses disponible sur les spectres, mais il s'agit cependant d'un pic d'émission du carbone ionisé (en réalité c'est un pic double, *cf.* table 2-1). Etant donné les comportements différents entre les pics d'émission ionisés et les neutres, il est important de chercher une alternative au pic à 658 nm en utilisant une raie neutre du carbone. Le pic à 247.9 nm est l'unique pic de carbone neutre détectable par l'instrument. Proche d'un pic de fer (Fe I à 248.3 nm), il est évalué par fit à l'aide d'une méthode similaire de type 'multi-Lorentz'. Le fit est rendu difficile lorsque les pics de fer sont trop intenses, l'estimation de l'aire de ce pic de carbone obtenue est donc rendue moins fiable pour les cibles à forte teneur en fer.

Le pic d'oxygène le plus intense est situé à ~778 nm. Il est composé de trois pics d'émission (O I 777.5, 777.6 et 777.8 nm) ne formant qu'un seul pic à cette longueur d'onde sur les spectromètres de l'instrument. L'absence d'interférences avec d'autres pics d'émission rend possible un calcul de l'aire plus simple : elle est estimée par la somme des canaux spectraux après soustraction du continuum local (voir annexe B – fig. 2).

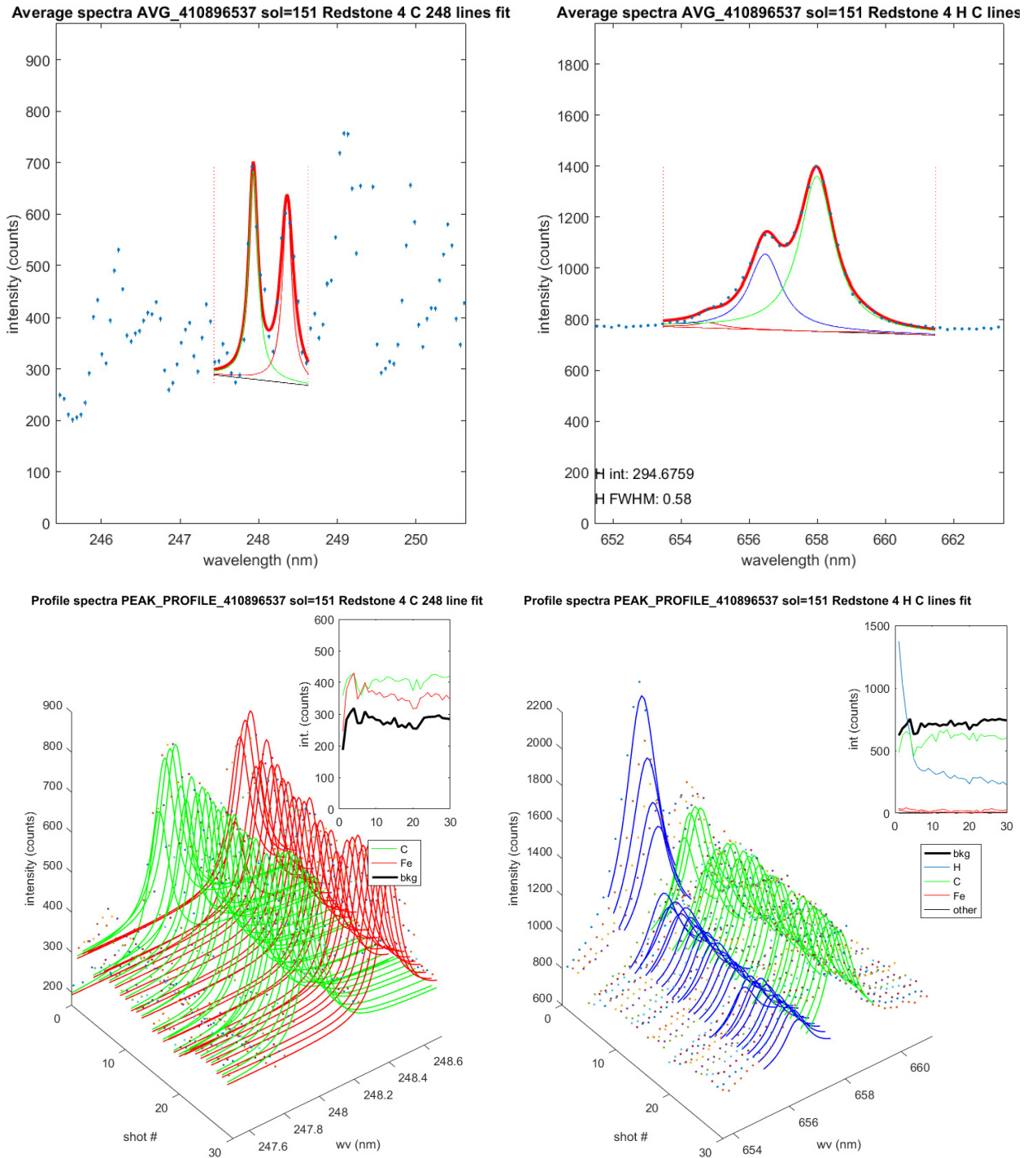


Figure 2-6 : Exemple de graphe généré par le traitement des spectres lors du fit des pics d'émission (de la cible martienne 'Redstone' point 4, sol 151). En haut : fit 'multi-Lorentz' des pics sur le spectre moyen, C I 247.9 nm (vert) et Fe I 248.3 nm (rouge) à gauche, et H I 656.6 nm (bleu), C II 658 nm (vert) et Fe I 654.8/659.4 nm (rouge) à droite. Le résultat du fit (rouge gras) est ajusté sur les données spectrales (points bleus). La ligne de base est représentée en noir. En dessous : résultat du fit 'tir-à-tir', *i.e.* pour chacun des spectres de la série de tir. Le profil tir-à-tir d'intensité des pics est représenté dans les encarts.

L'intensité du continuum utilisée pour la normalisation est définie comme l'intensité moyenne du spectre dans une région spectrale sans pics d'émission principaux (de même que pour [Schröder *et al.*, 2015]). L'intervalle choisi est entre 680 et 690 nm où l'émission du continuum domine et seulement quelques interférences mineures ont été observées.

#### 2-4. Sensibilité à la vapeur d'eau

Avant l'analyse d'échantillons il convient de tester la sensibilité à l'eau présente sous forme de vapeur dans l'enceinte climatique, qui peut provenir du dégazage des échantillons, voire de l'enceinte. Lors de la formation du plasma en ambiance martienne, le dioxyde de carbone de l'atmosphère se dissocie et l'excitation de ses éléments engendre les pics d'émission du carbone et de l'oxygène. Par un mécanisme similaire, la vapeur d'eau génère un signal d'hydrogène qui s'ajoute à celui provenant de l'échantillon. Sur Mars, la pression de vapeur d'eau est estimée à 10 - 80 ppmv [Savijärvi *et al.*, 2016]. Il est observé que cette teneur est suffisamment faible pour ne pas produire de signal d'hydrogène visible, tel qu'en témoignent les spectres obtenus sur les cibles de calibration anhydres [Schröder *et al.*, 2014]. Cependant les échantillons en laboratoire, en fonction de leur nature, libèrent plus ou moins de vapeur d'eau lors de la mise en basse pression dans la chambre martienne. Ceci peut être contrôlé à l'aide du micro baromètre, qui permet de mesurer les variations de pression avec une précision de  $\sim 10^{-3}$  mbar. L'expérience de premiers essais montre que sans précautions particulières, un dégazage de l'ordre de 0.1 mbar au cours d'analyses LIBS peut être fréquent. Certaines études dédiées ont permis d'étudier l'émission de l'hydrogène d'origine atmosphérique en LIBS [De Giacomo *et al.*, 2008; Ding *et al.*, 2010] (section 2-1.3). Mais dans les conditions des mesures LIBS en atmosphère martienne la sensibilité à la vapeur d'eau n'est pas documentée dans la littérature.

Un dispositif expérimental a donc été développé afin de tester l'évolution du signal d'hydrogène avec la teneur en vapeur d'eau du gaz martien. Une seringue microlitre dotée d'une valve manuelle est raccordée à l'une des brides de l'enceinte martienne. La bride percée dans laquelle s'introduit la seringue est jointée grâce à une résine en silicone. L'ensemble est maintenu en vide durant plusieurs jours afin d'obtenir un dégazage complet du nouveau dispositif. Une plaque aluminium est placée comme cible dans l'enceinte pour les analyses. La faible surface spécifique permet de limiter *a priori* l'eau adsorbée sur l'échantillon. Lors des essais en présence de vapeur d'eau, l'eau adsorbée sur l'échantillon doit être minimale afin de mesurer uniquement l'effet du signal atmosphérique. Après une mise sous vide prolongée, l'introduction de gaz simulant martien permet d'effectuer des mesures en condition sèche. Ensuite l'enceinte est remise en vide puis une faible quantité d'eau distillée est injectée par l'intermédiaire de la seringue. La pression d'eau se stabilise dans le volume fermé de l'enceinte, elle peut être ajustée vers le bas en utilisant la pompe à vide. Le gaz simulant martien est ajouté jusqu'à ce que la pression totale atteigne  $\sim 6$  mbar. Les mesures LIBS sont ensuite effectuées et répétées pour différentes pressions de vapeur d'eau.

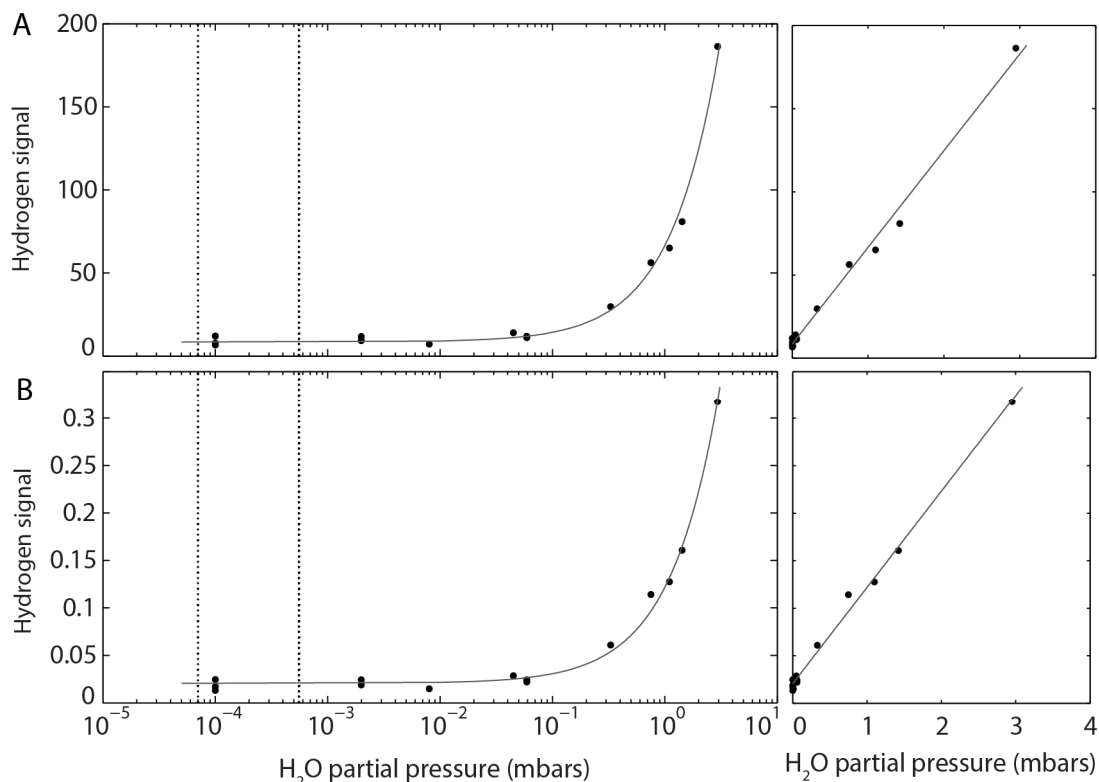


Figure 2-7 : Signal d'hydrogène en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte martienne. La pression totale est maintenue à 6 mbar avec le gaz simulant martien. Le signal correspond à l'aire du pic d'hydrogène normalisé à l'aire du pic de carbone à 248 nm (A) et l'aire du pic d'oxygène (B).

Une corrélation linéaire est observée entre le signal d'hydrogène normalisé et la pression partielle de vapeur d'eau. Le seuil de détection associée à la régression linéaire peut être évalué en considérant les points obtenus pour des pressions d'eau inférieures à 10<sup>-3</sup> mbar (en dessous de limite de détection du micro baromètre) comme des 'blancs', c'est-à-dire correspondant à des mesures en atmosphère sèche. Le seuil de détection (en mbars) est défini ici par :  $SD = 3 e/p$  où  $e$  est l'écart-type des points sur l'ordonnée à l'origine et  $p$  est la pente de la régression linéaire. L'écart-type du signal d'hydrogène sur ces 'blancs', c'est-à-dire les points situés sur l'ordonnée à l'origine, implique alors une limite de détection à  $\sim 0.1$  mbar.

Le résultat de ce test indique qu'un dégazage d'au moins 0.1 mbar dans l'enceinte peut engendrer un signal d'hydrogène atmosphérique non négligeable qui s'ajoute au signal lié à l'échantillon. Cette valeur est préliminaire car les essais ont été effectués sur plaque d'aluminium contenant suffisamment d'hydrogène pour générer un signal bien visible. L'écart-type utilisé pour la limite de détection est donc sur estimé par la variabilité du signal d'hydrogène propre au support d'aluminium. En pratique il est difficile d'éviter ce problème car le signal LIBS atmosphérique s'ajoute au signal de l'échantillon, l'irradiance du laser n'étant pas suffisante pour générer un plasma dans l'atmosphère sans substrat solide. Cependant il serait possible de déterminer plus précisément la limite de détection en utilisant un substrat idéalement totalement anhydre.

La limite de détection à 0.1 mbar implique un contrôle assidu de la pression lors des essais de calibration du signal d'hydrogène. Du fait du dégazage de certains échantillons sous vide à température ambiante ce peut être un facteur limitant. Afin d'obtenir le signal d'hydrogène représentatif de l'échantillon uniquement, la pression partielle de vapeur d'eau doit rester inférieure à 0.1 mbar.

## 2-5. Echantillons et mesures

Les gammes d'échantillons choisies ou élaborées pour la calibration en laboratoire reflètent plusieurs critères, par ordre d'importance : (i) les échantillons correspondent à des phases hydratées identifiées ou attendues sur Mars (section 1-2.4), (ii) il est possible de déterminer indépendamment leur teneur en eau lors des mesures LIBS et (iii) ils permettent de tester des comportements particuliers liés à la mesure LIBS de l'hydrogène. Le protocole de mesure LIBS est choisi en premier lieu afin de maximiser la ressemblance aux mesures martiennes en termes de paramètres expérimentaux. Certains choix du protocole se sont basés sur les résultats de tests spécifiques détaillés dans le chapitre 3.

La plupart des données martiennes sont obtenues en utilisant des séries de 30 tirs, en utilisant le signal moyen des 25 derniers tirs. Afin de pouvoir comparer in fine les résultats de laboratoire aux données martiennes, la calibration est limitée également au spectre moyen sur la base de séries de 30 tirs. Cependant pour des tests spécifiques, de plus grandes séries de tirs sont effectuées par point afin d'étudier la stabilité de la mesure sur les profils tir-à-tir (section 3-4).

### 2-5.1. Macusanite

La macusanite est l'une des cibles de calibration embarquées à bord du rover. Cette cible est un verre de type obsidienne, enrichie en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et la seule cible de calibration contenant de l'eau [Fabre *et al.*, 2011]. L'hydratation de la macusanite est documentée par différentes études. Pichavant *et al.* [1987] mesure les teneurs en eau sur 3 différents fragments : 0.4, 0.46 et 0.7 %m. La méthode d'analyse est basée sur une mesure d'élévation de pression lors de l'extraction du dihydrogène, après soustraction de l'eau adsorbée (probablement par chauffage). D'autres mesures sur des échantillons de macusanite, effectuées en spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), indiquent une teneur en eau de 0.3 %m [London *et al.*, 1988]. Il est souligné que la macusanite est un verre chimiquement très homogène, mais l'incertitude associée aux mesures d'eau n'est pas indiquée pour ces deux références. Si les variations des mesures sur les différents fragments sont significatives, la macusanite n'est peut-être pas tout à fait homogène en eau entre différents échantillons. La teneur en eau est néanmoins faible pour un verre d'obsidienne, ce qui s'explique par un dégazage du magma parent avant sa formation, tel que les analyses isotopiques de l'hydrogène sur l'échantillon l'indiquent [Pichavant *et al.*, 1987].

Avec une teneur en eau d'environ  $\sim 0.5$  %m, la macusanite peut servir à la calibration notamment dans un objectif de vérification car elle est disponible à la fois sur Mars et en laboratoire. Les essais effectués avec l'EQM montrent néanmoins un niveau de signal décevant car le couplage laser-cible est manifestement faible. Placée dans les conditions de meilleure irradiance laser, le signal d'hydrogène obtenu en laboratoire sur la macusanite reste proche du bruit (figure 2-8).

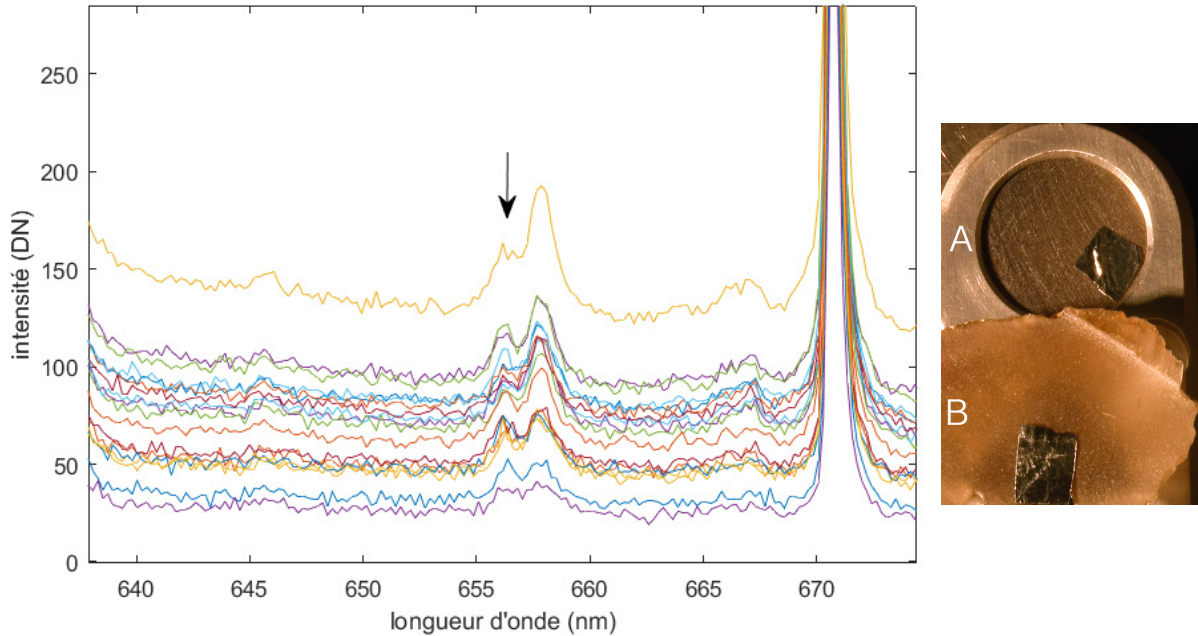


Figure 2-8 : A gauche, spectres bruts montrant le pic d'hydrogène (flèche), obtenus sur la macusanite (cible de calibration) en variant la focalisation, sous 9 mbar de gaz simulant, après 24h de mise en vide. A droite la réplique de la cible de calibration (A) et un fragment scié de la roche d'origine également analysé (B). Les petits fragments d'aluminium superposés sont utilisés pour la focalisation du laser. En effet, il est difficile d'effectuer l'autofocus avec la diode CWL sur la surface de la macusanite, faiblement réfléchissante et transparente.

### 2-5.2. Sols analogues

Le « JSC Mars 1 » est un analogue spectral aux sols martiens [Allen *et al.*, 1997]. Il s'agit d'une fraction < 1 mm de cendres volcaniques altérées prélevées au Pu'u Nene, un cône de scories à Hawaïi. Sélectionné à l'origine pour la ressemblance de sa signature infrarouge aux sols martiens vue depuis l'orbite, ses similarités sont autant chimiques que minéralogiques : il est particulièrement riche en phase amorphe, plus particulièrement allophane et ferrihydrite, de même que suggéré pour les sols du dépôt éolien 'Rocknest' d'après les analyses par diffraction X *in situ* [Bish *et al.*, 2013]. Ces composantes amorphes peuvent comporter une importante quantité d'eau, non seulement sous forme adsorbée, mais également sous forme de groupes hydroxyles. Le JSC Mars 1 contient près de 21.8 %m de volatiles d'après perte au feu à 900°C pendant 2 heures sous air, ce qui le rend beaucoup plus hydraté que son analogue martien. C'est sans surprise étant donnée la différence d'aridité entre le climat terrestre et martien. D'après l'analyse des gaz de pyrolyse (EGA) les sols de 'Rocknest' tamisés (fraction < 150 µm) contiennent au total seulement  $2.0 \pm 0.5$  %m d'eau (après préchauffage à 75°C) [Leshin *et al.*, 2013].

D'après les mesures martiennes le signal LIBS des sols présente des aspects particuliers, notamment par son pic d'hydrogène qui se révèle bien plus intense que sa moyenne obtenue sur des échantillons consolidés [Schröder *et al.*, 2015]. Le JSC Mars 1 est un analogue qui permet d'étudier en laboratoire les particularités du signal d'hydrogène. Car il est comparable aux sols de Mars, il permet de vérifier si un comportement du signal similaire est observé sur les sols en laboratoire, et si, dans ces conditions, le pic d'hydrogène peut tout de même être utilisé pour contraindre ou quantifier la teneur en eau et hydroxyles.

Le sol analogue a été tamisé en différentes fractions dans le but de tester l'effet de la granulométrie sur le signal. Ce tamisage a été effectué par voie humide afin de séparer au mieux les fractions fines des plus grossières. Les poudres immergées ont été plongées dans un bain à ultrason, tamisées, et pour les fractions les plus fines (80-40, 40-10 et < 10  $\mu\text{m}$ ) sont triées dans des colonnes de sédimentation puis extraites par centrifugation.

Les poudres, telles que le JSC Mars 1, sont délicates à utiliser en ambiance martienne car leur teneur en eau adsorbée est importante et, meubles, la mise en basse pression provoque des ébullitions et des projections dues au dégazage. Afin d'éviter ce problème il est nécessaire de les dessécher dans une étuve au préalable, par exemple à 100°C, puis de procéder au transfert dans la chambre et à la mise en vide de façon suffisamment rapide. Etant donnée la difficulté pour contrôler la teneur en eau en ambiance martienne, de premiers essais ont été effectués sous air [Rapin *et al.*, 2014]. Pour cette étude préliminaire, les échantillons ont été d'abord déshydratés, puis analysés en LIBS à mesure de leur réhydratation. Les échantillons sont sortis après mise l'étuve à 100°C pendant 24 heures et pesés une première fois. Ensuite ils sont placés dans l'axe de l'EQM et 5 points de 30 tirs à 3 Hz sont effectués sur chaque fraction granulométrique, après sortie du four, puis après 2 heures, 5, 12, 24 et 48 heures. Le gain en eau est mesuré simultanément par pesées à l'aide d'une microbalance. Le pic d'émission d'hydrogène sous pression atmosphérique est intense et bien plus large qu'en conditions martiennes; pour cette étude son aire est évaluée après soustraction locale du continuum tel qu'illustré figure 2-9.

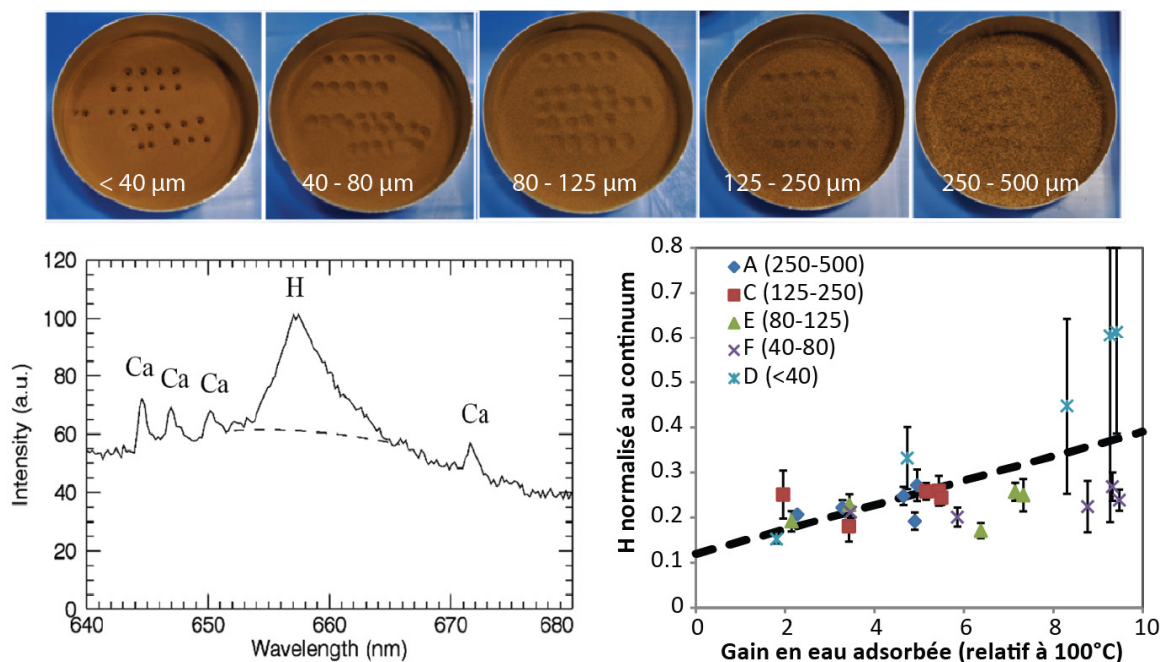


Figure 2-9 : Résumé des résultats de calibration du signal d'hydrogène avec l'eau adsorbée sur le JSC Mars 1 en fonction de la granulométrie [Rapin *et al.*, 2014]. En haut, vue générale des échantillons après mesures LIBS, les cavités sont visibles et leur morphologie semble dépendre fortement de la granulométrie. En bas à gauche, exemple de pic d'hydrogène obtenu sur le spectre moyen en un point, le continuum local est modélisé par un segment de polynôme (ligne en pointillés). A droite, signal d'hydrogène moyen obtenu normalisé au continuum en fonction du gain en eau adsorbée mesuré. Les barres d'erreur représentent l'écart-type du signal d'hydrogène mesuré sur les 5 points obtenus pour chaque palier de gain en eau adsorbée.

La corrélation du signal avec la teneur en eau adsorbée reste relativement faible et varie en fonction de la fraction granulométrique malgré un pic d'hydrogène bien visible. Cela souligne que des paramètres autres que l'eau adsorbée dominent le signal d'hydrogène obtenu sous air. Par exemple la vapeur d'eau ambiante est susceptible de produire un signal non négligeable sous air. La variabilité point à point et en fonction de la granulométrie soulignent cependant un problème qui pourrait être également présent en conditions martiennes. On note cependant une augmentation plus marquée du signal d'hydrogène en fonction de la teneur en eau adsorbée pour la fraction granulométrique la plus fine.

Il est néanmoins impossible de faire varier la teneur en eau adsorbée des sols à température ambiante sur une grande gamme de teneurs en eau, tout en maintenant les conditions atmosphériques sèches, c'est-à-dire en maintenant la pression de vapeur d'eau inférieure à 0.1 mbar la limite de sensibilité du signal LIBS en conditions martiennes (section 2-2-4). Une solution pourrait être d'utiliser un système cryogénique permettant à l'échantillon de se comporter en piège froid. La commande et mise en place d'un tel système n'étant pas envisageable dans le cadre de cette étude, l'analyse de la teneur en eau adsorbée dans les sols en conditions martiennes est donc compromise. En plus de l'impossibilité d'effectuer ces essais de calibration en atmosphère sèche, il reste difficile de connaître la teneur en eau des sols à l'intérieur de l'enceinte lors des mesures. Ceci pourrait être effectué par pesées, mais un tel dispositif fonctionnant à basse pression avec la géométrie souhaitée est un investissement coûteux. A l'inverse, à partir de JSC Mars 1 sec, il est possible de faire varier la teneur en hydrogène par chauffage sous vide. Ceci provoque la perte de l'hydrogène résiduel restant présent principalement sous la forme d'eau fortement adsorbée ou de groupes hydroxyles. Une première possibilité peut être de chauffer les échantillons au préalable, de les peser, puis de les transporter dans la chambre martienne pour leur mise en atmosphère martienne et mesures LIBS. Néanmoins du fait de la surface spécifique importante de ces échantillons, l'eau atmosphérique peut adsorber sur l'échantillon durant la phase de transport.

Des essais d'adsorption d'eau sur les sols ont été effectués afin de tester les effets du transport en atmosphère ambiante après chauffage. La figure 2-10 représente le gain en poids au cours du temps après chauffage d'un échantillon de JSC Mars 1 à  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  dans une étuve. D'après ces mesures la cinétique du regain en eau adsorbée lors de l'exposition à l'air ambiant est évaluée à  $\sim 0.1\% \text{m/min}$ . Même si ce gain en poids peut être minimisé en écourtant le temps de transfert dans l'enceinte au maximum, la mesure LIBS est sensible à la surface des échantillons, donc un gain d'eau adsorbée en surface peut avoir une influence sur le signal d'hydrogène, indépendamment de la teneur moyenne.

Un système de four a été mis en place et permet le chauffage des échantillons jusqu'à  $800^{\circ}\text{C}$  lors de la mise en vide (section 2-2.2). Grâce à ce dispositif l'échantillon est placé en conditions martiennes après chauffage sans contact avec l'atmosphère ambiante donc sans risque de regain en eau adsorbée. Afin d'estimer la teneur des échantillons lors du chauffage, des analyses thermogravimétriques (ATG) du JSC Mars 1 ont été effectuées (figure 2-11) : celles-ci permettent d'estimer la teneur en hydrogène restante en fonction de la température appliquée. La perte de masse à  $\sim 100^{\circ}\text{C}$  correspondant à l'eau adsorbée, se distingue bien de la perte en hydroxyles observée autour de  $300^{\circ}\text{C}$ , caractéristique de l'allophane. La fraction la plus fine a la plus forte teneur en eau adsorbée, cela s'explique principalement par une surface spécifique plus importante. C'est aussi cette fraction qui domine la teneur en hydroxyles d'après la perte observée autour de  $300^{\circ}\text{C}$ , ce qui pourrait se justifier si la fraction la plus fine est la plus altérée. La faible perte à haute température  $>600^{\circ}\text{C}$  suggère que l'échantillon ne contient qu'une très faible proportion de sulfates.



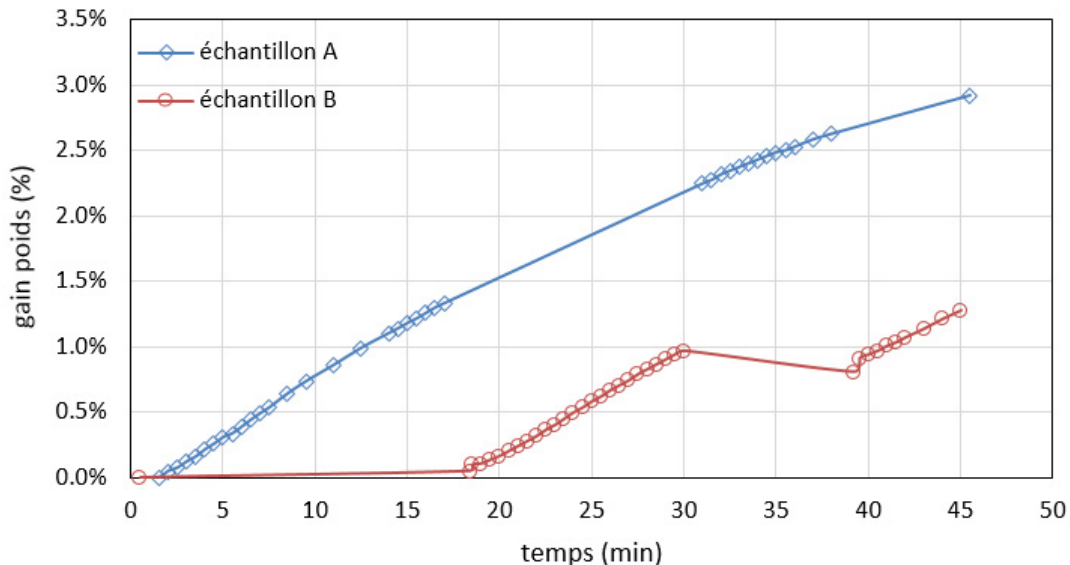


Figure 2-10 : Regain de poids au cours du temps d'un échantillon de JSC Mars 1, fraction 40-80  $\mu\text{m}$ , après 24h dans une étuve à 150 °C entraînant une déshydratation de 15 %m. Les pesées sont effectuées immédiatement à la sortie du four alors que l'échantillon est encore chaud. L'échantillon A est laissé à l'air, tandis que l'échantillon B est placé dans un système de dessiccateur transportable dans le but de tester son efficacité, puis sorti au bout de 18 min ; il est réinstallé à 30 min, puis ressorti à ~40 min.

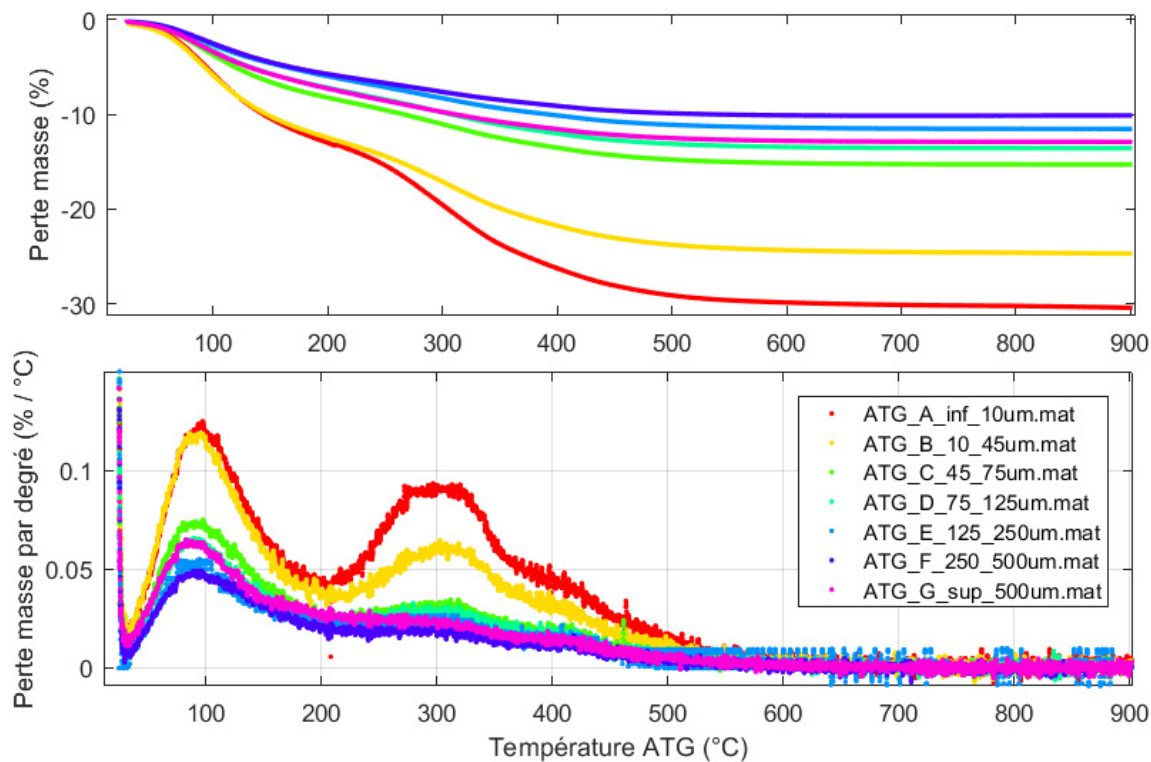


Figure 2-11 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du JSC Mars 1 sous air, tamisé par voie humide en différentes fractions granulométriques. Ces analyses ont été effectuées par Christophe Drouet au laboratoire du CIRIMAT (INP-ENSIACET, Toulouse).

Des mesures préliminaires ont pu être effectuées sur les fractions de JSC Mars 1, cependant avant la mise en place du four. Les échantillons ont été déshydratés au préalable à  $\sim 200^\circ\text{C}$  dans une étuve pendant 24h puis transportés dans l'enceinte en utilisant un dessiccateur afin de limiter l'adsorption d'eau. Cependant, tel que le montre la figure 2-10, le transfert sous air provoque une adsorption d'eau sur l'échantillon. Ces essais ne garantissent donc pas que la teneur en eau moyenne reflète la teneur en eau mesurée par le LIBS affecté par la surface de l'échantillon.

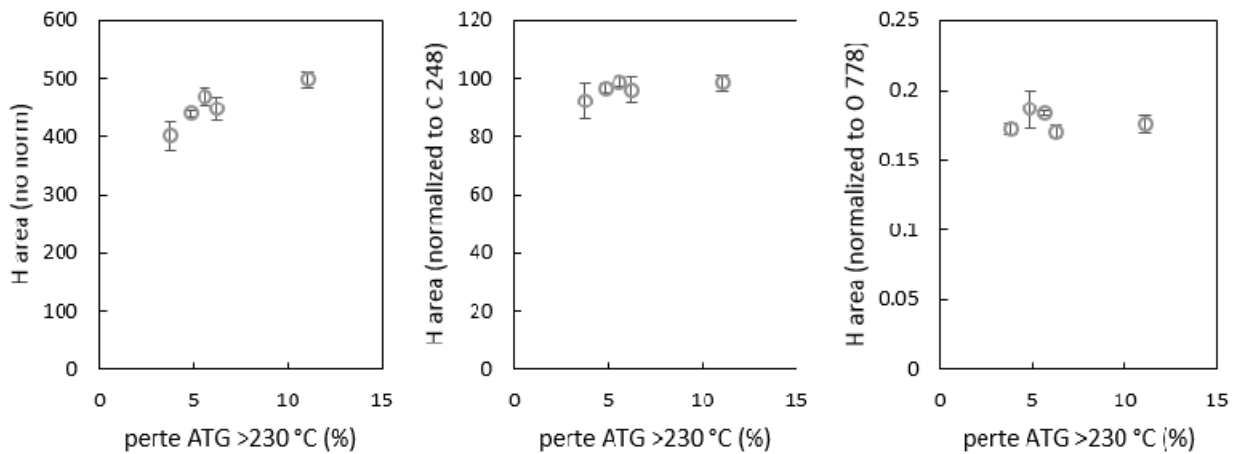


Figure 2-12 : Aire du pic d'hydrogène (normalisé par différents proxy) en fonction de la perte thermogravimétrique au-delà de  $230^\circ\text{C}$  pour chaque fraction granulométrique de JSC Mars 1.

Ces résultats préliminaires montrent que le signal d'hydrogène semble relativement indépendant de la teneur en hydrogène mesurée par analyse thermogravimétrique et ce quel que soit le type de normalisation choisie sur le signal. Ces résultats suggèrent aussi que le signal est relativement indépendant de la fraction granulométrique du sol. Devant les difficultés rencontrées pour contrôler la teneur en eau des échantillons de JSC Mars 1 lors des essais, la déhydroxylation par chauffage devra être refaite en utilisant le four installé depuis dans l'enceinte. Ils n'ont finalement pas pu être effectués dans le temps imparti par cette étude, mais restent une piste intéressante afin de mieux comprendre l'origine du signal d'hydrogène, particulièrement intense dans le cas des sols.

La figure 2-13 montre que le signal d'hydrogène obtenu sur les sols est intense mais bien plus variable tir à tir que dans les échantillons consolidés. Cela confirme les caractéristiques du signal observées sur Mars. Par ailleurs, l'intensité du pic d'hydrogène sur le premier tir de chaque série est équivalente à son niveau moyen sur l'ensemble des tirs suivants, et ce indépendamment de la normalisation utilisée. Ce n'est pas le cas des cibles consolidées (ou roches) où le pic d'hydrogène du premier tir est significativement plus intense que celui des tirs suivants effectués au même point (section 3-5). Ceci confirme que les sols, du fait des perturbations induites par l'onde de choc du tir laser, renouvellent le matériau qui sera la cible du tir suivant, de ce fait chaque tir se comporte comme un premier tir sur une roche. Ces observations suggèrent que l'intensité du signal d'hydrogène est dominée par un effet qui peut être lié : à la présence d'un excès d'hydrogène à la surface d'un matériau 'neuf' comparé à sa teneur moyenne contenue dans son volume, et/ou à la nature du couplage laser-matière sur un matériau 'neuf' ; où le matériau 'neuf' désigne le matériau sans conditionnement préalable, avant ablation laser.

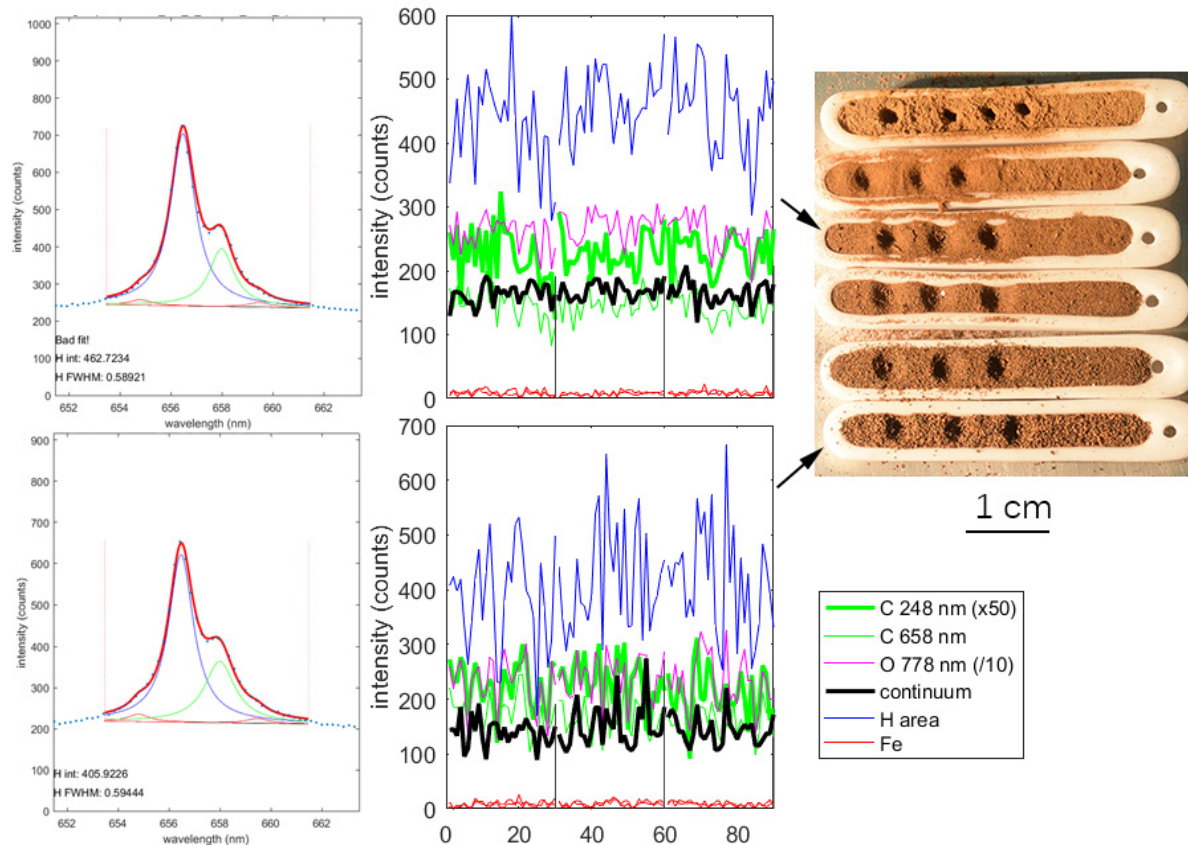


Figure 2-13 : Résultats des essais préliminaires sur le JSC Mars 1 en conditions martiennes. De gauche à droite : exemples de fit du pic d'hydrogène sur le spectre moyen de chaque série, profil tir à tir de l'aire du pic d'hydrogène du continuum et d'autres pics d'émission (un trait noir vertical marque la fin de chaque série de 30 tirs), échantillons dans leur baquets d'alumine lors des essais dans la chambre martienne.

### 2-5.3. Sulfates de calcium

Les sulfates de calcium ( $\text{CaSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) font partie des premiers échantillons testés car ils correspondent à la phase quasiment pure identifiée dans le cratère Gale dans les veines blanches remplissant la plupart des fractures de la roche mère [Nachon *et al.*, 2014a]. L'hydratation des sulfates de calcium est définie par 3 principales phases minérales : l'anhydrite ( $n = 0$ ), la bassanite ( $n = 0.5$ ) et le gypse ( $n = 2$ ). Le gypse est la phase la plus courante sur Terre du fait du climat et de la forte proportion d'eau à la surface ; l'annexe C-4 détaille les occurrences terrestres des sulfates de calcium et leur domaine de stabilité. Les 3 types de sulfate de calcium, correspondant aux différentes phases hydratées ont été testés dans l'objectif de calibrer le signal sur la phase pure. Ces échantillons sont d'origine synthétique et fournis sous forme de poudre, sauf l'anhydrite sous forme de granules.

Du fait que le signal d'hydrogène pourrait dépendre de la matrice chimique, des mélanges de sulfate de calcium avec un basalte ont été préparés. Cela permet de tester l'effet d'un mélange de matrices chimiques sur le signal tel qu'il peut être rencontré sur Mars ; par exemple, dans le cas de l'analyse d'un sulfate de calcium échantillonnant également une certaine proportion de roche mère de composition basaltique.

Les échantillons de mélanges gypse-basalte ont été fournis par Marion Nachon (doctorante en géologie martienne, LPGN). Le basalte, provenant du volcan Skjaldbreiður en Islande (2709SKA), est choisi pour son faible niveau d'altération et donc sa faible teneur en eau. Il est réduit en une poudre de granulométrie inférieure à 63  $\mu\text{m}$ , puis mélangé à la poudre de gypse en différentes proportions. Enfin, chaque échantillon de poudre (mélange ou pur) est pastillé sous  $\sim 3$  tonnes sur 1 cm de diamètre.

Les teneurs en eau des sulfates de calcium sont relativement bien connues par leur proportion théorique cristalline. En effet, les sulfates de calcium cristallisent facilement et sont rarement observés sous forme amorphe. Cependant, alors que la teneur en eau théorique du gypse (20.1 %m) ne peut varier et que l'anhydrite n'admet pas de molécules d'eau dans sa structure, la bassanite (typiquement 6.2 %m) est connue pour échanger des molécules d'eau avec l'atmosphère en fonction des conditions d'humidité et de température du fait de la structure tubulaire des groupements  $\text{CaSO}_4$  [Ballirano *et al.*, 2001]. La bassanite en se déshydratant peut devenir de « l'anhydrite soluble » sans véritable changement de structure minérale ni de volume, ou à l'inverse peut contenir  $n > 0.5$  molécule d'eau [Schmidt *et al.*, 2011].

La teneur en eau totale de chaque échantillon a été contrôlée grâce à un analyseur d'humidité (Ohaus Moisture Analyzer MB45). Cet appareil permet de chauffer les échantillons à l'aide d'une lampe halogène en effectuant simultanément la pesée (précision à  $\sim 1$  mg). L'instrument est limité à 200°C mais cette température est suffisante pour déshydrater le gypse et la bassanite en anhydrite soluble sous air non saturé en humidité [Kuntze, 1965]. Des essais à blanc montrent que l'appareil dérive légèrement avec la température, produisant une erreur de l'ordre de  $\sim 1$  %m pour des échantillons dans la tranche 0.5-1 g. A 200°C la perte totale des échantillons est atteinte en environ 1 heure. Par ailleurs, des mesures Raman ont été effectuées à l'IMPMC sur les phases de bassanite, gypse et anhydrite afin de contrôler la pureté des phases minérales.

Etant donnée les différences de comportement entre le gypse, la bassanite et l'anhydrite des protocoles différents sont adoptés pour chacun des 3 échantillons afin d'effectuer les mesures LIBS tout en ayant une connaissance précise du contenu en eau de l'échantillon. A température ambiante, le gypse est instable sous vide ( $\sim 10^{-3}$  mbar) néanmoins la cinétique de déshydratation dans de telles conditions est lente [Vaniman *et al.*, 2009]. En effet, après mise sous pompage 24 h dans la chambre martienne, le poids d'une pastille de gypse ne change pas. Dans le cas du gypse et des mélanges gypse-basalte, les échantillons sont donc placés sous pompage durant 24h avant d'introduire le gaz martien sec pour les mesures LIBS. Cela permet d'évacuer au maximum l'eau adsorbée sur le basalte sans déshydrater le gypse. Dans le cas de la bassanite, la mise sous vide provoque un dégazage (dès que la pression  $< 1$  mbar est atteinte). La stratégie adoptée dans le cas de la bassanite consiste à placer la pastille sous vide durant seulement  $\sim 1$  minute, puis d'effectuer les mesures sous gaz martien en contrôlant que la pression ne remonte pas de plus de 0.1 mbar durant les essais LIBS (voir sensibilité à la vapeur d'eau, section 2-4). En fin de mesures, la pastille de bassanite est pesée afin de contrôler que son poids n'a pas significativement varié (à  $\sim 1\%$  près). C'est le poids mesuré après les essais LIBS qui sert ensuite de référence afin de calculer la teneur en eau après perte à 200°C. Du fait de ces difficultés, il ne sera pas envisagé d'effectuer des mélanges bassanite-basalte.

L'anhydrite n'admet théoriquement pas d'eau dans sa structure minérale, mais les échantillons peuvent contenir une proportion non négligeable d'eau adsorbée plus ou moins fortement. L'échantillon commercialisé sous forme de granules indique une capacité d'adsorption d'eau  $\geq 6.4$  %m (24 h à 80% d'humidité relative) ainsi qu'une mesure de perte au feu  $\leq 2.0$  %m à 500°C d'après les données fournisseur. Sans précaution particulière, l'anhydrite, qui devrait être une référence au signal d'hydrogène quasi nul, affiche

un pic d'hydrogène non négligeable (figure 2-14). Le four installé dans la chambre martienne a permis d'effectuer une déshydratation de l'échantillon d'anhydrite sous vide, sans contact avec l'atmosphère du laboratoire avant les mesures LIBS. L'anhydrite a été testée après différents niveaux de chauffage sous vide (figure 2-14), et montre que le signal d'hydrogène résiduel décroît lorsque la température de chauffe augmente mais reste toujours visible sur le spectre. Cela signifie qu'un résidu d'hydrogène contenu dans l'anhydrite sous forme d'hydroxyles ou d'eau très fortement adsorbée peut produire un signal d'hydrogène visible sur le spectre. Cela peut aussi être un résidu de signal atmosphérique, néanmoins les essais LIBS sous vide (avant mise en conditions martiennes) montrent qu'un pic d'émission est déjà visible au niveau de l'hydrogène. Ce signal est exactement situé sur la raie H Balmer alpha et ne peut donc pas être lié au pic de calcium 657.46 nm (table 2-1). Il n'est pas possible de chauffer au-delà de 800°C car cette température est en dehors des capacités du four et cela risquerait aussi de libérer les sulfates.

Pour les sulfates de calcium, la calibration du signal d'hydrogène est remarquablement linéaire, notamment en utilisant les normalisations du signal appropriées, par exemple au carbone neutre C I à 247.9 nm (figure 2-15). En effet le couplage laser-cible sur le gypse pur est notablement plus faible que sur les autres échantillons aboutissant à un pic d'hydrogène plus faible. La normalisation au carbone (ou à l'oxygène) semble ici rattraper cet effet.

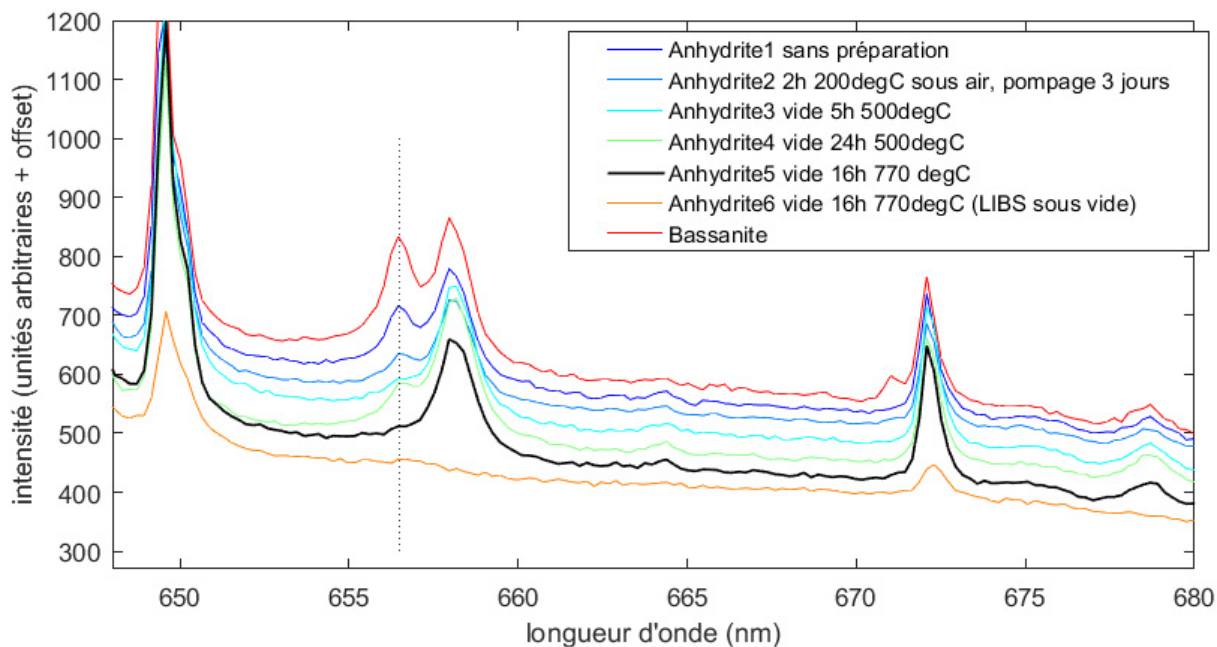


Figure 2-14 : Exemple des spectres obtenus pour différents pré-conditionnements avant essais LIBS. Spectre obtenu séparément sur la pastille de bassanite, et spectre obtenu sous vide (pas de pic d'émission C II à ~658 nm) pour référence. Le trait pointillé noir vertical indique la position du pic d'hydrogène.

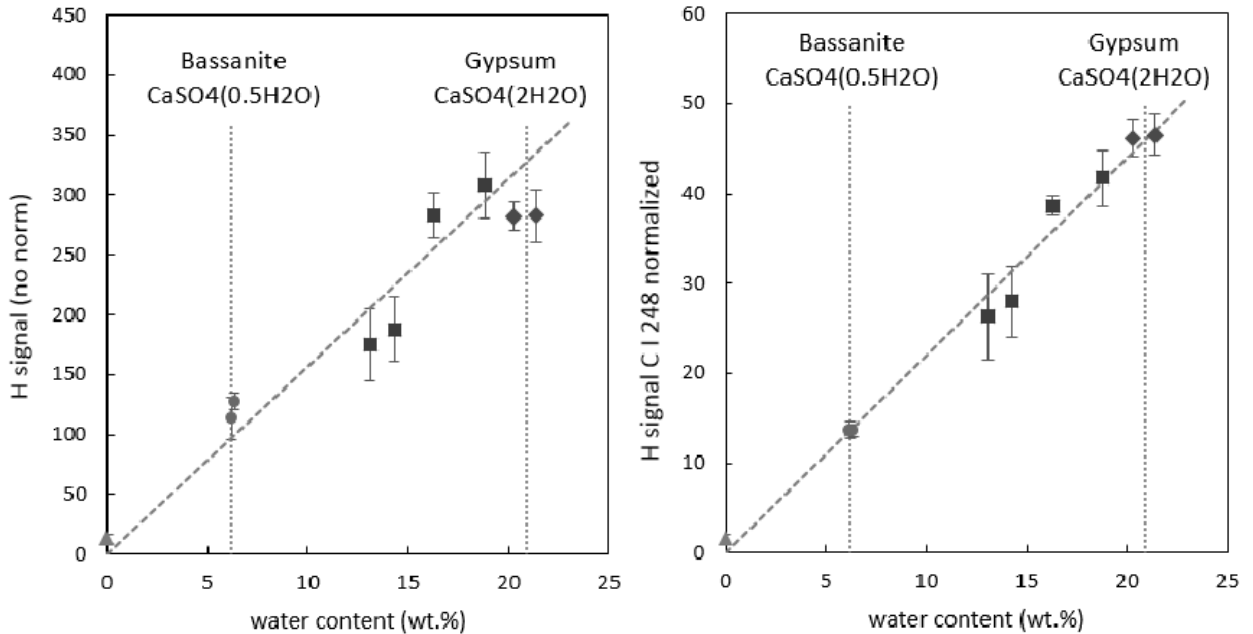


Figure 2-15 : Signal d'hydrogène (aire du pic à gauche, normalisé au pic de carbone à droite) en fonction de la teneur en eau totale des échantillons de sulfate de calcium : bassanite (cercles), mélanges gypse/basalte (carrés), gypse pur (losanges) et anhydrite après chauffage sous vide (triangle). La régression linéaire est représentée en pointillés bleus. Les barres d'erreur verticales correspondent à l'écart-type du signal sur l'ensemble des points obtenus pour chaque échantillon.

#### 2-5.4. Sulfates de magnésium

Les sulfates de magnésium sont également analysés car ils ont été identifiés dans le cratère Gale [Nachon *et al.*, 2016] et dans d'autres localités sur Mars [Flahaut *et al.*, 2010, 2012]. Les occurrences minérales de sulfates de magnésium les plus courantes sur Terre sont l'epsomite ( $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ) et l'hexahydrate ( $\text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ). A température ambiante, la transition entre les deux phases peut s'effectuer en fonction de l'humidité relative. La kiesérite ( $\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) est aussi une forme minérale identifiée sur Mars par spectroscopie infrarouge orbitale (*e.g.* Gendrin *et al.* [2005]), mais ne se forme qu'en conditions de températures suffisamment élevées ou pour des humidités relatives suffisamment basses. Cette phase n'est pas stable dans les conditions ambiantes en laboratoire. Outre l'existence de ces phases minérales, les sulfates de magnésium se trouvent aussi sous forme amorphe, c'est le cas de sa forme anhydre pour laquelle aucune phase minérale n'est identifiée. Les sulfates de magnésium se trouvent aussi sous forme amorphe lors des transitions entre phases minérales hydratées [Chipera and Vaniman, 2007]. Des poudres de sulfates de magnésium ont été obtenues du commerce, l'epsomite (CAS 10034-99-8) et l'hexahydrate (17830-18-1), mais aussi de la kiesérite (14168-73-1) ainsi qu'une forme anhydre (7487-88-9). Ces poudres sont transformées en pastilles de 1 cm sous presse (3 tonnes). Du fait des comportements variés des formes de sulfates de magnésium, différents protocoles sont testés en fonction de chaque échantillon afin d'approcher au mieux une mesure de la teneur en eau lors des essais LIBS à 8 mbar de  $\text{CO}_2$ .

L'epsomite et l'hexahydrate ne sont pas stables une fois placées sous vide dans la chambre martienne. En utilisant une stratégie similaire à la bassanite, les deux pastilles sont placées sous vide sur un temps court

(~1 min à  $10^{-3}$  mbar), puis les mesures LIBS sont effectuées sous pression de gaz martien (~8 mbar) en contrôlant le dégazage au micro baromètre. La pression totale n'augmente pas plus de 0.09 mbar le temps des mesures. Les pastilles sont pesées avant et après les essais, une légère diminution du poids est observée, inférieure à ~1 %m dans le cas de l'hexahydrate et ~2.2 %m dans le cas de l'epsomite. Le regain de poids des pastilles est mesuré au cours du temps après sortie de la chambre. Cela permet d'extrapoler le poids de l'échantillon au moment de l'ouverture de la chambre (figure 2-16). La teneur en eau est finalement mesurée par perte au feu 3h à 500 °C en utilisant le poids extrapolé dans la chambre climatique comme référence. Cela correspond à une teneur de 49.0 %m pour l'hexahydrate, soit +1.7 %m par rapport à la teneur théorique qui peut être due à une réhydratation de l'échantillon lors des manipulations en laboratoire. Pour l'epsomite 50.2 %m, soit - 1.0 %m par rapport à la teneur théorique probablement due à la déshydratation due aux essais sous vide.

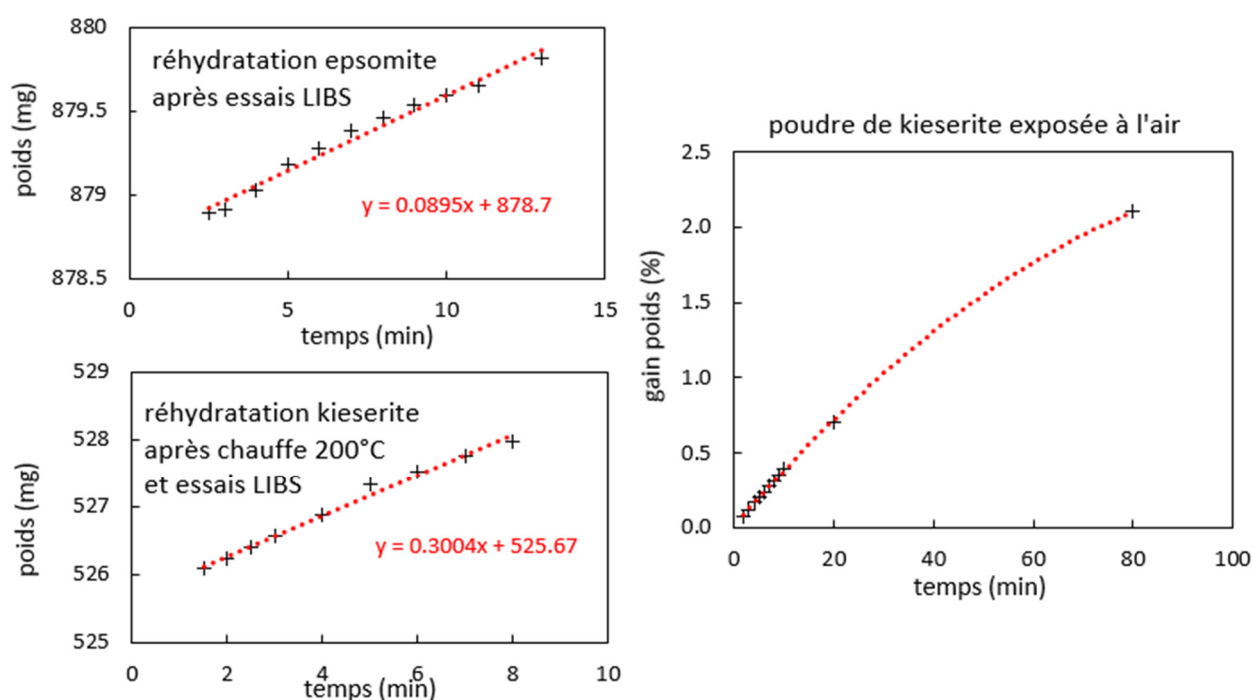


Figure 2-16 : Exemples de réhydratations observées pour les échantillons de sulfate de magnésium exposés à l'air. A gauche, pesées en sortie de chambre martienne, l'ordonnée à l'origine permet d'estimer au mieux le poids total de l'échantillon lors des mesures LIBS.

Kieserite et sulfate de magnésium anhydre ne sont pas stables à température ambiante dans les conditions du laboratoire, mais certains protocoles peuvent être testés afin de limiter l'effet de la réabsorption d'eau. Un premier test de réhydratation en exposant simplement la poudre aux conditions du laboratoire montre que le gain en eau est d'environ 2.3 %m par heure (figure 2-16). Or il est impossible d'éviter l'exposition à l'air du laboratoire pendant plusieurs minutes, le temps d'effectuer le pastillage, les pesées, le transport et la mise en vide dans la chambre martienne. Deux échantillons de kieserite sont analysés en effectuant ces opérations en ~ 30 minutes, l'un est directement placé dans la chambre pour essais LIBS, l'autre est d'abord maintenu dans un four à 200°C durant 30 minutes supplémentaires afin de retirer l'eau adsorbée par chauffage. Cet échantillon perd 4.6 %m de son poids lors de la chauffe à 200°C. Une fois les

mesures LIBS effectuées, une perte au feu de 3h à 500°C permet d'évaluer la teneur en eau totale des échantillons lors des mesures.

Les teneurs obtenues, 15.7 et 14.6 %m représentent respectivement + 2.7 %m et +1.6 %m par rapport à la teneur théorique de la kiesérite, et ce malgré les précautions prises. Alors que les essais limités à une mise en vide ne peuvent empêcher une adsorption visiblement irréversible d'eau sur l'échantillon, un essai de chauffage sous vide dans la chambre martienne peut permettre de libérer d'avantage l'eau adsorbée. Plus important, en effectuant des essais de chauffe suffisamment longs, cela peut permettre d'atteindre une distribution plus homogène de l'eau dans l'échantillon. Un essai préliminaire a pu être effectué en déshydratant de l'hexahydrate à ~400°C durant 14 h sous vide (en pompage, pression <math>10^{-3}</math> mbar). Cet essai a produit une pastille dont le poids d'eau restant (14.2 %m mesurée par pesée en sortie de chambre) est proche de celui de la kiesérite à 13.0 %m. Néanmoins, dû à un dysfonctionnement de la cellule chauffante, les essais n'ont pas pu être poursuivis.

Les résultats obtenus (figure 2-17) montrent que le signal obtenu pour les échantillons de sulfate de magnésium de teneur en eau totale proche de la kiesérite est très variable en fonction de la méthode adoptée. La déshydratation de l'hexahydrate à 400°C durant 14h montre un signal 2 fois plus faible que celui obtenu avec les pastilles de kiesérite ayant subi adsorption d'eau pendant la fabrication et le transport, alors que les teneurs moyennes mesurées sont similaires.

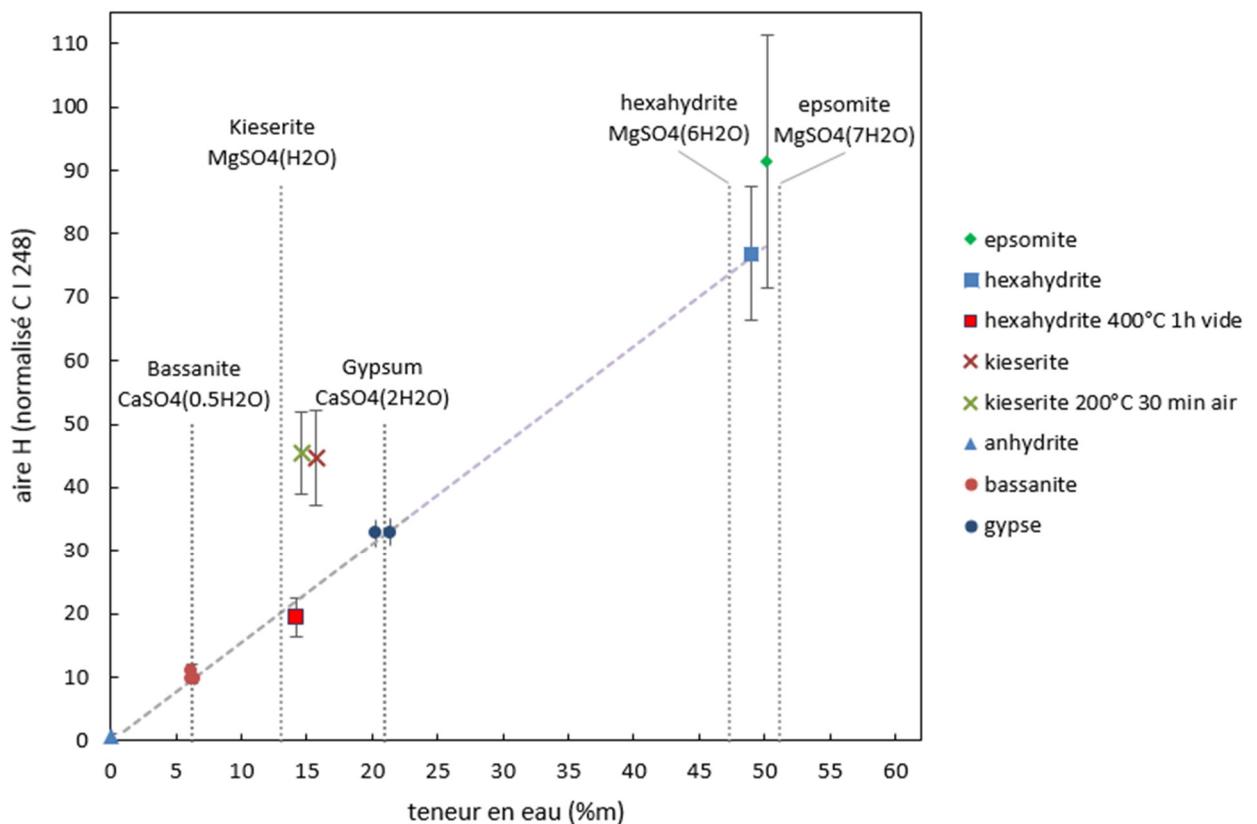


Figure 2-17 : Aire du pic d'hydrogène (normalisée au pic de carbone à 248 nm) en fonction de la teneur en eau totale des échantillons de sulfate de magnésium. Les résultats sur les échantillons de sulfate de calcium sont indiqués également pour référence. La courbe en pointillé représente l'extrapolation de la régression obtenue sur les sulfates de calcium.



Bien que la teneur en eau moyenne reste proche de la kieserite théorique, l'eau supplémentaire mesurée, adsorbée par la poudre, affecte *a priori* la surface des grains, l'adsorption dans les solides poreux étant limitée par diffusion depuis la surface. Alors que l'échantillon chauffé sous vide durant 14h a pu atteindre un état d'équilibre, où la teneur en eau est homogène, les échantillons de kieserite ayant subi adsorption d'eau en surface ont une distribution d'eau inhomogène. Cela signifie que la teneur en eau totale (moyenne) mesurée par pesées dans le cas de l'échantillon obtenu après 14h de chauffage sous vide, *a priori* homogène, représente probablement mieux la teneur en eau responsable du LIBS proche de la surface. Des essais supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ou non certaines pistes afin d'expliquer la variabilité du signal. Du fait du problème de l'eau adsorbée sur la kieserite, ces données ne peuvent pas être prises en compte pour la calibration finale, seulement l'epsomite et l'hexahydrate sont suffisamment fiables. La figure 2-18 représente le pic d'hydrogène observé sur l'epsomite et montre que le fit 'multi-Lorentz' apparaît fiable même pour cette intensité extrême du pic d'émission.

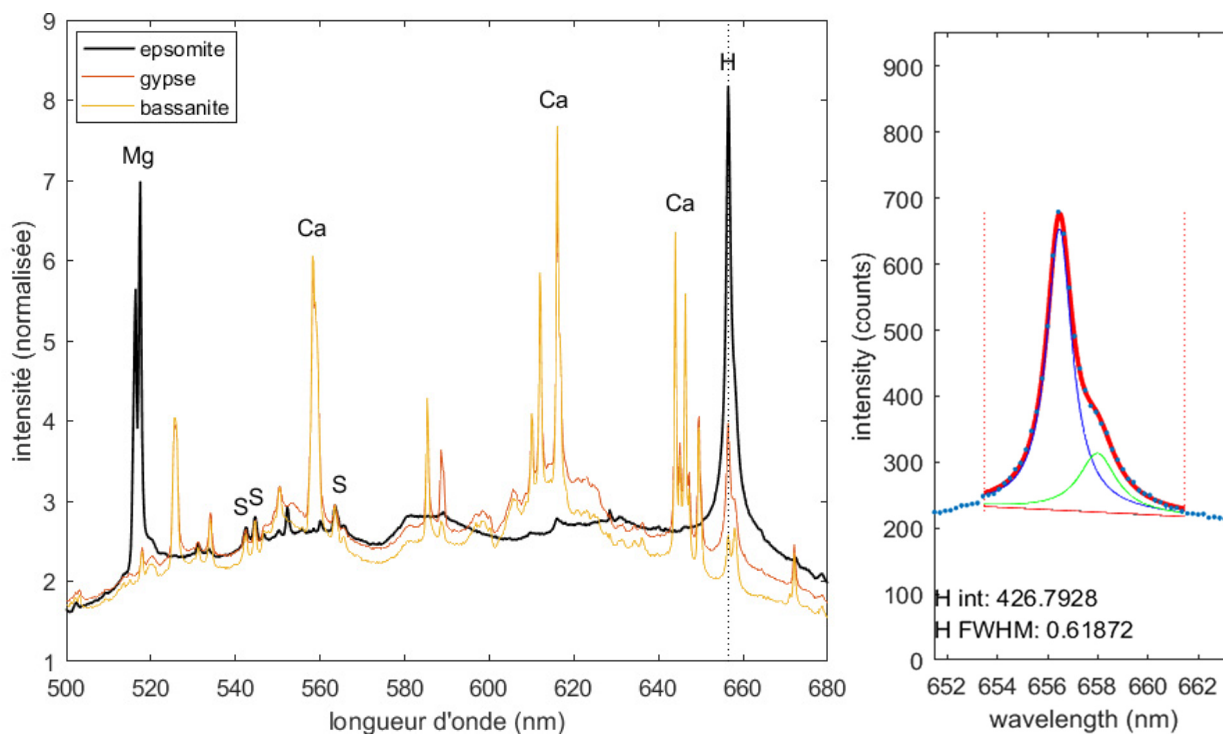


Figure 2-18 : Exemple de spectres obtenus sur l'epsomite en conditions martiennes, comparé aux spectres de sulfate de calcium de référence. Avec ~50 %m d'eau, l'hydrogène n'est pas un élément trace, cela se voit sur le pic d'hydrogène Balmer alpha d'une intensité comparable aux pics principaux du magnésium. A gauche, résultat du fit 'multi-Lorentz' du pic d'hydrogène (bleu) avec le carbone (vert), similaire aux fits (figure 2-6).

### 2-5.5. Opales et silices

Les opales sont une forme de silice amorphe ou microcristalline hydratée ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) pouvant contenir de l'eau et des groupes hydroxyles en proportions variables. C'est un type d'échantillon d'intérêt pour la calibration du signal d'hydrogène de ChemCam, notamment depuis la découverte de sédiments enrichis en silice comportant une importante proportion de phase amorphe dans le cratère Gale [Frydenvang *et al.*, 2016]. Les opales communes existent sous deux formes principales : opale A (amorphe) et CT (cristobalite-

tridymite) suivant le type nanocristallin observé. La teneur en eau des opales est très variable, sur la plupart des occurrences terrestres, de 4 à 10 %m avec des valeurs extrêmes de 0.8 à 21 %m [Gaillou, 2006]. Il n'existe pas de lien général entre la teneur en eau et la classification génétique des opales, mais certains contextes géologiques permettent de lier teneur en eau et température de formation [Jones and Renaut, 2004] ou maturité du processus diagénétique [Lynne and Campbell, 2004]. Une collection de fragments d'opales caractérisés au préalable, sélectionnés pour leur homogénéité et leur différentes teneurs en eau [Chauviré et al., submitted] a pu être rassemblée afin d'effectuer des analyses LIBS. Cette collection contient également deux fragments de calcédoine, une forme de silice nanocristalline fibrée pouvant également contenir une certaine proportion d'eau (jusqu'à 2 %m [Flörke et al., 1982]). Seuls les fragments d'une taille suffisante (exposant une surface  $> 3 \times 3$  mm) sont retenus pour effectuer des essais préliminaires de couplage laser-cible. En effet les propriétés physiques telles que la transparence peuvent limiter le couplage du laser. Certains échantillons ne produisent qu'un très faible plasma dont le signal LIBS est insuffisant pour la calibration du pic d'hydrogène. La liste des échantillons retenus pour les essais de calibration (table 2-2) est établie à l'issue de ces tests.

Chacun de ces échantillons a été analysé par spectroscopie Raman pour la classification structurale (A, CT ou calcédoine) et par spectrométrie de réflectance infrarouge par Boris Chauviré au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPGN). Une loi empirique extrapolée de Newman et al. [1986] (établie pour les verres rhyolitiques) permet de lier l'intensité des bandes d'adsorption de l'eau (1.91 et 1.96  $\mu\text{m}$ ) et des groupes hydroxyles (1.41  $\mu\text{m}$ ) ou silanol (SiOH à 2.21 et 2.26  $\mu\text{m}$ ) aux teneurs dans l'échantillon. Il n'existe pas de loi établie spécifiquement pour les opales, mais ces mesures permettent d'estimer un ordre de grandeur des teneurs et du rapport entre hydroxyles et eau moléculaire. Répétées sur chaque fragment, ces mesures ont aussi permis de contrôler l'homogénéité. Des mesures de thermogravimétrie également effectuées au LPGN, décrivent le comportement des opales en fonction de la température, et permettent d'anticiper la stabilité lors des mises en basse pression. Cependant la teneur en eau totale obtenue par ces ATG n'est pas fiable du fait d'un biais non corrigé lors de ces mesures.

L'eau des opales est en grande partie présente sous forme adsorbée dans la structure, de ce fait, lorsque la pression diminue à température ambiante, cette eau peut se déstabiliser. En fonction du type de nanostructure, les opales présentent des comportements de sorption/désorption très variés. Certaines opales sont dites 'échangeuses' car la majorité de leur eau adsorbée peut être échangée avec l'environnement de façon réversible en quelques minutes seulement (figure 2-20), tandis que d'autres types d'opales résistent mieux aux basses pressions. Les mesures de teneur en eau par FTIR, effectuées sous air, peuvent donc surestimer la teneur en eau effective lors des mesures après mise en basse pression. Un test est effectué sur une sous série d'échantillons : des premières mesures LIBS sont effectuées après mise en vide de 12h, puis ils sont laissés 3 jours à l'air ambiant du laboratoire, et de nouveaux essais sont effectués, après mise en pression martienne par palier de pompage sans descendre en dessous de 0.1 mbar. Les résultats montrent une variation importante du signal d'hydrogène en fonction de protocole de mise en basse pression (figure 2-19). Finalement le signal n'est que faiblement corrélé à la teneur obtenue grâce aux mesures de réflectance infrarouge. Ce test montre qu'aucun des deux protocoles n'est satisfaisant : lors de la mise en basse pression rapide, un dégazage est tout de même constaté grâce au micro-baromètre, il est nécessaire d'effectuer à nouveau le vide afin de diluer la vapeur d'eau dont le signal LIBS est sensible (section 2-4). Lors de la basse pression prolongée, la teneur en eau obtenue sous air par FTIR n'est plus valable.

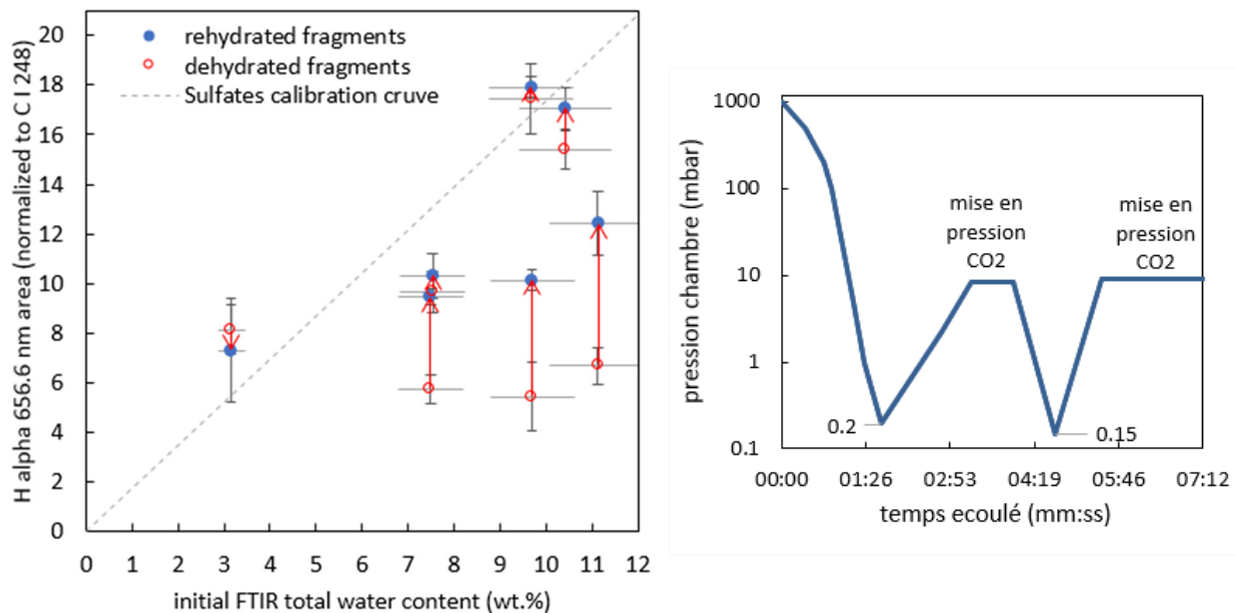


Figure 2-19 : A gauche : signal d'hydrogène en fonction de la teneur en eau initiale estimée par les bandes d'adsorption FTIR, les échantillons placés 12h sous vide (points rouges), sont ensuite laissés sous air 3 jours puis analysés à nouveau peu de temps après leur mise en place dans l'enceinte (flèches rouges, et points bleus). A droite : pression totale dans la chambre lors du pompage pour la mise en pression martienne.

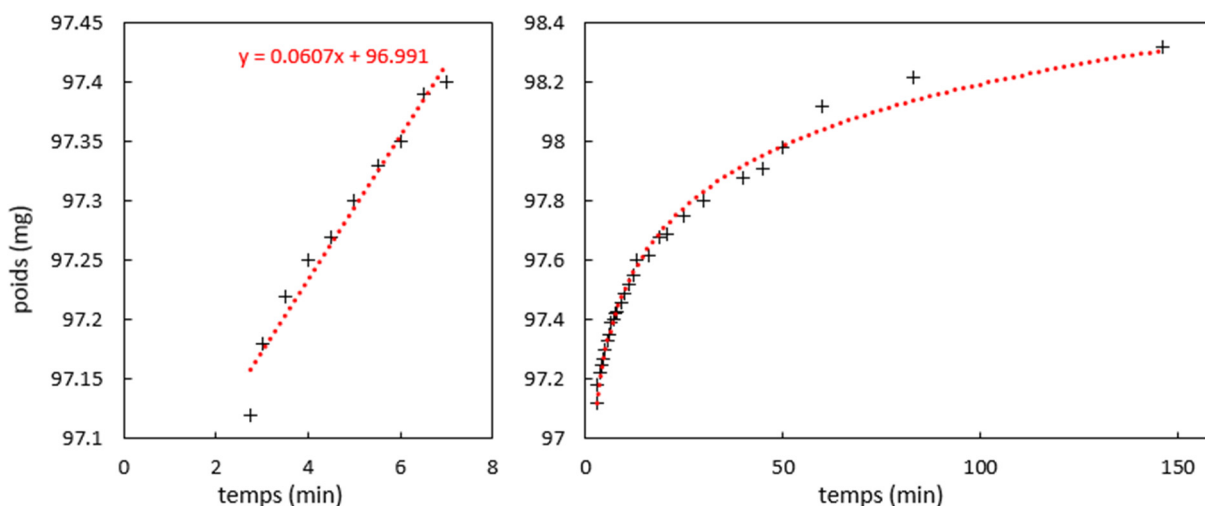


Figure 2-20 : Réhydratation de l'opale 'WT86' au sortir de la chambre martienne après 2h30 de mise en vide. L'extrapolation linéaire des mesures effectuée dans les premières minutes (à gauche) permet d'estimer le poids de l'échantillon sous vide juste avant la remise en atmosphère à  $t = 0$  min. D'après le poids mesuré avant l'essai, l'échantillon a perdu  $\sim 2.1$  %m d'eau. A droite, le regain en poids au bout d'un temps long.

A la lumière de ces premiers essais, un autre protocole est proposé pour obtenir les données de calibration. Des pesées sont effectuées à l'aide d'une microbalance afin d'estimer la teneur en eau totale indépendamment. La précision des mesures à la microbalance est estimée à 0.5 mg (indiquée à 0.01 mg par le constructeur) en prenant en compte la répétabilité observée lors des pesées successives avec tares. Etant donné le poids des échantillons entre 23 et 100 mg (en moyenne 60 mg), la micro balance permet de déterminer la teneur en eau avec une précision entre 0.5 et 2.2 %m. Le protocole des mesures est défini comme suit :

1. Les fragments sont pesés individuellement avant la mise en chambre martienne
2. Ils sont placés en chambre martienne sous vide durant 20h. Ce temps sous vide est supposé suffisant afin de permettre aux échantillons d'atteindre l'équilibre de leur teneur en eau, donc teneur homogène, dans les conditions de vide à température ambiante.
3. Après les essais LIBS, les échantillons sont sortis individuellement et des pesées sont effectuées au cours du temps. Ceci permet, dans le cas d'une réabsorption visible, d'extrapoler le poids de l'échantillon lors des mesures LIBS (figure 2-20).
4. Les échantillons sont ensuite placés dans des creusets en alumine fermés pour une perte au feu à 1000°C durant 24h, le contenu des creusets est pesé à nouveau par microbalance immédiatement après. Certains échantillons ayant éclaté en morceaux lors du chauffage ne sont pas comptabilisés.

Une série supplémentaire de mesures LIBS est effectuée sur un échantillon d'opale réduit en poudre, mélangé à différentes fractions de basalte (2709SKA). Les poudres sont mélangées au basalte produisant 5 échantillons : basalte pur, 25, 50, 75 puis 100 % d'opale. Ces mélanges de poudre sont pastillés sous 3 tonnes, puis introduits dans la chambre martienne pour 14h30 de pompage sous vide. En plus des opales, des mesures sont également effectuées sur des échantillons de quartz, de teneur en hydrogène supposée très faible, et sur un wafer de silicium pur, également anhydre. Parmi les échantillons de quartz testés, seule l'améthyste, légèrement plus opaque, conduit à un couplage laser-cible suffisant. Le wafer et l'améthyste, présentant des surfaces lisses et nettes, sont nettoyés à l'alcool ISO puis placés sous vide durant 4h avant les mesures LIBS. La figure 2-21 illustre le signal d'hydrogène résiduel observé sur l'améthyste et le wafer, ainsi que certaines différences spectrales entre les différents types d'échantillons.

La figure 2-22 montre qu'une relation linéaire est obtenue entre le signal d'hydrogène et la teneur en eau des échantillons. Celle-ci est cohérente avec celle obtenue pour les sulfates. Cette relation linéaire semble là encore être robuste aux mélanges avec basalte et aux divers comportements, notamment les propriétés optiques, des échantillons naturels d'opales.

En perspective de cette étude, des mesures de teneur en eau par analyse thermogravimétrique sont programmées afin de vérifier la teneur obtenue par pesées et perte au feu. La figure 2-23 montre que pour les échantillons déjà analysés une bonne correspondance entre les pertes au feu et l'analyse thermogravimétrique est observée.

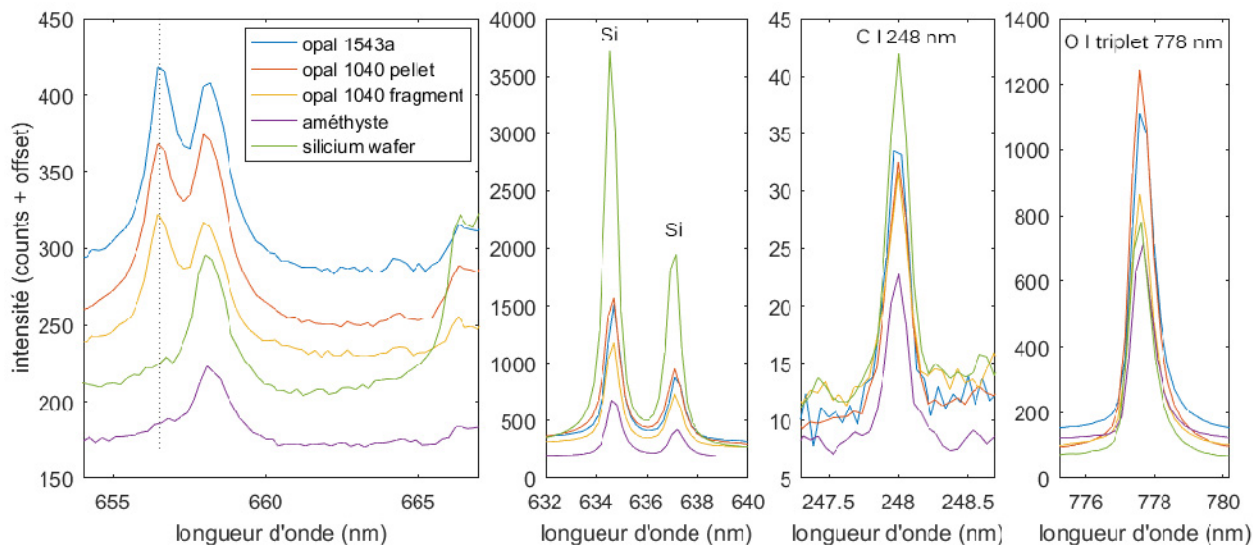


Figure 2-21 : Exemples de spectres bruts (non normalisés) obtenus sur les échantillons de silice. Le wafer de silicium montre les pics de Si les plus intenses, mais le pic d'oxygène uniquement dû au dioxyde de carbone atmosphérique l'atmosphère est plus faible. Le trait pointillé noir vertical indique la position du pic d'hydrogène.

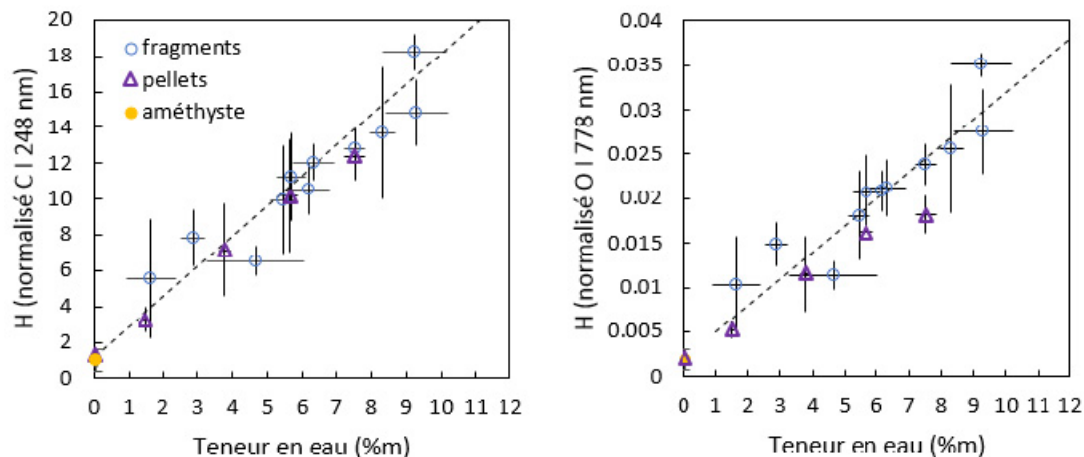


Figure 2-22 : Intensité du pic d'hydrogène normalisé (par les pics du carbone et de l'oxygène) en fonction de la teneur en eau des échantillons d'opale, et pastilles de mélanges avec basalte (triangles), évaluée par perte au feu. La calibration obtenue sur les sulfates (pointillés) et l'améthyste (jaune) sont représentées en référence. Les barres d'erreur horizontale correspondent à la précision des pesées effectuées ; les barres d'erreur verticales correspondent à l'écart-type point-à-point des mesures LIBS.

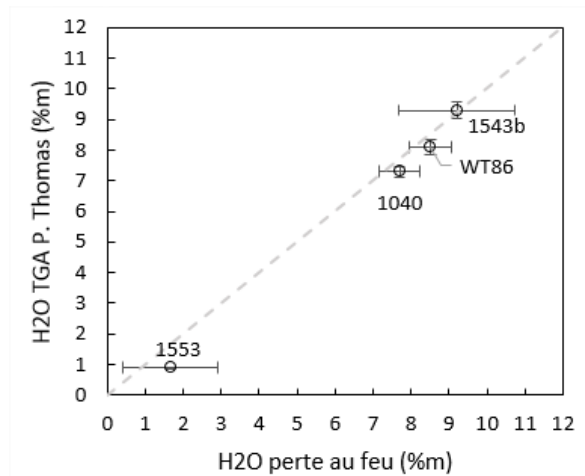


Figure 2-23 : Teneur en eau obtenue par perte au feu vs teneur mesurée par TGA (mesures : B. Chauviré, P. Thomas)

Frag.	Origine	Type	FTIR		poids initial (mg)	perte vide (%m)	perte 1000°C (%m)	erreur pesés (%m)	TGA	
			H2O (%m)	SiOH (%m)					total (%m)	err (%m)
766	Pedro II, Piauí, Brésil	A	4.8	0.4	48.5	0.1	6.2	1.1		
1039	Mintabie, Australie	A	6.0	0.4	53.3	0.9	6.3	1.0		
1040	Cooper Peddy, Australie	A	5.8	0.4	103.3	0.2	7.5	0.5	7.3	0.17
1553	Mt Davis, Australie	Calcéd.	0.7	0.5	40.8	0.0	1.7	1.2	0.9	0.02
1085	"New Maternal", Argentina	CT	7.5	0.1	74.6	0.2	5.7	0.7		
1549		CT	5.3	0.1	23.1	1.3	4.7	2.3		
1543b	San Martin, Jalisco, Mexique	CT	8.9	0.0	35.7	0.0	9.2	1.5	9.3	0.27
1543c	San Martin, Jalisco, Mexique	CT	10.4	0.1	89.9	0.3	8.3	0.6		
1552d	Nayarit, Guadalupana, Mexique	CT	10.0	0.1	36.6	0.3	9.3	1.5		
WT86	Wegel Tena, Ethiopie	CT	9.5	0.2	99.0	3.3	5.4	0.6	8.1	0.23

Table 2-2 : Fragments d'opales utilisés pour la calibration, estimation de leur teneur en eau, par FTIR [Chauviré *et al.*, submitted], pesées et pertes au feu, analyse thermogravimétrique.

### 2-5.6. Standards basaltiques

Les basaltes, roches ignées effusives de composition basaltique, peuvent contenir une certaine quantité d'eau, soit dans leurs minéraux accessoires (tels que l'hornblende basaltique, la biotite, et les apatites), soit piégée dans une partie vitreuse possiblement sous forme d'inclusions. Des échantillons de ce type sont l'occasion de tester la capacité de mesurer en LIBS l'hydratation des roches contenant ce type d'assemblage minéral ; mais aussi, du fait des faibles teneurs en eau impliquées, d'évaluer la limite de détection de notre dispositif de mesure. Des échantillons de basaltes ont été synthétisés par la méthode du piston cylindre au Laboratoire Magma et Volcans (LMV) à Clermont-Ferrand avec l'aide et la supervision de Didier Laporte.

Une poudre de basalte non-altéré, prélevé lors de l'éruption du volcan Bárðarbunga en Islande en 2014, est utilisée comme matériau de départ. La teneur en eau initiale de la poudre ( $0.12 \pm 0.02$  %m) a été mesurée à l'aide d'un analyseur à combustion « flash » (Thermo Scientific™ FLASH 2000 CHNS elemental analyzer). Les échantillons sont obtenus à partir de cette poudre par la méthode du piston cylindre à 1 GPa, en ajoutant graduellement de l'eau à la poudre pour chaque échantillon de la série. Afin de maximiser

l'homogénéité de la teneur en eau, les échantillons ont été solidifiés par trempage à la fin des synthèses à haute température afin de former une matrice vitreuse homogène. Dans le but de maximiser les chances d'obtenir un couplage laser-cible suffisant lors des analyses LIBS –et ce malgré la transparence d'un échantillon vitreux– deux méthodes différentes sont employées pour augmenter l'opacité, produisant deux séries distinctes d'échantillons dans la même gamme de teneurs en eau.

Pour la première série d'échantillons, les synthèses sont effectuées en-dessous de la température de fonte totale, de telle sorte qu'une proportion non négligeable de cristaux subsiste en plus de la matrice vitreuse. Dans cette série, la température de synthèse varie entre 1200°C (pas d'eau ajoutée) et 1130°C (2 %m d'eau ajoutée) afin de garder une proportion cristalline quasi constante (entre 30 et 50 %). Pour la deuxième série, la poudre d'origine est oxydée au préalable par chauffage sous air à 800°C durant 20h. La poudre est ainsi brunie du fait de la présence de fer sous forme  $Fe^{3+}$ , et la synthèse des échantillons est effectuée à 1300°C, de sorte que le produit final soit un verre homogène opaque. Ces deux séries d'échantillons basaltiques, l'un verre oxydé, l'autre partiellement cristallisé, permettront de tester si l'opacité ou la taille des grains ont un effet sur le signal LIBS.

Pour chaque échantillon, la poudre de basalte est préalablement versée dans une capsule, dans laquelle une quantité d'eau purifiée est ajoutée à l'aide d'une microseringue. Un premier échantillon est réalisé sans introduction d'eau, puis les ajouts cibles sont 0.2, 0.5, 1.0 et 2.0 %m. La taille des échantillons est définie par le dispositif piston-cylindre pour lequel le diamètre interne de la capsule est limité à 3.6 mm. La masse d'échantillon introduite dans la capsule est d'environ 85 mg ; l'injection de 0.2 %m d'eau cela revient à introduire 0.18  $\mu$ L d'eau dans la capsule. La seringue microlitre graduée à 0.05  $\mu$ L permet d'effectuer cette injection. L'eau ajoutée effective est contrôlée par pesée sur microbalance. La capsule est constituée d'un alliage d'or-palladium, chimiquement neutre et résistant aux températures de chauffage sous piston-cylindre. Elle est fermée hermétiquement par soudage, grâce à un poste de soudure à l'arc (110 A, 9 ms) sous flux d'argon ; 4 points de soudure permettent de fermer la capsule. Les capsules sont ensuite placées 12 à 20h dans un four sous air à 200°C afin d'assurer une distribution homogène de l'eau par sa diffusion dans la capsule à l'état de vapeur. Cette étape permet aussi de contrôler que les capsules sont hermétiques grâce aux mesures effectuées avant et après l'essai de chauffe.

Les capsules sont ensuite placées à l'intérieur d'un assemblage de cylindres solides permettant d'effectuer l'essai de chauffe en piston-cylindre à 1 GPa. La capsule est installée dans une poudre d'oxyde de magnésium, entourée d'un assemblage de cylindres de pirex-carbone-pirex-sel, qui permettent de contenir la pression horizontale et d'effectuer l'essai de chauffe par effet joule tout en isolant l'ensemble du cylindre extérieur en carbure. Une sonde thermocouple est glissée dans une gaine en alumine jusqu'à la capsule afin de piloter la température de l'ensemble. Le profil en température et pression suivi pour chaque essai permet une mise à haute température et pression du dispositif en toute sécurité, puis une trempe avec diminution progressive de la pression afin de limiter les fractures dans l'échantillon (figure 2-24).

Les échantillons obtenus sont figés dans un plot en résine puis sciés (sous lubrification à l'alcool iso) en plusieurs tranches (figure 2-25) : les mesures des sections 'a' et 'b' sont dédiés à l'analyseur à combustion flash, et permettent de vérifier l'homogénéité de la teneur en eau dans l'échantillon. Les mesures à l'analyseur flash ont été effectuées par Claire Fonquernie et Didier Laporte au LMV. Chacune des sections extraites est nettoyée à l'acétone puis alcool avec ultrasons durant 15 min afin d'éliminer toute trace de résine ou autres éléments liés aux découpes. Puis ils sont rincés à l'eau distillée et placés dans une étuve 1h

à 150°C. Les sections analysées au flash sont réduites en poudre par broyage à sec dans un mortier en agate. Deux mesures flash sont effectuées pour chaque section afin de contrôler la répétabilité.

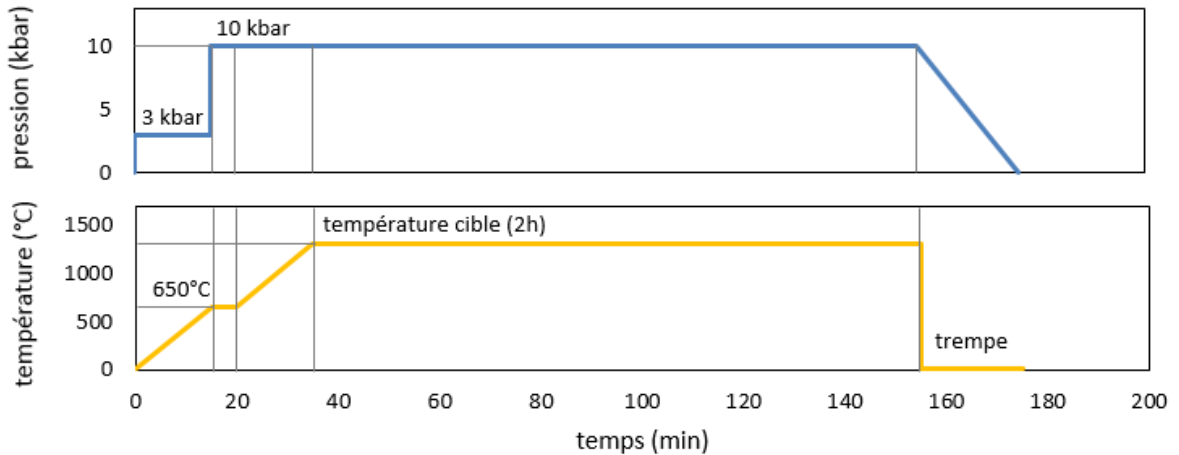


Figure 2-24 : Pression et température appliquées lors des essais de synthèse au piston-cylindre.

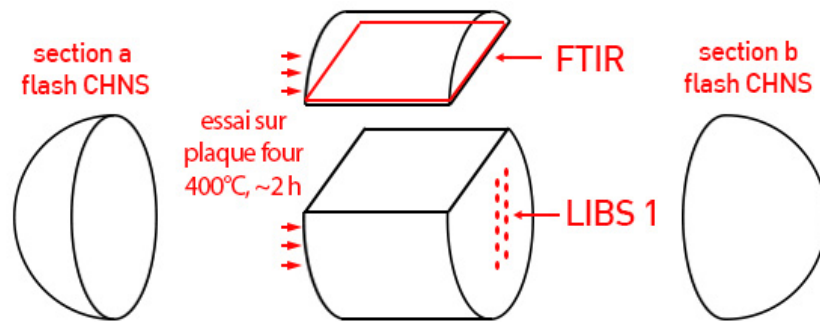


Figure 2-25 : Schéma représentant la distribution des mesures effectuées sur les standards basaltiques : analyses flash, LIBS (avec chauffage sous vide), FTIR (uniquement pour la série correspondant aux verres oxydés).

Enfin, pour la série d'échantillons oxydés vitreux, une section est dédiée à des mesures FTIR effectuées par Pierre Beck à l'Institut de planétologie et d'astrophysique de Grenoble (IPAG). Ces mesures ne sont pas effectuées sur les échantillons partiellement cristallisés du fait de l'hétérogénéité des signatures FTIR. Les sections sont réduites en lames minces et polies, d'épaisseur entre 100 et 300  $\mu\text{m}$ . L'aire de la bande d'adsorption à  $\sim 2.8 \mu\text{m}$  (figure 2-26) est utilisée pour déterminer la teneur en eau du verre d'après la relation établie par Stolper [1982] pour les verres silicatés. Ces mesures, répétées sur la surface de la lame mince, montrent une bonne homogénéité de l'intensité de la bande d'adsorption. Le résultat montre globalement une bonne concordance entre les deux moyens de mesure de la teneur en eau (figure 2-26). Néanmoins la mesure flash semble présenter une surestimation constante de l'ordre de 0.1 %m comparé aux mesures FTIR. Ce décalage pourrait être dû à une contamination lors des mesures flash. Notamment, la poudre utilisée peut comporter une certaine proportion d'eau adsorbée lors des mesures, que l'analyse par FTIR en transmission ne détecte pas. Il est également possible qu'une répartition différente entre eau moléculaire et hydroxyles dans l'échantillon puisse fausser l'usage de la loi de Stolper [1982] : en effet celle-



ci est définie en utilisant des échantillons naturels, mais aussi synthétiques réalisés sous 0.09 GPa et 850°C, alors que les échantillons sont synthétisés ici sous 1 GPa et >1100°C.

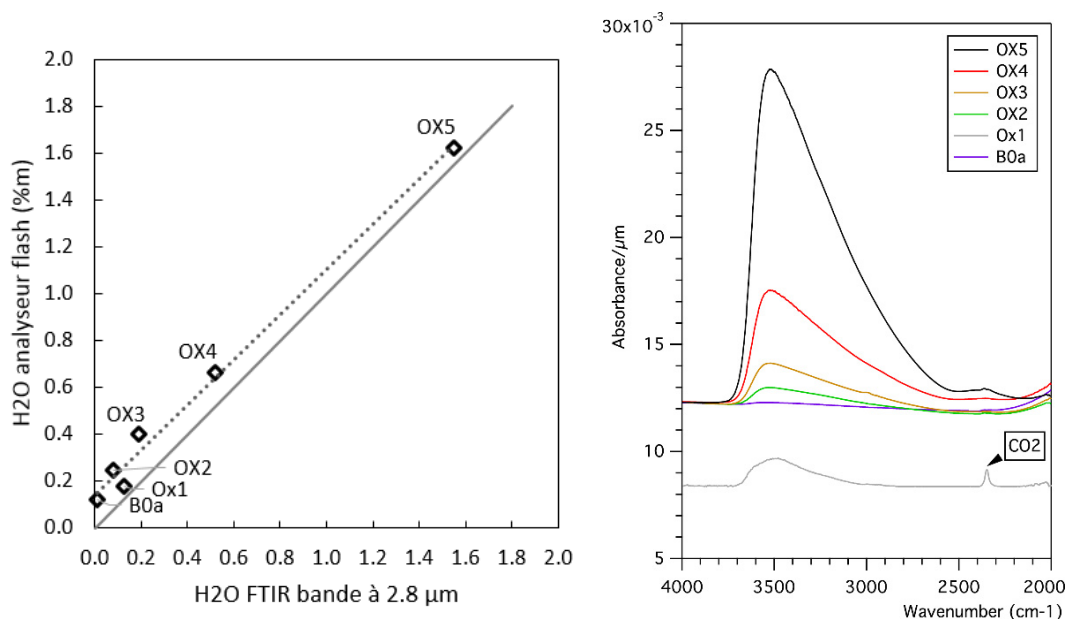


Figure 2-26 : Teneur en eau mesurée par l'analyseur flash vs FTIR (à gauche). Résultat FTIR (absorbance) de la bande d'absorption OH à 2.8 µm.

Pour essayer de mettre en évidence un éventuel biais avec la mesure flash un échantillon est conçu le plus anhydre possible. Cet échantillon est réalisé sous air, placé dans un four à 1000°C durant 1h pour dégazage, puis à 1300°C pendant 1h pour la fusion dans une capsule ouverte. Il est ensuite trempé sous air à la sortie du four. Sa teneur en eau à l'analyseur flash correspond à  $0.12 \pm 0.02$  %m et la mesure FTIR sur la bande OH est presque nulle :  $\sim 0.01 \pm 0.001$  %m. Cela confirme le risque d'une contamination de l'ordre de  $\sim 0.1$  %m sur les mesures flash.

Les mesures LIBS sont effectuées sur l'ensemble des échantillons avant la découpe pour les analyses FTIR. Les échantillons sont placés sous vide dans la chambre martienne durant 24h et le four en chauffage à  $\sim 400^\circ\text{C}$  durant 2h, afin de réduire au maximum l'eau adsorbée sur les échantillons. Le dégazage par diffusion de l'eau dans les échantillons est supposé négligeable étant donné l'homogénéité observée ensuite en FTIR sur les sections verticales. De plus la température de  $400^\circ\text{C}$ , indiquée par le thermocouple du four, implique une température inférieure pour les échantillons posés sur une plaque de support intermédiaire.

La figure 2-27 montre qu'une bonne linéarité est obtenue entre le signal hydrogène LIBS et la teneur en eau, bien qu'un décalage du résultat semble être observé en fonction du pré-conditionnement : le signal hydrogène mesuré est plus faible lorsque la température de chauffage dans l'enceinte est plus élevée ( $460^\circ\text{C}$  vs.  $200^\circ\text{C}$ ). Cela suggère que pour les faibles teneurs en eau, le signal d'hydrogène peut être influencé par une autre source que l'eau structurale de l'échantillon, possiblement de l'eau adsorbée, qui est plus efficacement supprimé à une température de  $460^\circ\text{C}$ . Le pic d'hydrogène étant très peu intense comparé au pic de carbone, un biais du fit 'multi-Lorentz' peut aussi devenir non négligeable pour ces teneurs.

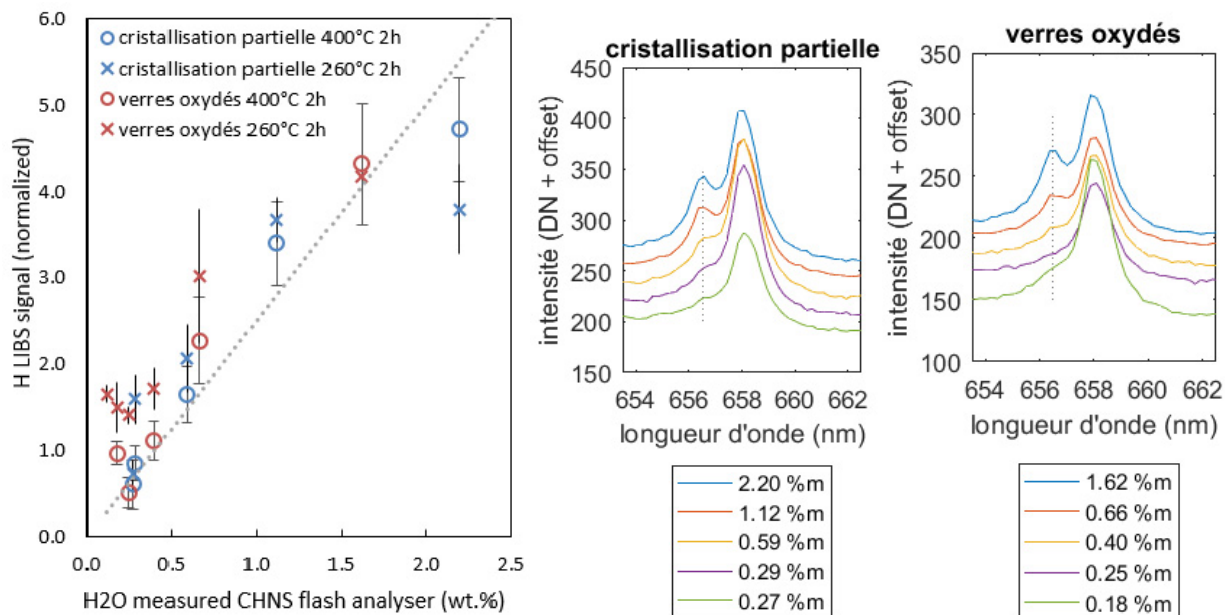


Figure 2-27 : A gauche, aire du pic d'hydrogène en fonction de la teneur en eau mesurée sur l'analyseur flash. La régression obtenue pour les sulfates est indiquée en référence (pointillés). A droite, pics d'hydrogène correspondant aux deux séries d'échantillons basaltiques synthétisées. Les températures et durées de chauffage indiquées correspondent aux consignes de chauffages lors des essais LIBS, non aux conditions de production de l'échantillon.

### 2-5.7. Apatites

Les apatites sont des phosphates de calcium existant sous trois formes principales : hydroxyapatite, fluorapatite et chlorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ ), les anions monovalents OH, F, Cl pouvant se retrouver en proportions variables. Ces phases ont été identifiées par ChemCam sur Mars dans quelques cibles grâce à la détection combinée du phosphore et de l'émission moléculaire CaF [Forni *et al.*, 2015]. Néanmoins l'hydratation de ces apatites, c'est-à-dire la présence d'anions OH dans sa structure, n'a pas encore été étudiée. Des échantillons d'apatite ont été synthétisés dans l'objectif de calibrer les pics d'émission liés au phosphore, chlore, fluor mais aussi hydrogène.

Des pastilles d'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et chlor-hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{OH})$  ont été préparées, de même que des pastilles de mélanges avec un basalte (2709SKA, de Skjaldbreiður, Islande). Les poudres initiales d'apatite ont été produites par Christophe Drouet et Ludovic Cicutto (en stage de M1) au laboratoire du CIRIMAT. L'hydroxyapatite est obtenue par la neutralisation d'un acide phosphorique avec l'ajout goutte-à-goutte d'ammoniac en présence de nitrate de calcium à température d'ébullition. La solution est placée sous agitateur, et commence dans les conditions de stœchiométrie du rapport molaire Ca/P. La chlorhydroxylapatite, a été obtenue en effectuant des mélanges entre hydroxyapatite et un assemblage de phosphate tricalcique ( $\beta$ -TCP) et de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ . Les poudres d'apatite, pures ou mélangées, sont ensuite pastillées sous 8 tonnes (1.3 cm de diamètre) et chauffées à 900°C sous air durant 1 heure afin d'éliminer des traces d'impuretés et pour consolider les pastilles par calcination.

La présence et la pureté des minéraux d'apatite a été vérifiée par spectroscopie Raman et diffraction aux rayons X (DRX). Cependant la teneur en hydrogène n'a pas pu être mesurée indépendamment et repose

sur le contrôle de la minéralogie (Raman, DRX) et sur les proportions stœchiométriques des mélanges décrits ci-dessus. Les pastilles d'apatites sont ensuite placées dans la chambre martienne puis maintenues en vide sous pompage ~12h avant les mesures LIBS en conditions martiennes (mesures effectuées par Ludovic Cicutto). Les mélanges d'hydroxyapatite et  $\beta$ -TCP sont analysés avec 10 points de 50 tirs par pastille, ceux des mélanges avec basalte 5 points de 30 tirs. La première série à 50 tirs a permis de contrôler la stabilité du signal sur un plus grand nombre de tirs. La figure 2-28 montre une bonne corrélation du signal avec la teneur théorique en hydroxyde de l'apatite dans les mélanges. Cependant la teneur en hydroxydes des mélanges contenant le  $\beta$ -TCP n'est pas contrôlée par diffraction X ou spectroscopie Raman. L'absence d'hydrogène dans le  $\beta$ -TCP repose sur la calcination des pastilles à 900°C grâce à laquelle les traces d'eau ou d'hydroxydes non minérales seraient libérées. La figure 2-28 montre que la pastille  $\beta$ -TCP pure engendre un signal d'hydrogène non nul, visible sur les spectres. Etant donnée les conditions de mesure, ce signal souligne la présence d'hydrogène dans l'échantillon restant à expliquer.

Les mélanges avec basaltes montrent un comportement linéaire également, avec un signal proche de zéro dans le cas du basalte. Ces pastilles, dont les spectres LIBS sont représentés figure 2-29, comportent soit de la chloro-hydroxyapatite soit de l'hydroxyapatite tel qu'indiqué dans la légende. Malgré ce changement de minéral, la linéarité du signal d'hydrogène avec la teneur en OH semble conservée et l'intensité normalisée se recouvre sur la même droite de régression (figure 2-28). L'intensité normalisée des deux pastilles d'hydroxyapatite pure utilisées dans les deux gammes de mélange  $\beta$ -TCP ou basalte se recoupe également à la valeur de ~4.0 (figure 2-28). Ces observations montrent une bonne linéarité du signal et répétabilité de la mesure pour les mélanges d'apatites.

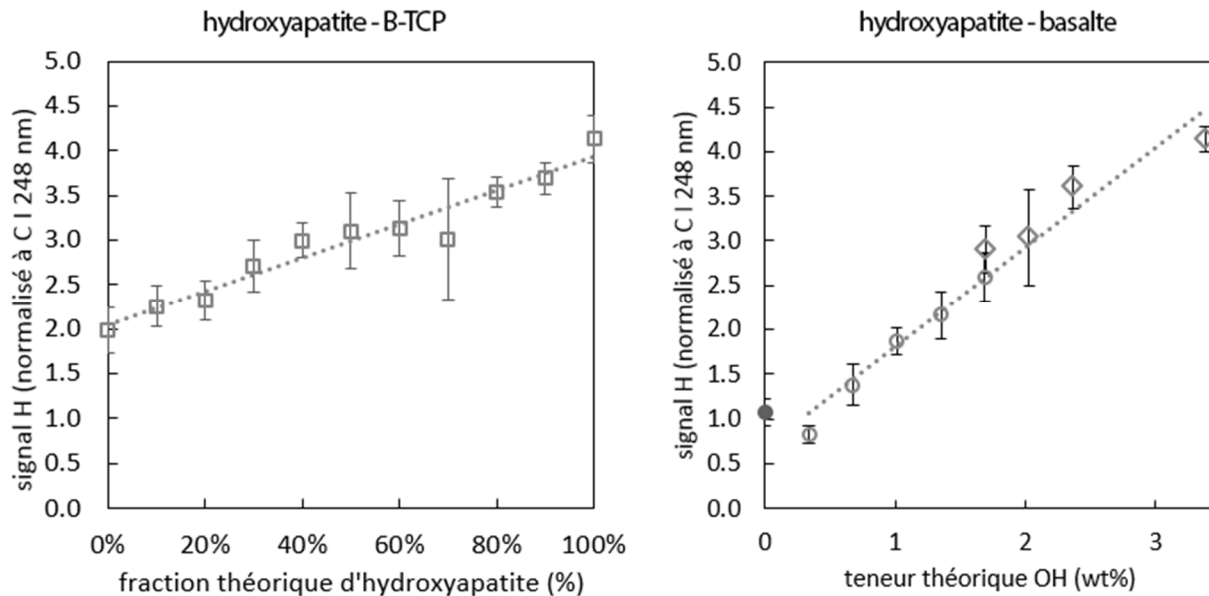


Figure 2-28 : Intensité du pic d'hydrogène (normalisé au carbone à 248 nm) en fonction de la teneur en hydroxyapatite pour les mélanges avec  $\beta$ -TCP (à gauche), en hydroxydes pour les mélanges avec basaltes (à droite). La régression linéaire est représentée en pointillés. Les barres d'erreur verticales représentent l'écart-type de l'intensité du pic d'hydrogène sur l'ensemble des points LIBS mesurés sur chaque pastille. Les pastilles avec basaltes incluent le basalte pur (cercle plein), mélange avec chloro-hydroxyapatite (cercles) et mélange avec hydroxyapatites (losanges).

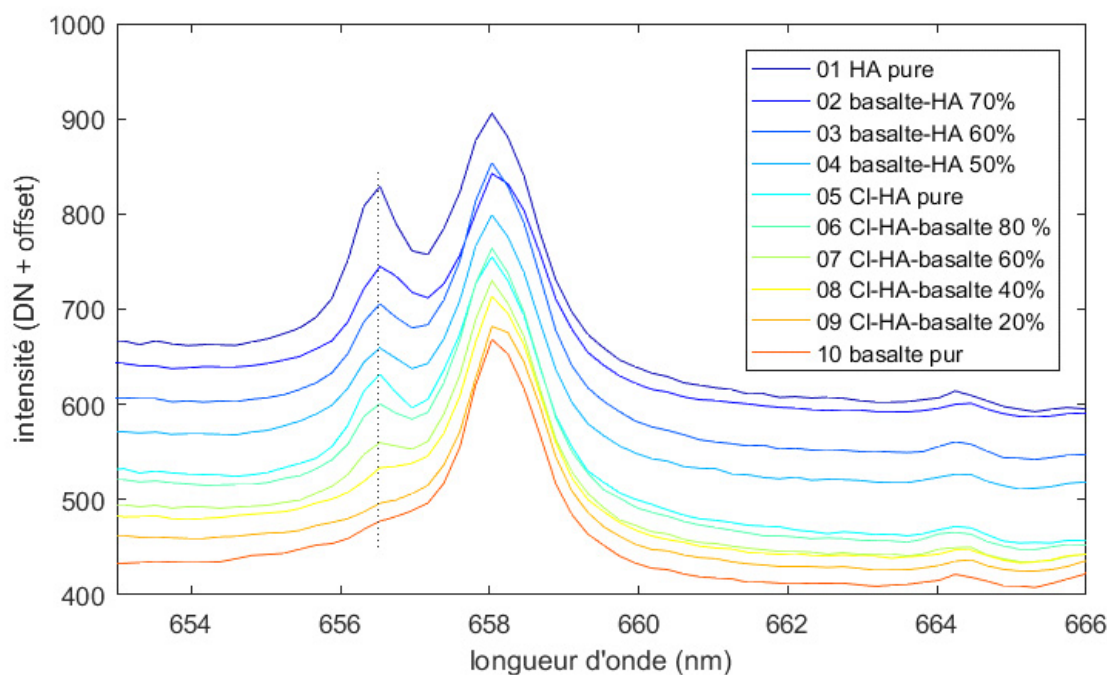


Figure 2-29 : Spectres obtenus pour les différents mélanges d'apatites avec basalte. Le trait pointillé vertical indique la position du pic d'hydrogène. HA : hydroxyapatite, Cl-HA : chloro-hydroxyapatite.

## 2-6. Calibration

La linéarité du signal observée en fonction de la teneur en eau pour chaque type d'échantillons testés renforce la possibilité d'une calibration globale sur l'ensemble des échantillons. La figure 2-30 rassemble ces résultats de calibration en fonction du type de normalisation du signal d'hydrogène et montre que l'unicité de la calibration pour la gamme d'échantillons testés semble se dessiner. Lorsque le signal n'est pas normalisé (figure 2-30A), l'intensité du pic d'hydrogène augmente avec la teneur en eau mais la dispersion obtenue sur les points reflète les différences de couplages laser-cible entre les types d'échantillons. Cette dispersion peut aussi correspondre à des effets dits de 'matrice chimique' pour lesquels les différentes compositions chimiques des cibles affectent l'émission du plasma, pouvant modifier l'intensité du pic d'hydrogène pour une même teneur et un même couplage laser-cible. Le résultat final sur le signal non normalisé est probablement une combinaison de ces effets.

Plus spécifiquement, la dispersion observée sur les opales met en évidence des effets de 'matrice physique'. En effet, les opales partagent la même composition chimique ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), mais des caractéristiques physiques différentes. Les fragments analysés ont différentes opacités et différents états de surface : sciés, polis, fracture conchoïdale ou encore broyés et transformés en pastilles. Les écarts d'intensité du pic d'hydrogène obtenus entre les différents points reflètent l'impact de ces effets sur le signal LIBS.

L'ensemble des figures 2-30 B à G représentent les résultats obtenus en normalisant par les différents « proxies » dans le but d'évaluer leur capacité à compenser ces effets. La plupart de ces techniques de normalisation semblent réduire la dispersion du signal et améliorer la linéarité, par rapport à l'intensité du signal brut. La normalisation au continuum semble moins robuste aux effets de matrice physique, tel que

l'indique le résultat obtenu sur les opales. En outre, la normalisation à l'intensité totale du spectre semble moins robuste aux effets de matrice chimique du fait des écarts observés dans la diversité des raies spectrales entre les groupes d'échantillons de composition différente. Les normalisations au pic de carbone à 248 nm et d'oxygène à 778 nm semblent compenser au mieux les deux effets au regard de la linéarité obtenue sur la régression. De façon générale, la figure 2-30 montre que la linéarité du signal est valide pour une large série d'échantillons.

L'incertitude sur la prédiction de la teneur en eau, pour ce modèle de calibration linéaire couvrant l'ensemble des échantillons, peut être estimée en utilisant l'erreur quadratique moyenne (en anglais RMSE) de la régression linéaire. La RMSE correspond à une précision sur la teneur en eau de  $\pm 1.2$  %m ou  $\pm 1.7$  %m en utilisant respectivement la normalisation au carbone neutre ou à l'oxygène. Il est important de noter que la précision peut être améliorée en limitant la calibration à un type d'échantillon donné (par exemple si la composition chimique de l'échantillon cible est connue) ou aux faibles teneurs en eau, la valeur de la RMSE étant par définition une grandeur globale, caractérisant l'ensemble des échantillons quelle que soit leur teneur en eau.

La limite de détection liée à cette mesure LIBS est difficile à établir du fait du signal résiduel observé sur les échantillons *a priori* anhydres, par exemple sur l'anhydrite après  $>700^\circ\text{C}$  sous vide durant 16h, ou sur le wafer de silicium. La teneur du résidu d'hydrogène sur l'échantillon n'ayant pas été mesurée pour ces échantillons, cela rend la calibration impossible pour ces intensités de signal. Pour un pic d'hydrogène d'intensité très faible, l'erreur liée au fit multi-Lorentz peut avoir une contribution majeure sur le signal. La présence du pic d'émission de carbone à  $\sim 658$  nm rend difficile le fit du pic d'hydrogène pour les faibles intensités. Les mesures LIBS effectuées sous vide montrent tout de même la présence d'un pic d'hydrogène provenant de la cible, même pour les abondances les plus faibles. Ces analyses montrent la difficulté de produire des 'blancs' c'est-à-dire des échantillons confirmés sans eau, dont le signal peut être utilisé afin de calculer la limite de détection. Les signaux d'hydrogène observés pour les échantillons contenant les plus faibles teneurs en eau mesurées, c.à.d. pour les standards basaltiques à 0.18 %m et 0.12 %m, sont plus élevés que ceux obtenus sur les cibles anhydres (figure 2-31). Cela montre que le seuil de détection est de l'ordre ou meilleur que 0.18 %m  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cette calibration est obtenue pour des paramètres expérimentaux bien fixés ; à une distance donnée et pour la meilleure focalisation. Sur Mars de nombreux paramètres varient et les deux instruments présentent des différences. Dans quelle mesure la calibration obtenue en laboratoire peut être utilisée sur les données martiennes ? La réponse à cette question constitue l'objectif principal du chapitre suivant.

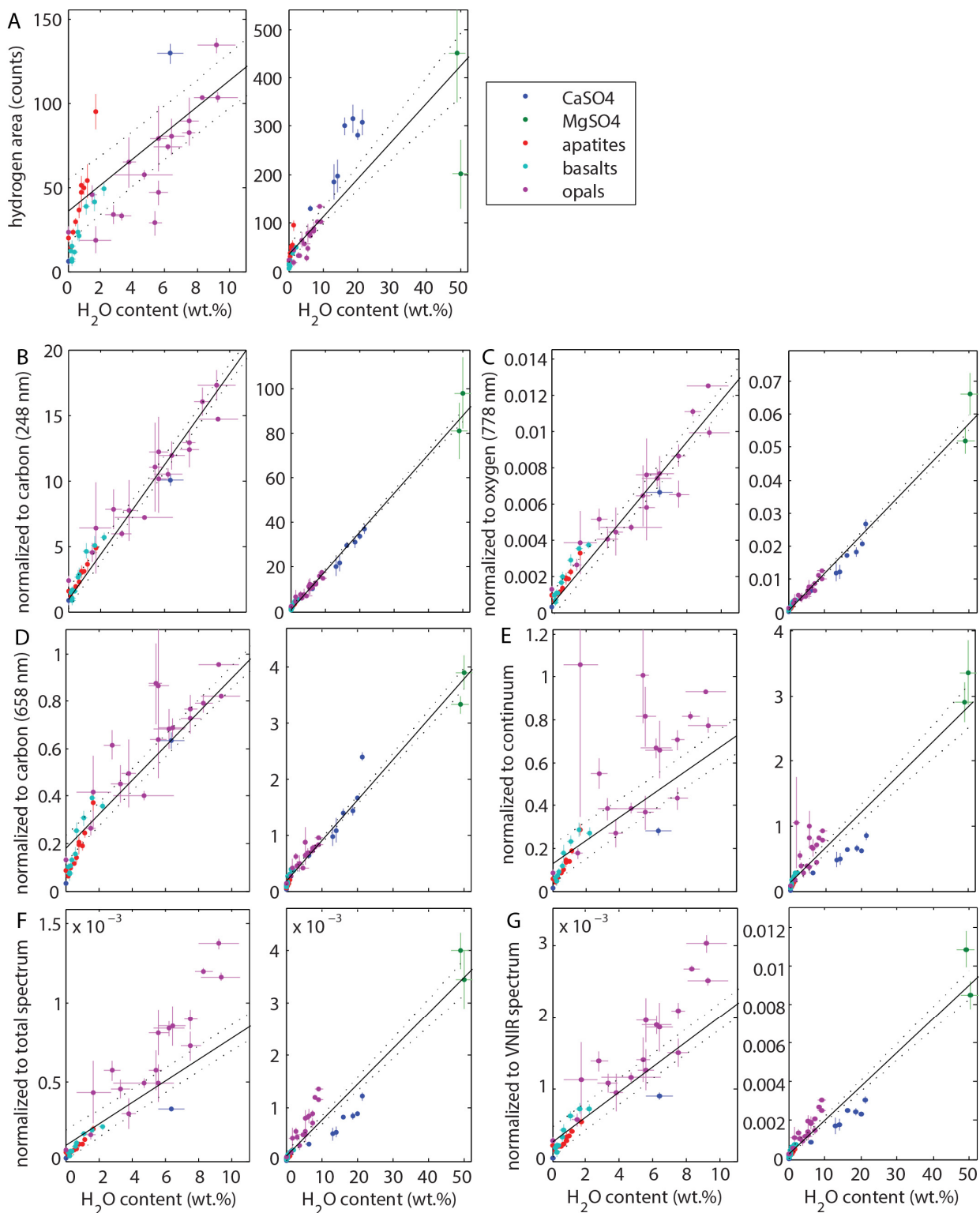


Figure 2-30 : Calibration du signal d'hydrogène en fonction de la teneur en eau sur l'ensemble des échantillons. Pour chaque normalisation du signal (de A à G) : à gauche une vue rapprochée (0-10 %m) et à droite une vue d'ensemble du jeu de données. La régression linéaire est représentée en noir, et en pointillés l'intervalle de confiance à 95% de la droite de régression.

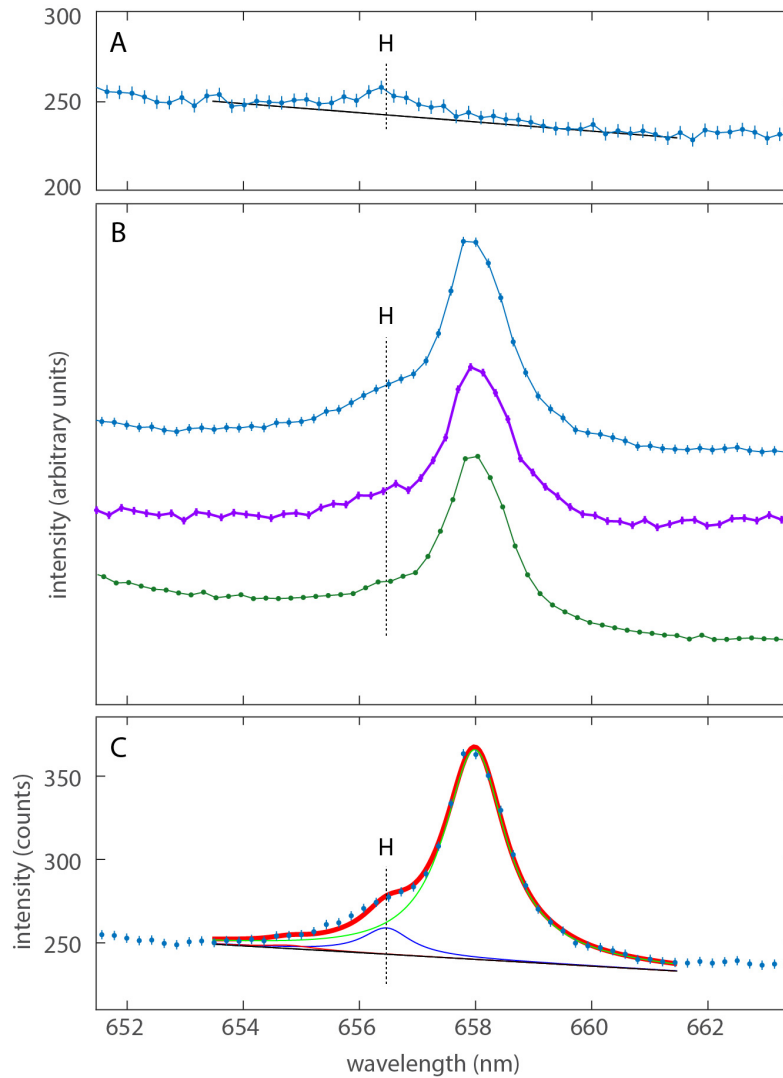


Figure 2-31 : Spectre dans la région du pic d'hydrogène obtenu sur le standard basaltique à 0.18 %m H<sub>2</sub>O. Les analyses LIBS ont été effectuées sous vide, afin de contrôler la présence d'un signal d'hydrogène sans contribution atmosphérique (A), à pression ~6 mbar de gaz martien (B) et le résultat du fit correspondant (C). Les spectres d'autres échantillons *a priori* anhydres sont également représentés (B) : le wafer en silicium (violet) et la pastille d'anhydrite (vert).









Plasma sur pastille d'hexahydrite (diamètre 1 mm) en conditions d'atmosphère martienne



## Chapitre 3 Applicabilité aux données martiennes

L'instrument utilisé en laboratoire est la réplique fonctionnelle la plus exacte du modèle de vol ('Flight Model', FM) de ChemCam, opéré actuellement sur Mars. Il rassemble la tête active, 'Mast Unit' (MU) dans sa version 'Engineering Qualification Model' (EQM), et le spectromètre, 'Body Unit' (BU) dans sa version 'Engineering Model' (EM). Bien que très similaires, ces deux modèles qui composent la suite instrumentale de calibration diffèrent du modèle de vol sur plusieurs points. Le MU EQM est composé des mêmes éléments, mais comme son nom l'indique, il a subi des tests de qualifications. Ces tests (chocs, vibrations, cycles thermiques) sont plus durs que ceux effectués sur le modèle de vol. Comme discuté dans la section suivante, cela a légèrement altéré les performances du laser. Au niveau du spectromètre (le BU EM fourni par le LAN), certains éléments de la chaîne optique sont significativement différents. Aussi, le miroir et la fenêtre de l'enceinte martienne utilisés au laboratoire sont une différence de plus avec Mars sur le chemin optique.

Ce chapitre pose la question de la mise en application des résultats obtenus en laboratoire aux données obtenues sur Mars étant donnée ces différences. En plus des différences instrumentales, ce chapitre traite le problème de façon plus générale car d'autres facteurs extérieurs influencent la mesure LIBS. Par exemple, la pression ou la densité de l'atmosphère a été fixée pour les essais en laboratoire, mais varie sur Mars quotidiennement. En fonction de la sensibilité à ce paramètre, la calibration peut être biaisée par des différences de pression systématiques avec Mars. Par ailleurs, le signal LIBS peut varier sur une série de tirs effectués au même point en fonction des propriétés de la cible. Sur Mars les variations sont-elles similaires ou différentes ? Peut-on corriger ces effets, et si non, la mesure est-elle suffisamment fiable ? La couche de poussière ou les profils d'altération superficiels que l'on peut éventuellement trouver sur Mars peuvent-ils modifier significativement le signal d'hydrogène ?

Les sections de ce chapitre traitent des différences instrumentales, puis des facteurs qui influencent la mesure LIBS telle qu'effectuée par ChemCam. Elles proposent des solutions et exposent leurs résultats concernant l'applicabilité de la calibration du signal d'hydrogène aux données martiennes. Plongée dans une exploration métrologique. Une partie des données exposées dans le chapitre ont fait l'objet d'un article soumis au journal *Spectrochimica Acta part B* (annexe B).

### 3-1. Différences de paramètres laser

Le laser de puissance utilisé dans l'instrument est un matériel sensible. Les caractéristiques du faisceau en sortie comme la durée d'impulsion, l'énergie totale, l'irradiance sur cible, varient notamment en

fonction de sa température. Ces paramètres affectent au premier ordre la génération du plasma, il est donc nécessaire de les contrôler pour les ajuster le mieux possible aux conditions d'observations martiennes. Les mesures permettent de déterminer quelle configuration optique choisir, en particulier la distance et la température optimale du laser pour les campagnes de mesures sur des échantillons.

### 3-1.1. Energie laser

L'énergie laser avec l'instrument martien (MU FM), est estimée à ~14 mJ sur la cible. L'énergie de chaque tir laser est contrôlée sur Mars grâce à une photodiode placée sur la chaîne optique mesurant une fraction du flux laser. Ce niveau d'énergie est atteint grâce au maintien de l'instrument à -10°C, dans le boîtier thermique 'Remote Warm Electronic Box' (RWEB), la température de fonctionnement idéale pour le laser. Dans le cas de l'instrument en laboratoire l'énergie laser sur cible n'a pas été caractérisée au préalable. Cependant, les résultats des tests de qualification effectués chez THALES, le fabricant du laser, permettent d'estimer l'énergie du laser seul. Ils montrent notamment un écart aux performances nominales après les tests de choc (figure 3-1). Ceci laisse présager que l'énergie laser en laboratoire sera différente de celle atteinte sur Mars en fonction de la température choisie.

D'après les résultats des tests de qualification du laser la température optimale de fonctionnement pour l'EQM est bien à -10°C. Grâce à la chambre climatique utilisée sous air sec, il est possible de descendre l'instrument à cette température. Néanmoins la température de fonctionnement de l'instrument était fixée à 5°C. Après autorisations, de premiers tests ont été effectués en novembre 2014 en descendant progressivement la température de l'instrument.

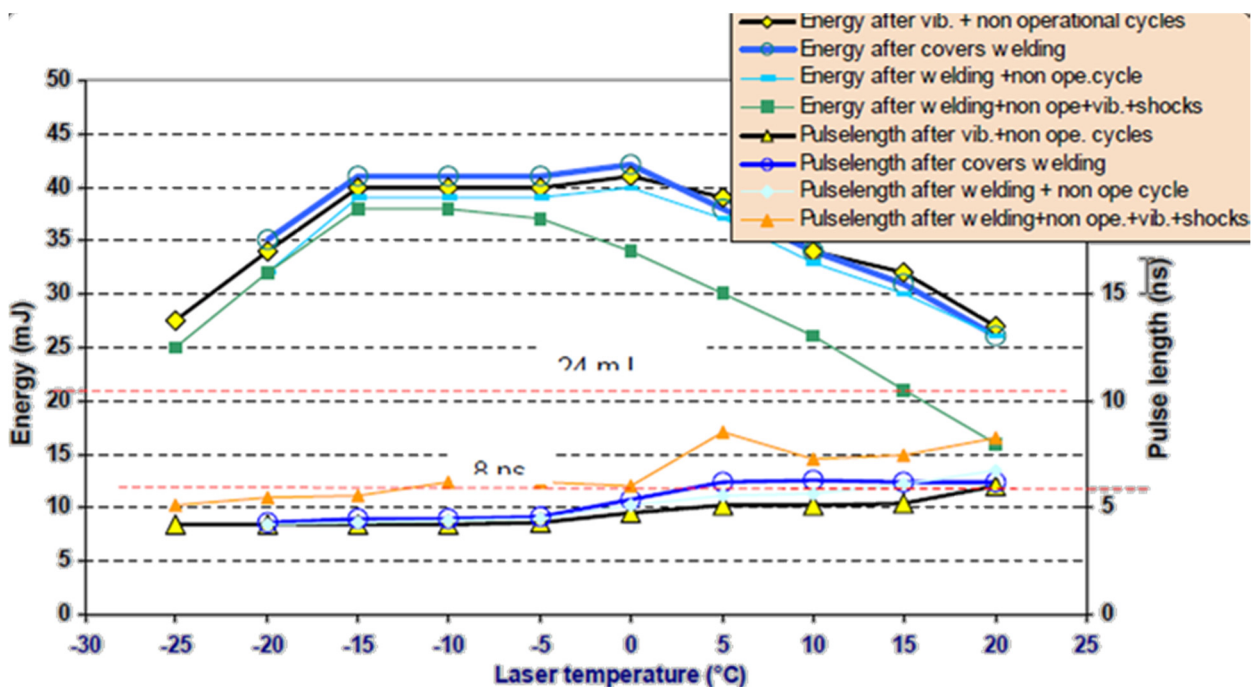


Figure 3-1 : Performances du laser (énergie totale et durée d'impulsion) utilisé dans le MU EQM, lors des essais de qualification chez THALES. L'énergie totale diminue et la durée des impulsions augmente après les essais de chocs et vibrations (courbes en vert et orange 'vib.+shocks'). Les pointillés horizontaux représentent les spécifications du laser à respecter.

L'énergie laser est mesurée avec le joulemètre (Laser Probe RjP-435) installé dans l'axe du MU. Le diamètre d'ouverture du capteur étant de 1.8 cm, la principale difficulté de ces mesures consiste à placer l'ensemble du faisceau dans l'ouverture afin de ne pas sous-estimer l'énergie totale, mais aussi de ne pas endommager la sonde. Les essais effectués avec l'instrument à 5°C à 3,6 mètres montrent qu'il faut 30 cm de décalage avec le point de focalisation pour ne pas risquer d'endommagement. Or, d'après les mesures effectuées en respectant ce décalage (offset) minimum, une partie du faisceau laser semble être bloquée à cette distance par l'orifice d'entrée du joulemètre.

L'instrument est alors volontairement placé à température ambiante, à 21 °C, afin de réduire les performances du laser. A cette température une mesure directe est possible pour des décalages plus faibles garantissant de capter l'ensemble du faisceau par le joulemètre. Afin d'effectuer les mesures à plus haute énergie un filtre absorbant est utilisé à proximité du télescope. En effet, proche du MU, le faisceau est large donc l'irradiance est suffisamment faible pour un filtre absorbant. Un tel filtre serait endommagé s'il était utilisé plus près du point de focalisation, devant le joulemètre. Le filtre est une feuille plastique souple 100x100 mm, caractérisé par un indice optique 3 dans le visible. Il est placé à environ 50 cm de l'instrument en sortie de la chambre climatique. Son facteur de transmission à la longueur d'onde du laser n'est *a priori* pas connu. Il est évalué ici grâce aux mesures à 21°C où l'exposition directe du joulemètre avec et sans filtre est possible. A cette température, la sonde mesure 4.7 mJ en sortie de l'enceinte climatique sans filtre et 0.22 mJ avec filtre. D'après ces mesures, la transmission du filtre à la longueur d'onde du laser est  $4.8 \pm 0.5$  %. Grâce au filtre, les mesures sont effectuées en descendant progressivement la température de l'instrument.

Température et configuration	Energie laser sortie EQM (mJ)	Incertitude (mJ) (%)	Gain par rapport à 5°C (%)
21 °C, sans filtre	4.8	0.2 (4%)	-47%
5 °C, sans filtre	9.2	0.3 (3%)	0%
0 °C, avec filtre 4.8%	11.1	1.3 (12%)	+20.6%
-5 °C, avec filtre 4.8%	11.3	1.3 (12%)	+22.8%
-10 °C, avec filtre 4.8%	12.2	1.4 (11%)	+32.6%

Table 3-1 : Ensemble des mesures d'énergie effectuées lors de la descente en température. Les variations d'énergie correspondent à celles attendues d'après les mesures THALES sur le laser seul après les tests de qualification (figure 3-1). L'incertitude correspond à la déviation standard de l'ensemble des mesures effectuées dans chaque configuration. Avec usage du filtre, l'incertitude sur la transmission du filtre est propagée.

Enfin, le joulemètre est utilisé dans différentes configurations afin de déterminer les pertes d'énergie laser associées au miroir et à la fenêtre de l'enceinte. La perte induite par le miroir de repli est estimée à  $11.1 \pm 0.5$  % et par la fenêtre de l'enceinte martienne à  $8.5 \pm 0.4$  %. Les deux éléments engendrent donc une perte de  $18.6 \pm 0.8$  %. A l'intérieur de la chambre martienne, l'énergie laser au niveau de la cible est d'environ 10 mJ. C'est moins que le modèle de vol pour lequel l'énergie sur cible est estimée à  $\sim 14$  mJ. Retirer le miroir de repli permettrait de réduire cette différence, cependant c'est un élément très pratique

pour atteindre différentes cibles au cours d'un essai sans devoir déplacer les cibles dans la chambre martienne. Il est aussi indispensable aux mesures sur les sols, échantillons qui ne peuvent pas être installés verticalement.

Ces mesures ont également permis de montrer que l'énergie du laser ne variait pas de façon significative lors d'une série de 30 tirs, ce qui exclut une « instabilité » du laser lors d'une salve comme explication potentielle au signal hydrogène particulièrement élevé systématiquement observé sur les tout premiers tirs (voir section 3-5). Cependant, l'énergie laser totale n'est pas le seul paramètre en jeu, l'irradiance atteinte au niveau de la cible est le paramètre discriminant pour provoquer l'ablation.

### 3-1.2. Irradiance

L'irradiance du laser sur cible correspond à la densité de puissance reçue par unité de surface sur la cible. C'est le paramètre physique clé pour déterminer si l'ablation d'un matériau a lieu ou non. En général, l'ablation laser a lieu localement si l'irradiance dépasse  $\sim 1 \text{ GW/cm}^2$  mais cela peut évidemment varier d'un matériau à l'autre suivant ses propriétés optiques et thermiques. L'irradiance du laser varie à la surface de l'échantillon en fonction de la forme du faisceau. Sur ChemCam la distance à la cible, le décalage entre le point de focalisation et la surface de la cible et la température du laser vont faire varier cette irradiance. Comme indiqué dans la section précédente la température du laser influence l'énergie totale mais aussi la durée d'impulsion et la qualité du faisceau. Bien que les lasers soient de fabrication similaire, ces paramètres varient avec la température de façon différente entre le modèle de vol et celui laboratoire.

Energie totale et durée d'impulsion permettent de définir la puissance du faisceau. Une taille caractéristique du faisceau permet ensuite de définir une irradiance caractéristique. Cette taille du faisceau peut être définie comme le rayon du premier anneau de diffraction, car c'est à l'intérieur de celui-ci que la majorité de l'énergie du laser est transmise. Au point de focalisation ce rayon de diffraction  $r$  augmente linéairement avec la distance à la cible  $L$  d'après la relation :  $r = 2\lambda RLM^2/\pi D$  [Sallé et al., 2007] où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser (1067 nm),  $D$  le diamètre d'ouverture du télescope (90 mm) et  $M^2$  la qualité de faisceau laser. Les mesures effectuées avec l'instrument montrent que cette taille de faisceau est plus large que la valeur théorique pour les courtes distances, ce qui conduit à une loi d'évolution de l'irradiance différente avec la distance [Maurice et al., 2012]. La figure 3-2 représente l'irradiance en fonction de la distance pour le modèle de vol d'après ces mesures. En supposant que la qualité du faisceau est similaire pour le modèle en laboratoire, l'irradiance sur cible en fonction de la distance est estimée pour différentes températures d'utilisation. Cette figure montre que d'après cette hypothèse, à 1.9 mètres en laboratoire l'irradiance obtenue sur cible est similaire à celle sur Mars à 2.5 mètres, la distance où la plupart des données sont obtenues.

Cependant, si l'EQM est utilisé à 5°C, l'irradiance obtenue au plus près à 1.5 mètres, correspondrait au mieux à une distance de 4 mètres sur Mars, ou éventuellement de 2.7 mètres pour l'utilisation dégradée à 60 A. Or la plupart des données martiennes sont obtenues à 95 A, ce qui signifie que l'EQM doit être utilisé à -10°C afin qu'un domaine de distances en laboratoire puisse être comparable aux données obtenues sur Mars. En pratique, l'hypothèse que la qualité du faisceau en laboratoire soit similaire à Mars, n'est probablement qu'approximative car le miroir et la fenêtre supplémentaire peuvent dégrader la qualité du faisceau. Aussi est-il possible que le MU EQM n'ait pas la même qualité de faisceau que le FM au niveau de l'échantillon.

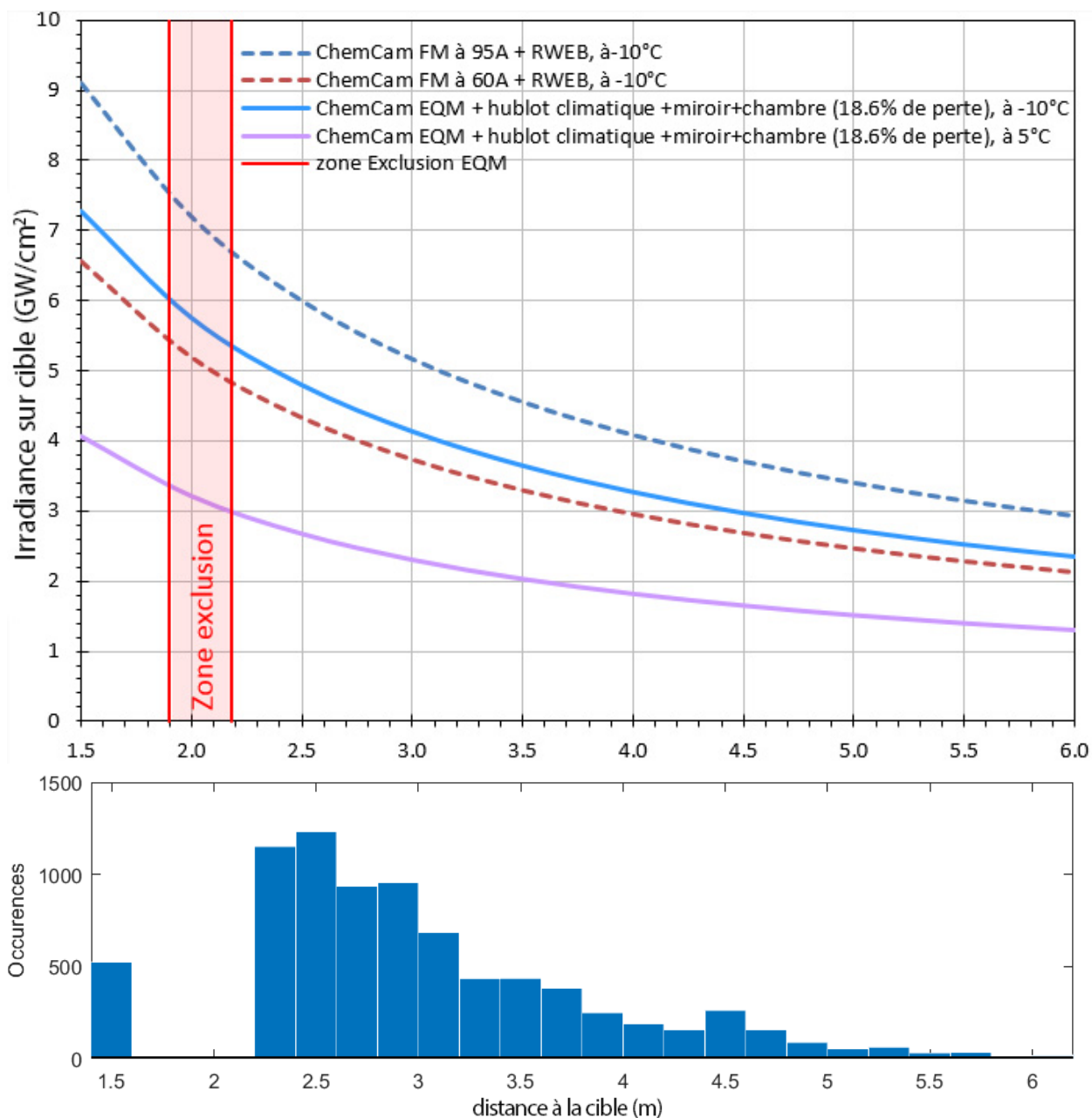


Figure 3-2 : Irradiance caractéristique atteinte sur cible en fonction de la distance pour le modèle de vol et le modèle en laboratoire (au-dessus). Occurrence des cibles ChemCam sur Mars en fonction de la distance (en-dessous). La majeure partie des cibles se situent entre 2.3 et 3.2 mètres. La zone d'exclusion, indiquée en rouge, correspond à l'intervalle de distance pouvant endommager le miroir secondaire, due à une focalisation sur le miroir primaire ou secondaire du faisceau laser réfléchi par la lame de Schmidt.

En utilisant un dispositif de mesure avec atténuateur (Beamsplitter Ophir LBS300) et caméra (Ophir Spiricon LT665), la forme du faisceau laser proche du point de focalisation a pu être enregistrée. Par manque de temps, ces essais n'ont pas pu être poursuivis afin de caractériser entièrement le faisceau autour du point focal et de déterminer le point de meilleure focalisation. Ces mesures montrent néanmoins une forme de faisceau déjà éloignée du FM avec de nombreuses zones secondaires de forte intensité (figure



3-3). En première approximation, il est possible d'estimer le faisceau gaussien équivalent au profil de densité mesuré. Cela permet d'obtenir une valeur basse de l'irradiance car la distribution réelle est plus hétérogène, provoquant des niveaux d'irradiance locaux plus importants qu'un équivalent gaussien. La figure 3-4 représente l'approximation gaussienne de puissance contenue dans un faisceau de rayon  $r$ :  $P = P_0(1 - e^{-2r^2/w_0^2})$ . Elle correspond ici à une largeur caractéristique  $2w_0$  de faisceau gaussien de  $240 \pm 26 \mu\text{m}$  et une irradiance pic (d'après la relation:  $I_0 = 2P_0/\pi w_0^2$ ) de  $1.9 \pm 0.6 \text{ GW/cm}^2$  (après correction de l'atténuation).

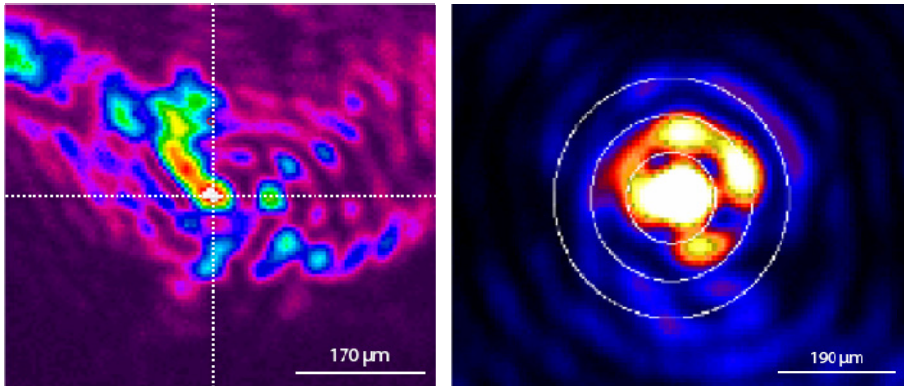


Figure 3-3 : Image du faisceau laser du MU EQM obtenue à 3 mètres de distance, la taille de l'image est de  $560 \mu\text{m}$  (à gauche). L'acquisition n'a pas été effectuée précisément au point focal lors de cette mesure. En comparaison, à droite, du faisceau du FM à 4.5 mètres au point de focalisation, le cercle blanc extérieur est de diamètre  $380 \mu\text{m}$ .

Cette valeur d'irradiance est bien inférieure à l'irradiance caractéristique pronostiquée sur la figure 3-2. C'est un cas pessimiste, car les mesures ne correspondent probablement pas à la position de meilleur focus, et la forme de faisceau ne peut manifestement pas être approchée par un profil gaussien (figure 3-3). D'autres indices montrent que la forme du faisceau est dégradée en laboratoire avec l'EQM. Des essais en variant la focalisation sur plaque d'aluminium anodisée ont confirmé la présence d'un point de focalisation secondaire suffisamment puissant pour provoquer l'ablation (figure 3-5). Un microphone a également enregistré l'intensité du pic sonore lié à l'onde acoustique provoquée par le plasma. Cet enregistrement montre une zone neutre assez large ( $\sim 40$  pas moteur, *i.e.*  $\sim 10 \text{ cm}$  de profondeur à  $1.6 \text{ m}$ ), pour laquelle l'intensité du pic sonore reste constante alors que la focalisation varie. Des réflexions parasites du faisceau laser à l'intérieur de la fenêtre de l'enceinte, peuvent typiquement provoquer des focalisations secondaires, lesquelles sont décalées en profondeur sur la cible. Cela aura pour effet d'allonger la zone neutre, c'est-à-dire l'ensemble des positions focales autour du meilleur focus pour lesquels l'intensité du LIBS ne varie que très peu, et pourrait expliquer en partie ce phénomène.

L'ensemble de ces mesures et tests montrent que la morphologie du faisceau sur cible en laboratoire est différente de celle obtenue sur Mars avec le FM, et ceci au détriment de l'irradiance obtenue au laboratoire. La figure 3-2 donne le niveau d'irradiance optimiste ( $\sim 7 \text{ GW/cm}^2$  à  $1.5 \text{ m}$ ) et l'approximation gaussienne des mesures (figure 3-4) donne un niveau pessimiste ( $\sim 1.9 \text{ GW/cm}^2$  à  $3 \text{ m}$ , soit  $\sim 3 \text{ GW/cm}^2$  à  $1.5 \text{ m}$ ). L'irradiance caractéristique réelle est probablement entre ces deux valeurs. Afin d'optimiser la ressemblance des mesures en laboratoire aux mesures sur Mars en termes d'irradiance sur cible, d'après la figure 3-2, il convient de placer les cibles à une distance proche de  $1,5 \text{ m}$ .

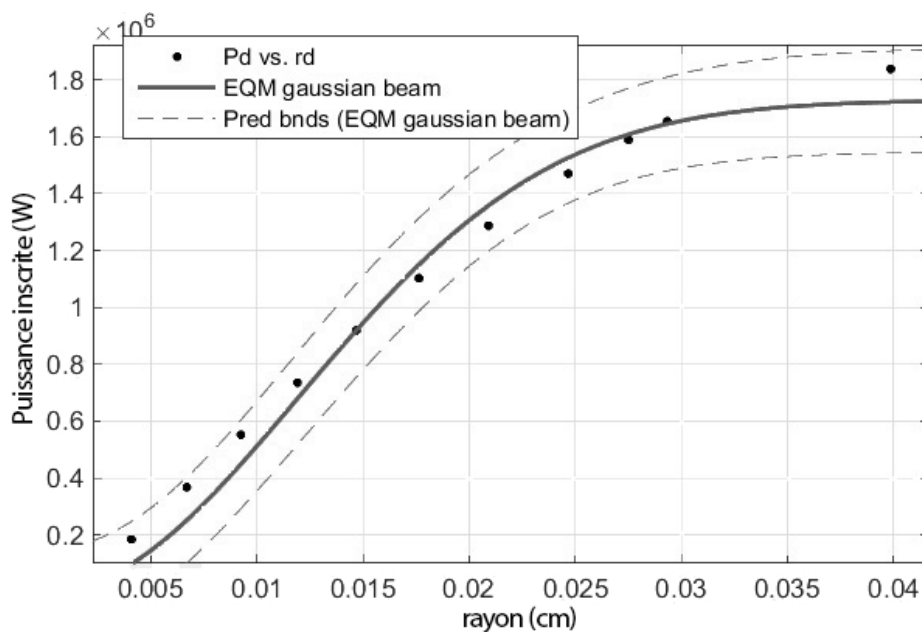


Figure 3-4 : Puissance incluse (Pd en W) dans le cercle (de rayon rd en cm) autour du centre du faisceau. Les points noirs représentent les mesures effectuées avec la caméra et l'atténuateur. En bleu la distribution d'énergie gaussienne pouvant correspondre aux mesures, avec les bandes de confiance.

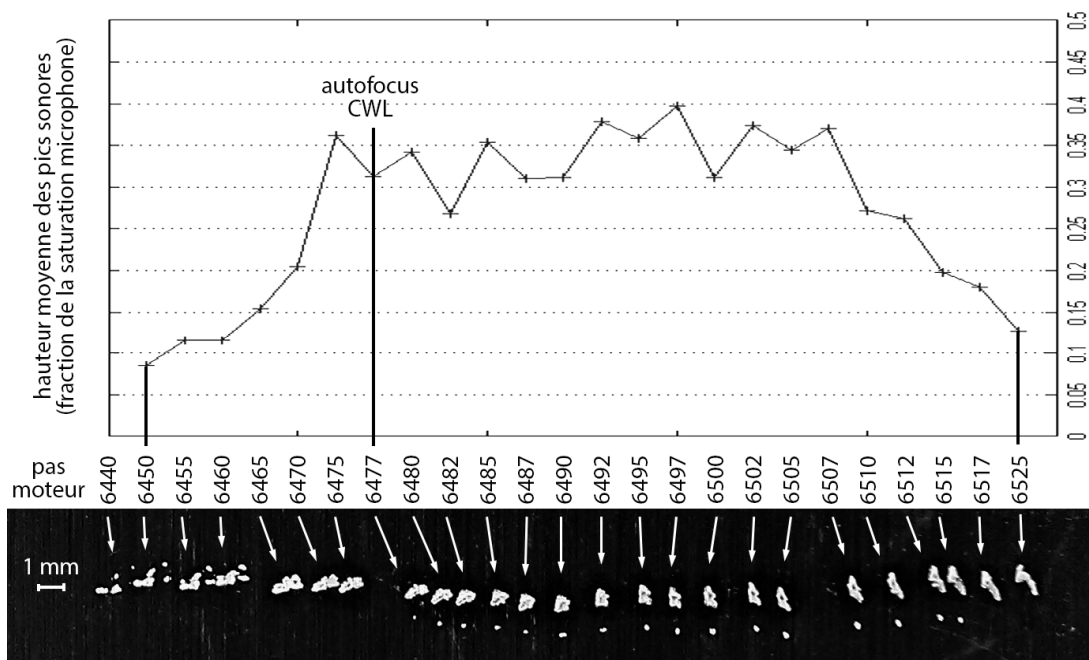


Figure 3-5 : Intensité du pic sonore enregistré par le microphone en fonction de la focalisation en pas moteur (au-dessus). Plaque d'aluminium anodisée ablatée pour les différentes positions de focalisation, à 3 mètres de distance (en-dessous). La surface ablatée blanchie varie, et montre un pic central et éventuellement un pic secondaire visible.

Enfin, un dernier facteur influence l'irradiance sur cible : le décalage au point de focalisation. Comme cela est visible sur la figure 3-5, la forme du faisceau, ici l'empreinte de l'ablation laser, change quand le point de focalisation se déplace (sur la figure, la position du miroir secondaire est indiquée en pas moteur).

### 3-1.3. Diode laser CWL et autofocus

Le choix de la position de focalisation se fait grâce à un système d'autofocus, intégré à l'instrument. Afin de s'assurer que les mesures en laboratoire puissent être effectuées dans des conditions optimales et reproductibles de focalisation, le système d'autofocus a été testé. Le système fonctionne grâce à la diode laser CWL co-alignée sur l'axe du télescope. La lumière continue de ce laser est réfléchi par la cible et un algorithme embarqué recherche la position de focalisation (position du miroir secondaire dans le télescope) permettant de maximiser le signal réfléchi mesuré. Un premier test fut de vérifier l'alignement et surtout de vérifier que la descente en température ne le change pas. Le faisceau de la diode sur la cible est imagé après descente en température et tirs sur plaque anodisée (figure 3-6).

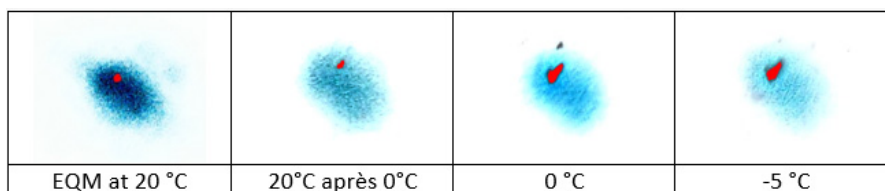


Figure 3-6 : Pour différentes températures du MU, image (inversée) du faisceau de la diode CWL sur plaque aluminium anodisée. En rouge la localisation de la zone ablatée en LIBS.

De nombreux essais ont également été effectués afin de vérifier le fonctionnement de l'autofocus dans différentes circonstances : avec ou sans miroir de repli, avec différentes inclinaisons du miroir de repli, à différentes distances et pour différents types de cibles. Pour chacun de ces tests le résultat de l'autofocus fut comparé au résultat d'un 'z-stack', c'est-à-dire une série d'analyses LIBS obtenues en variant la focalisation au même point. Ceci permet de connaître la position de focalisation pour laquelle l'intensité du spectre LIBS est maximale. Ces tests ont permis une meilleure connaissance des capacités de l'instrument et des limites du système d'autofocus. En particulier le système d'autofocus peut échouer si la cible ne réfléchit pas assez le faisceau de la diode CWL. Cela peut-être souvent le cas pour des échantillons naturels noir mat ou encore transparents et lisses, réfléchissant la lumière de façon spéculaire. Dans ce cas, le résultat de l'autofocus peut être biaisé par des reflets de la CWL sur les optiques, notamment la fenêtre de l'enceinte martienne. Le miroir fut légèrement incliné d'un angle fixe supplémentaire afin d'éviter au mieux la réflexion directe sur la fenêtre de l'enceinte martienne.

### 3-2. Différence de réponse instrumentale

Les résultats de calibration présentés en chapitre 2 montrent un premier intérêt de normaliser le signal d'hydrogène : cela permet d'obtenir le minimum d'erreur de prédiction et une meilleure linéarité. En particulier, les normalisations utilisant le pic d'oxygène à 778 nm et le carbone à 248 nm présentent les résultats les plus intéressants, cependant ces signaux se situent sur des régions spectrales bien distinctes de l'hydrogène. Si les configurations optiques étaient identiques, compenser la réponse instrumentale serait inutile

pour un signal normalisé. Or, les différences d'équipement entre la réplique instrumentale de ChemCam en laboratoire et le modèle de vol –en particulier sur les spectromètres (BU)– induisent des différences systématiques biaisant toute comparaison des signaux normalisés par différentes régions spectrales entre les deux instruments.

Les contingences liées aux activités du laboratoire ont conduit au déménagement de l'installation. Ceci a également résulté en un changement de réponse instrumentale. La figure 3-7 représente les spectres obtenus sur les cibles de calibration (plaque de titane et graphite) sur Mars et en laboratoire –avant et après déménagement– pour la même distance (1.60 mètres) et les mêmes paramètres laser.

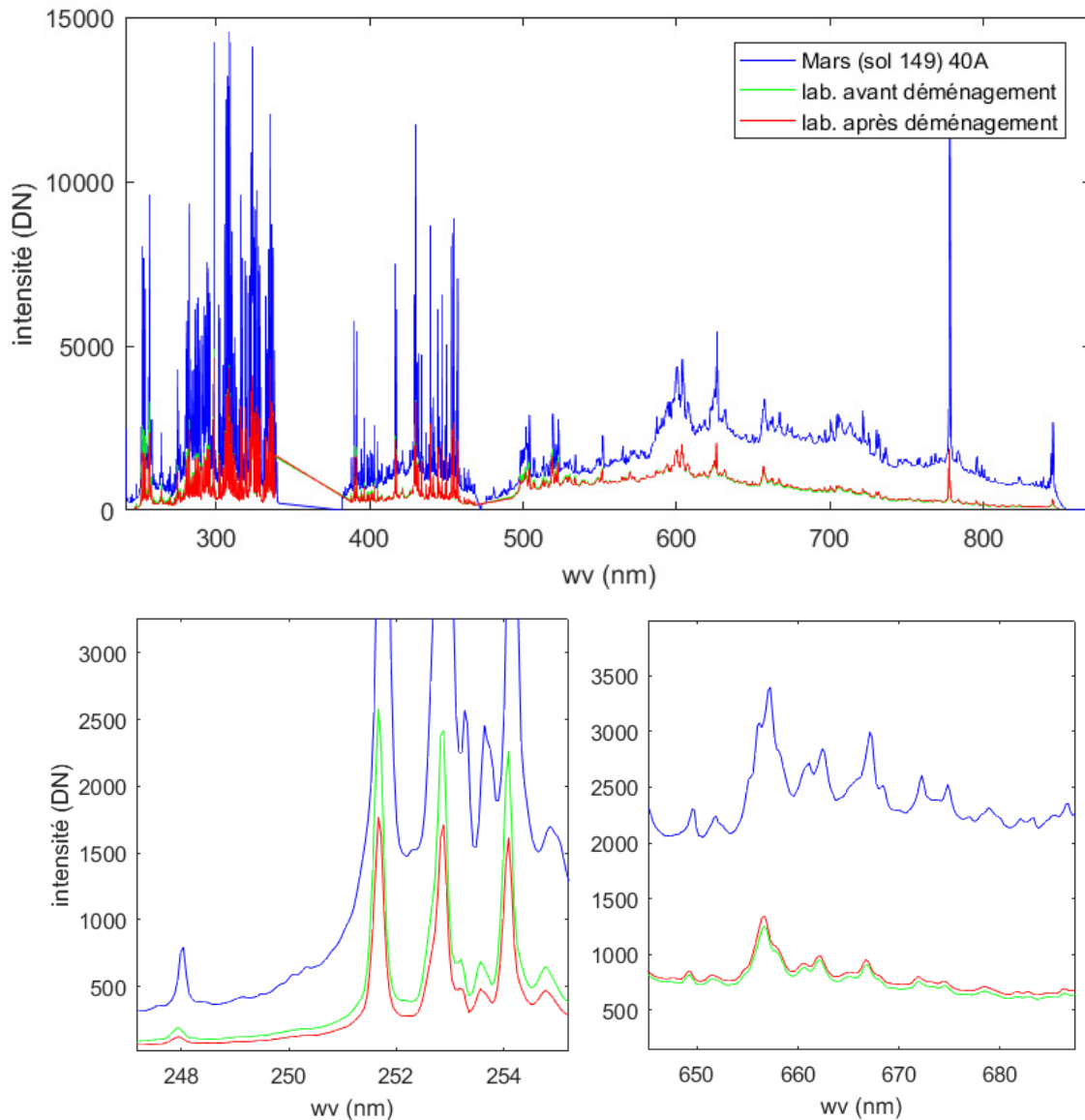


Figure 3-7 : Spectres bruts après soustraction du dark, obtenus sur plaque de titane. Au-dessus, vue d'ensemble des spectres. En-dessous, zoom sur les zones spectrales d'intérêt. A distance égale et énergie laser similaire, le signal des spectres martiens est globalement nettement plus intense. Une dégradation de la réponse instrumentale dans l'UV après déménagement de l'installation est visible.

Afin de réduire l’incertitude sur la focalisation, une série de mesures sont effectuées en variant la focalisation du laser, puis seulement le spectre ayant le maximum de signal est conservé. Les différences entre ce spectre obtenu sur Mars et ceux en laboratoire illustrent donc en partie la différence de réponse instrumentale, mais sont également dues à l’observation d’un plasma différent car l’énergie laser et la qualité de la focalisation sont différentes (voir section 3-1). A l’inverse, dans le cas des spectres en laboratoire avant et après déménagement, les optiques et instruments utilisées sont les mêmes. Cependant le signal est différent : on observe un niveau globalement plus faible dans l’UV après le déménagement. C’est le signe qu’une pollution sur les optiques a dégradé la réponse instrumentale dans le domaine ultra-violet.

Afin de rendre les résultats normalisés comparables aux données martiennes et robustes aux changements opérés en laboratoire, cette partie propose des moyens de corriger et surveiller les écarts de réponse instrumentale.

### 3-2.1. Evaluation de la réponse instrumentale

La première approche consiste à calculer la réponse instrumentale globale en prenant en compte la transmission optique mesurée de chaque élément constituant les deux instruments. La figure 3-8 représente la réponse instrumentale du BU EM et BU FM mesurée avant le vol et montre d’importantes différences. La transmission optique du MU, FM et EQM, ont également été mesurées (figure 3-9) et présentent quelques différences. La relation de réponse instrumentale du signal sur le pic d’hydrogène observé ( $H_{\text{phot.}}^{\text{Mars}}$  en photons), pour le signal mesuré par l’instrument ( $H_{\text{DN}}^{\text{Mars}}$  en nombre de coups ou ‘Digital Number’ (DN)) s’exprime :

$$H_{\text{phot.}}^{\text{Mars}} = IRF_{656}^{\text{BU FM}} / \text{trans}_{656}^{\text{MU FM}} / \text{trans}_{656}^{\text{fibre}} \times H_{\text{DN}}^{\text{Mars}}$$

De même pour le pic d’oxygène, et pour l’instrument en laboratoire :

$$O_{\text{phot.}}^{\text{Mars}} = IRF_{778}^{\text{BU FM}} / \text{trans}_{778}^{\text{MU FM}} / \text{trans}_{778}^{\text{fibre}} \times O_{\text{DN}}^{\text{Mars}}$$

$$H_{\text{phot.}}^{\text{labo}} = IRF_{656}^{\text{BU EM}} / \text{trans}_{656}^{\text{MU EQM}} / \text{trans}_{656}^{\text{fibre}} / \text{trans}_{656}^{\text{optiques}} \times H_{\text{DN}}^{\text{labo}}$$

$$O_{\text{phot.}}^{\text{labo}} = IRF_{778}^{\text{BU EM}} / \text{trans}_{778}^{\text{MU EQM}} / \text{trans}_{778}^{\text{fibre}} / \text{trans}_{778}^{\text{optiques}} \times O_{\text{DN}}^{\text{labo}}$$

où  $IRF_{\lambda}^X$  est la réponse instrumentale (de l’anglais Instrument Response Function) en photons par coups (phot./DN) de l’instrument X à la longueur d’onde  $\lambda$  en nm, et  $\text{trans}_{\lambda}^X$  est le facteur de transmission de l’élément optique X à la longueur d’onde  $\lambda$  en nm. En supposant l’observation d’un même plasma par les deux instruments :

$$\frac{H_{\text{phot.}}^{\text{Mars}}}{O_{\text{phot.}}^{\text{Mars}}} = \frac{H_{\text{phot.}}^{\text{labo}}}{O_{\text{phot.}}^{\text{labo}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{H_{\text{DN}}^{\text{Mars}}}{O_{\text{DN}}^{\text{Mars}}} = K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}} \frac{H_{\text{DN}}^{\text{labo}}}{O_{\text{DN}}^{\text{labo}}}$$

$$K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}} = \frac{IRF_{778}^{\text{BU FM}}}{IRF_{656}^{\text{BU FM}}} \times \frac{IRF_{656}^{\text{BU EM}}}{IRF_{778}^{\text{BU EM}}} \times \frac{\text{trans}_{656}^{\text{MU FM}}}{\text{trans}_{778}^{\text{MU FM}}} \times \frac{\text{trans}_{778}^{\text{MU EQM}}}{\text{trans}_{656}^{\text{MU EQM}}} \times \frac{\text{trans}_{778}^{\text{optiques}}}{\text{trans}_{656}^{\text{optiques}}} \quad (3-1)$$

avec  $K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}}$  le facteur de correction recherché par lequel multiplier le rapport de pic hydrogène et oxygène mesuré en laboratoire pour le comparer au rapport obtenu avec l'instrument martien. Il en va de même pour le facteur de conversion sur la normalisation au pic de carbone à 248 nm. La fibre optique utilisée en laboratoire est une réplique de la fibre de vol donc le rapport des transmissions peut être pris égal à 1. De même, le hublot du boîtier thermique 'Remote Warm Electronic Box' (RWEB) est une fenêtre en verre de silice avec revêtement MgF2 ; la même optique a été choisie pour le hublot de l'enceinte climatique.

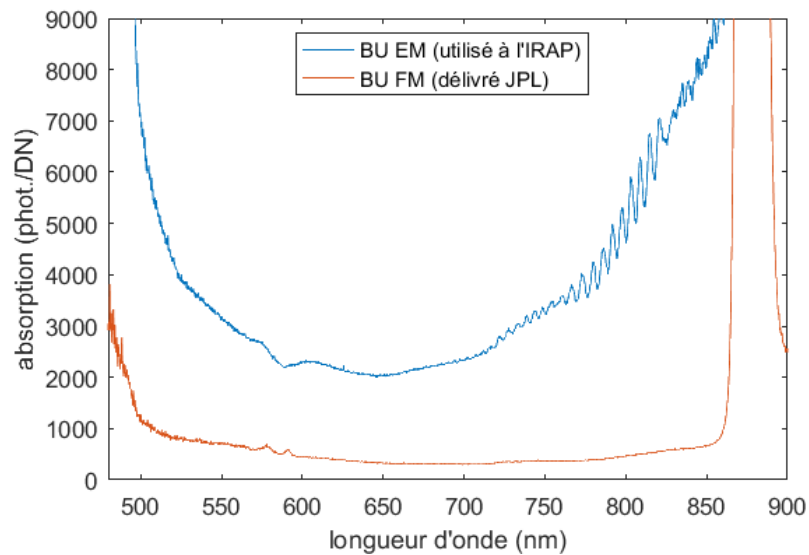


Figure 3-8 : Réponse instrumentale des spectromètres seuls, dans la fenêtre visible et infra-rouge, pour le modèle de vol (BU FM), et le modèle utilisé à l'IRAP (BU EM). Le modèle de vol est bien plus sensible dans ce domaine, et les variations spectrales sont différentes.

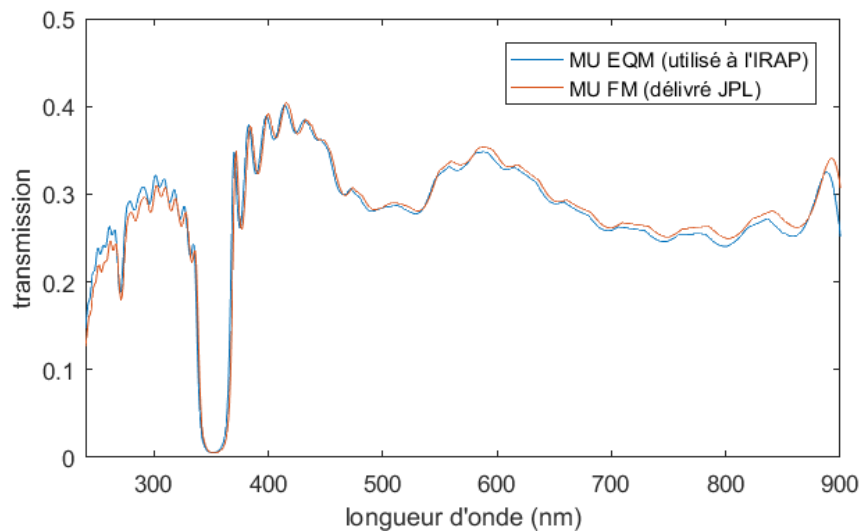


Figure 3-9 : Transmission des 'Mast Unit' (MU) pour le modèle de vol (FM) et pour la réplique utilisée en laboratoire (EQM). Les transmissions restent très similaires, la différence de réponse instrumentale est donc principalement due aux autres éléments de la chaîne optique

Alors que les réponses instrumentales  $IRF_{\lambda}^{BU FM}$ ,  $IRF_{\lambda}^{BU EM}$  et les facteurs de transmission,  $trans_{\lambda}^{MU FM}$ ,  $trans_{\lambda}^{MU EQM}$  ont été mesurés, les éléments optiques supplémentaires tels que le miroir de repli et la fenêtre de l'enceinte martienne n'ont pas été caractérisés en transmission au préalable. Ils introduisent le facteur de transmission  $trans_{\lambda}^{optiques}$  qu'il est nécessaire d'évaluer. Les caractéristiques optiques, d'après les références du constructeur, correspondent à un miroir de type 'protected aluminium Edmund Optics 1  $\mu m$ ', et une fenêtre en verre de silice avec revêtement MgF2 similaire à la RWEB. La figure 3-10 représente la transmission des optiques fournie par le constructeur. Etant donnée les changements de transmission observés avec le déménagement, la réponse instrumentale de ces éléments a été évaluée indépendamment.

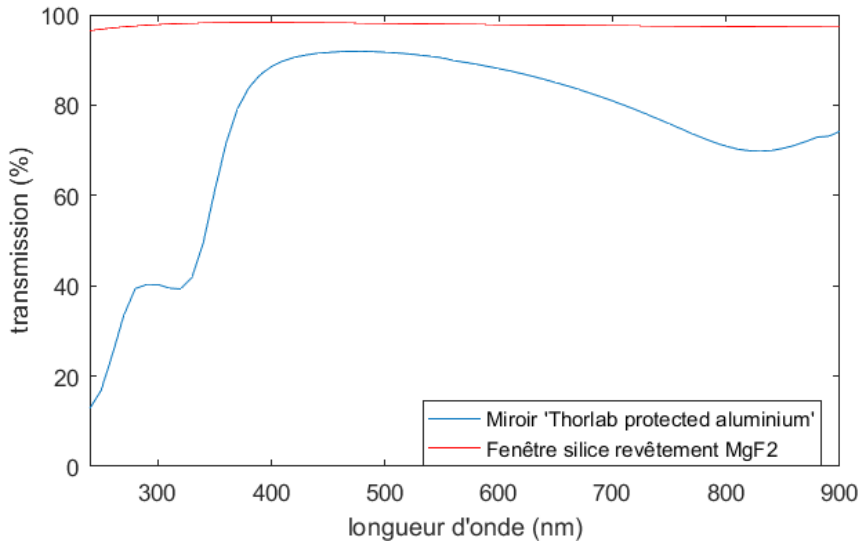


Figure 3-10 : Transmissions constructeur pour le miroir et la fenêtre de l'enceinte martienne.

Une méthode consiste à utiliser un plasma généré par l'instrument comme lumière de référence. La transmission d'une optique peut être évaluée par l'observation d'un plasma, en comparant le résultat avec et sans l'optique concernée. L'énergie laser reçue sera différente pour les deux observations, cela dû à l'absorption de l'optique à la longueur d'onde du laser incident. Cependant, seul un rapport de transmission est nécessaire à notre étude, en effet nous cherchons à évaluer in fine :  $trans_{\lambda}^{optiques} / trans_{656}^{optiques}$  pour  $\lambda$  à 778 nm et 248 nm. Cette méthode repose donc sur l'hypothèse que le plasma observé sera moins intense mais que ses caractéristiques spectrales ne changeront pas :

$$I_{\lambda} \text{ (phot.) sans optique} \approx k \times I_{\lambda} \text{ (phot.) avec optique}$$

où  $I_{\lambda} \text{ (phot.)}$  est l'intensité du plasma (en nombre de photons par nm) émise à la longueur d'onde  $\lambda$  et  $k$  le rapport d'intensité du plasma indépendant de la longueur d'onde (hypothèse). La relation de réponse instrumentale avec  $I_{\lambda} \text{ (DN)}$  le signal correspondant mesuré par l'instrument s'exprime :

$$I_{\lambda} \text{ (DN) sans optique} \times IRF_{\lambda}^{BU EM} / trans_{\lambda}^{MU EQM} / trans_{\lambda}^{fibre} \approx k \times I_{\lambda} \text{ (DN) avec optique} \times IRF_{\lambda}^{BU EM} / trans_{\lambda}^{MU EQM} / trans_{\lambda}^{fibre} / trans_{\lambda}^{optiques}$$

$$\Leftrightarrow \frac{I_{\lambda} \text{ (DN) sans optique}}{I_{656 \text{ nm}} \text{ (DN) sans optique}} \approx \frac{I_{\lambda} \text{ (DN) avec optique}}{I_{656 \text{ nm}} \text{ (DN) avec optique}} \times \frac{\text{trans}_{656 \text{ nm}}^{\text{optiques}}}{\text{trans}_{\lambda}^{\text{optiques}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\text{trans}_{\lambda}^{\text{optiques}}}{\text{trans}_{656 \text{ nm}}^{\text{optiques}}} \approx \frac{\frac{I_{\lambda} \text{ (DN) avec optique}}{I_{656 \text{ nm}} \text{ (DN) avec optique}}}{\frac{I_{\lambda} \text{ (DN) sans optique}}{I_{656 \text{ nm}} \text{ (DN) sans optique}}}$$

Afin d'obtenir le signal avec et sans optique, miroir et fenêtre de la chambre à vide, des mesures ont été faites sous air sur une plaque d'aluminium. Les essais sont effectués dans trois configurations : dans la chambre à vide (sous air) et avec le miroir, hors chambre à vide et avec le miroir et hors chambre à vide et sans miroir tout en maintenant une distance fixe de 3 mètres. D'autre part la qualité de la focalisation influence également les caractéristiques spectrales du plasma observé. Une série de mesures est effectuée sur la plaque d'aluminium à 1.5 mètres en variant la focalisation jusqu'à 12 cm au-delà du point optimal. La figure 3-11 montre les spectres obtenus normalisés au spectre le plus intense, le 'meilleur' spectre. Cette figure montre que des spectres obtenus à des focalisations différentes n'ont pas les mêmes caractéristiques spectrales. Les variations semblent liées aux pics d'émission comme au continuum. C'est-à-dire que dans l'hypothèse présentée ci-dessus, le coefficient  $k$  peut devenir significativement dépendant de la longueur d'onde si la focalisation est différente entre deux observations. Afin de limiter cet effet, pour chacune des configurations testées, une série de mesures en variant la focalisation a été effectuée. Seul le meilleur spectre de chaque série a été retenu pour le calcul de transmission. Sur la figure 3-12, le rapport obtenu représente directement le coefficient de transmission relative (normalisé à 1 à 656 nm) lié aux optiques. Les courbes montrent une relativement bonne correspondance avec la transmission donnée par le constructeur (*cf.* figure 3-10) dans le domaine du visible et proche infrarouge. En outre, la continuité n'est pas significativement altérée par les pics d'émission, dont les rapports auraient changé si les plasmas étaient différents. Cela suggère que l'hypothèse retenue est valable dans le cas de cette observation. En revanche, dans le domaine de l'ultra-violet, les rapports de spectres sont plus bruités car le signal y est nettement plus faible, et correspondent nettement moins aux données constructeur.

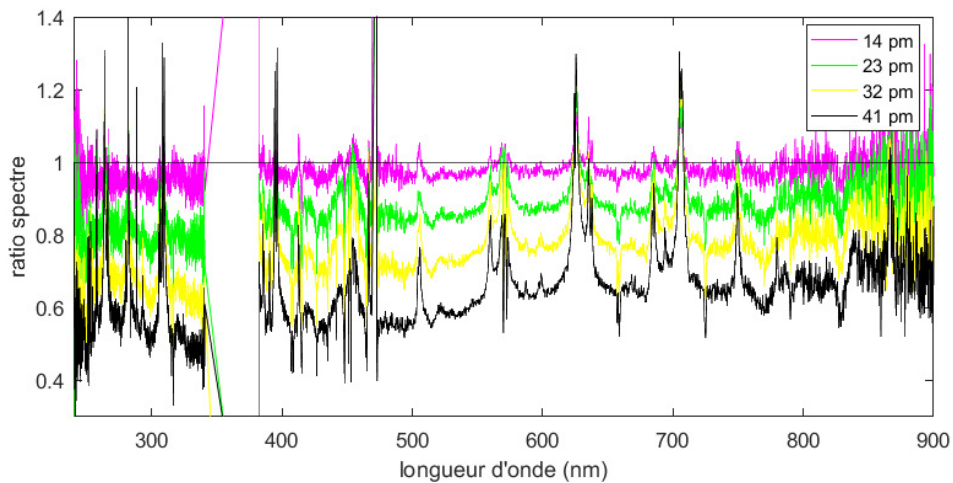


Figure 3-11: Rapports de spectres obtenus sur plaque aluminium, sous air, en variant la focalisation. Les écarts à la focalisation optimale sont donnés en pas moteur (pm), 41 pm  $\approx$  9.8 mm d'écart à 1,5 m de distance.



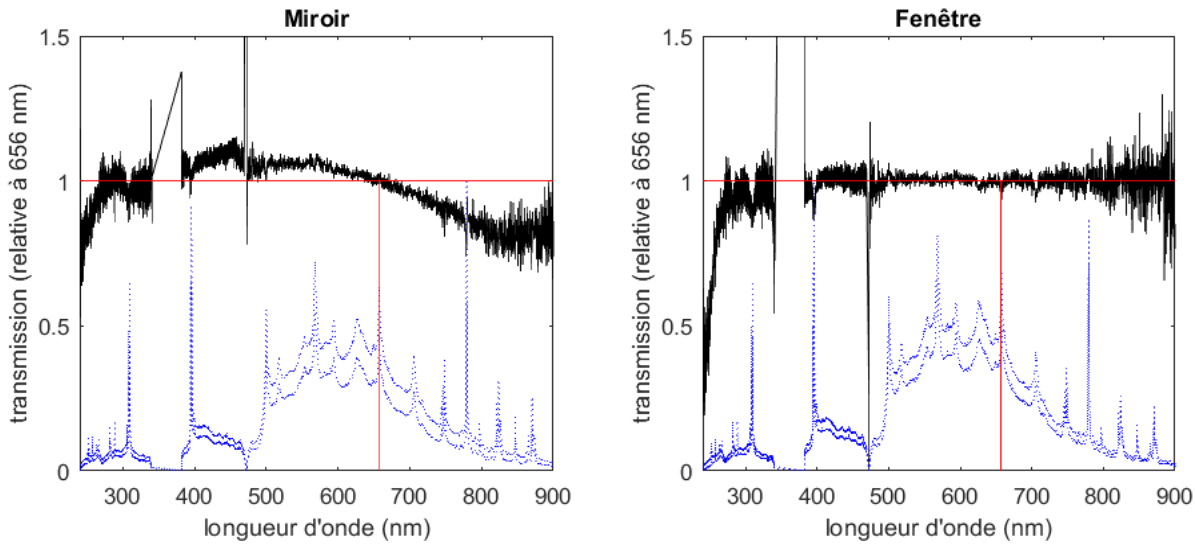


Figure 3-12 : Rapports de spectres (noir) obtenus sur plaque aluminium sous air, permettant l'évaluation de la transmission relative. Les spectres utilisés obtenus dans les trois configurations différentes sont représentés en pointillés bleus. Les marques rouges permettent de localiser la zone de référence à 656 nm.

### 3-2.2. Mesure de la réponse instrumentale relative avec lampes

Afin d'obtenir une mesure indépendante de la réponse instrumentale, qui permettrait de valider les valeurs fournies par le LANL et de caractériser la réponse des optiques supplémentaires, des essais avec lampes ont été conduits. Une lampe à arc au xénon puis au mercure ont été utilisées pour effectuer de premiers essais. Cependant, le signal de la lampe au xénon s'est avéré trop faible dans l'ultra-violet alors que le spectromètre est saturé dans le visible et le proche infrarouge, et la lampe au mercure présentait des instabilités de flux trop importantes.

Des essais supplémentaires ont été effectués en utilisant une lampe de type 'Laser Driven Light Source' (LDLS) prêtée par le département optique du CNES. Le signal spectral de la lampe utilisée (référence EQ99XFC) couvre bien les domaines spectraux de l'instrument, et la puissance spectrale de référence est fournie par le constructeur (figure 3-13). La puissance lumineuse reçue par cette lampe placée à 1.5m (~1 mW en entrée de l'EQM) ne pose pas de risque pour les détecteurs.

La sortie de la lampe LDLS est une fibre optique, placée devant l'instrument à une distance fixée à 1.5 mètres. L'EQM est défocalisé quelques centimètres en amont de la position de la lampe, afin d'éviter la saturation des spectromètres et faciliter la prise de lumière. Le spectre de référence divisé par le spectre obtenu lors des mesures, permet d'évaluer la transmission bout-à-bout de l'instrument (figure 3-14).

Il n'est pas possible d'obtenir une réponse instrumentale absolue (en photon par coups) car le flux de photons en sortie de la lampe et injecté dans l'instrument n'est pas évalué ni mesuré ici. En revanche la réponse instrumentale 'relative' (*i.e.* réponse d'une région spectrale relativement à une autre) peut être estimée grâce à un spectre de référence. Plusieurs expositions ont été effectuées dans la même configuration afin de contrôler la reproductibilité des mesures. Un problème se révèle sur cet aspect : selon l'orientation ou la position de la fibre optique dans le champ de l'instrument, le résultat spectral varie sensiblement

comme illustré figure 3-15. Cela signifie que la fibre optique ne produit pas un signal homogène en sortie, des modes spectraux probablement générés en amont, par la fibre optique ou dans la lampe modifient le signal spectral en fonction de l'angle de vue.

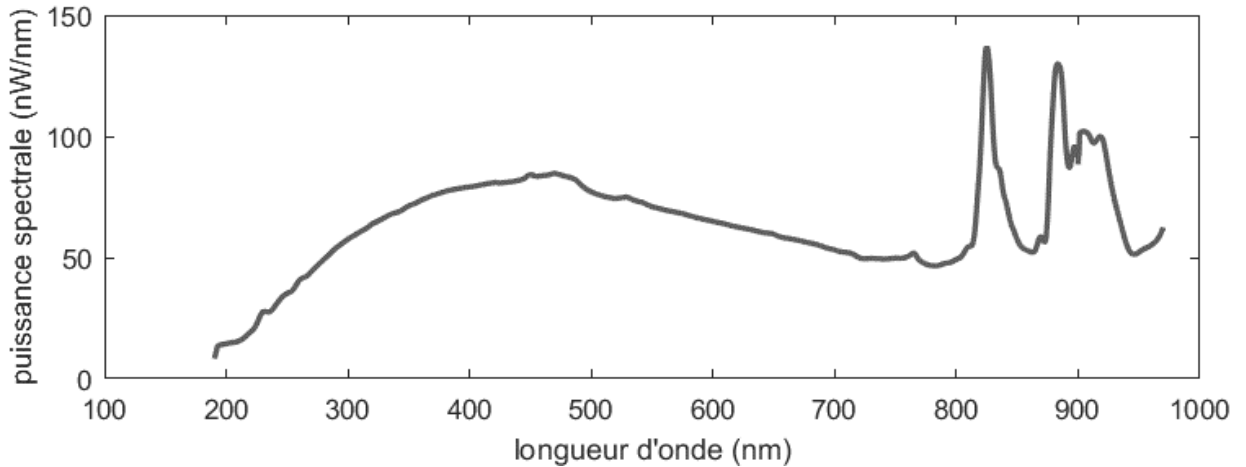


Figure 3-13 : Puissance spectrale de la lampe LDLS EQ99XFC. Données fabricant.

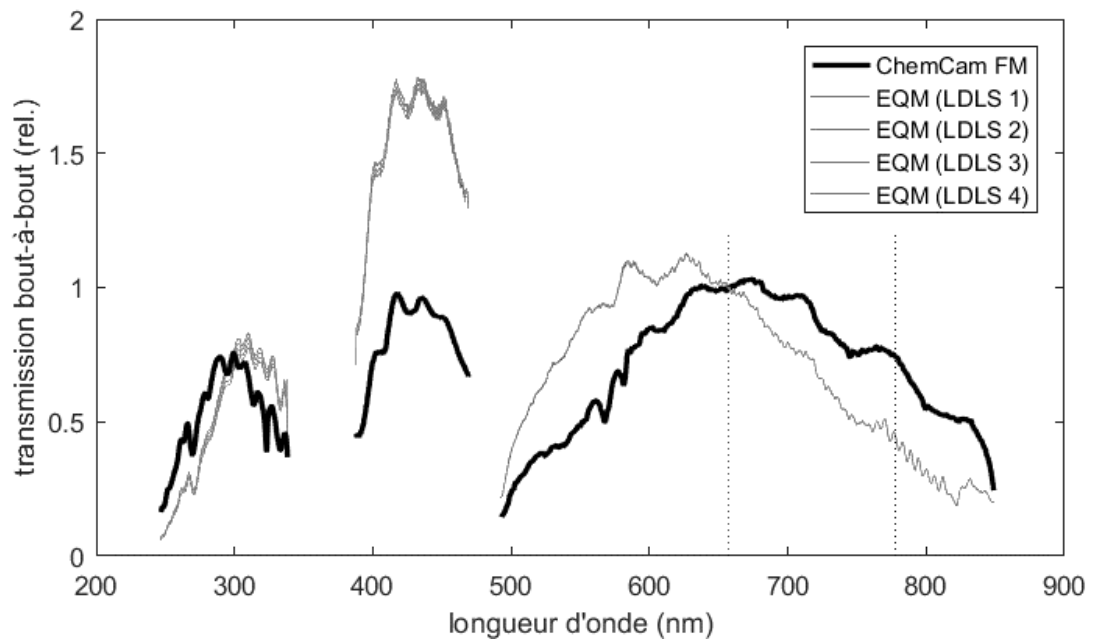


Figure 3-14 : Transmission bout-à-bout de l'instrument ChemCam en laboratoire évalué par éclairage de la lampe LDLS, comparée à la transmission mesurée en coups par photons (DN/phot.) de l'instrument de vol [Wiens et al., 2012]. Les données sont sans unités car normalisées à 1 à 656.6 nm, la position de l'oxygène à 778 nm est aussi indiquée (pointillées noirs). Noter que le résultat change graduellement avec les 4 expositions de la lampe LDLS.

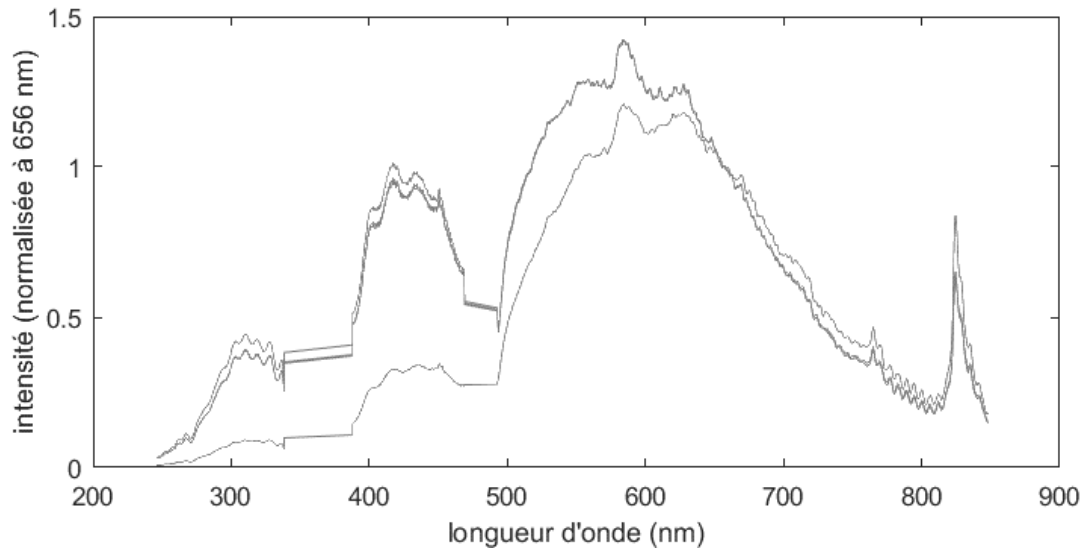


Figure 3-15 : Spectres mesurés par l'EQM après expositions par la lampe LDLS, normalisés à 656 nm. Pour les différentes positions de la lampe devant l'instrument, déplacée de quelques dixièmes de millimètres devant l'instrument, le signal reçu reste élevé mais le résultat spectral est significativement différent à grande échelle, entre l'ultraviolet et l'infrarouge.

En conséquence de cette variabilité en sortie de la fibre, il est impossible d'utiliser le signal pour estimer la réponse instrumentale sur l'ensemble du spectre, même relative. Les essais pour caractériser la transmission des optiques sont également compromis car le signal n'est pas répétable entre deux observations. La variabilité est néanmoins assez faible dans le proche infrarouge, et point positif, les données obtenues pour la réponse à 778 nm (relative à 656 nm) correspondent aux estimations (section 3-2.1). Pour la réponse relative avec l'UV le résultat est cependant nettement compromis par la variabilité spectrale.

Afin d'effectuer les mesures avec la lampe dans les conditions adéquates, un diffuseur, tel qu'une sphère intégrante, serait nécessaire pour obtenir un signal homogène dans la direction d'observation. Ce matériel permettrait de mesurer la transmission des optiques car le signal spectral de la lampe avec diffuseur serait répétable d'une mesure à l'autre. De plus, afin d'estimer la réponse instrumentale bout-à-bout, un spectre de référence de la lampe équipée du diffuseur devrait être obtenu indépendamment car la puissance spectrale du constructeur correspond seulement à la lampe utilisée avec la fibre optique fournie. Dans le temps et les ressources de la présente étude ces mesures supplémentaires, nécessitant le diffuseur et un banc de spectrométrie calibré indépendant, n'ont pas pu être effectuées.

Les mesures avec la lampe LDLS permettent cependant de contrôler la forme générale de la réponse instrumentale. Notamment, les figures d'interférences dans l'infrarouge à partir de  $\sim 750$  nm (figure 3-8) et uniquement présentes sur le BU EM utilisé en laboratoire (figure 3-16). Ces figures sont dues à des réflexions à l'intérieur du démultiplexeur du BU et ont été corrigées sur le modèle de vol. Ces variations peuvent rendre difficile l'évaluation de l'aire des pics de faible intensité dans cette région spectrale, car la périodicité des variations est similaire à la largeur des pics d'émission.

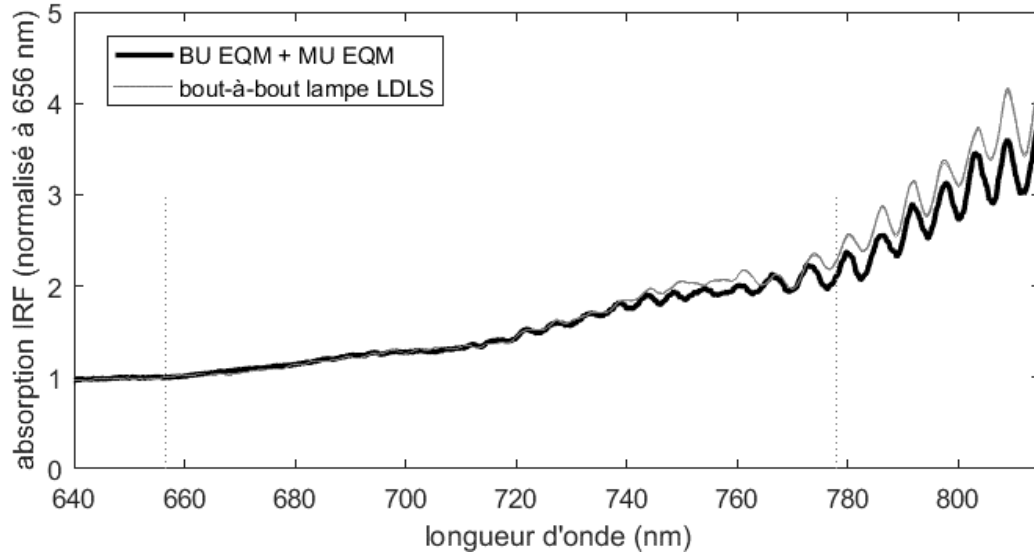


Figure 3-16 : Comparaison des résultats de réponse instrumentale (en absorption, relative à 656 nm) obtenus entre les expositions avec la lampe LDLS et celle mesurée par le LANL pour le BU EM tenant compte de la transmission du MU EQM. Les positions à 656 nm et 778 nm sont indiquées par les pointillés rouges.

### 3-2.3. Réponse instrumentale évaluée par les pics d'émission

Une approche différente et indépendante permet d'obtenir le facteur de correction. Elle repose sur la comparaison des pics d'émission LIBS obtenus par les deux instruments. Dans le cas d'un plasma en équilibre thermodynamique local (LTE) (voir section 2-1.1), l'intensité d'un pic d'émission de l'espèce  $s$  correspond à la probabilité de la transition associée  $A_{ij}$  (de l'état  $i$  vers  $j$ ) que multiplie la densité de l'élément excité  $n^s$  donnée par la distribution de Boltzmann:

$$I_{ij}^s = \frac{A_{ij} g_i}{U^s(T)} n^s e^{-E_i/kT}$$

où  $g_i$  et  $E_i$  sont respectivement le poids statistique et l'énergie du niveau d'excitation  $i$ ,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $U^s(T)$  la fonction de partition interne liée à l'espèce  $s$ . Ainsi pour une même espèce  $s$ , c'est-à-dire un même élément et un même niveau d'ionisation, le rapport d'intensité de deux pics d'émission correspondant respectivement aux transitions  $i$  vers  $j$  et  $l$  vers  $m$ , s'exprime :

$$\frac{I_{ij}^s}{I_{lm}^s} = \frac{A_{ij} g_i}{A_{lm} g_l} e^{-(E_i - E_l)/kT}$$

Donc plus la différence entre les deux niveaux d'énergie d'excitation hauts  $E_i$  et  $E_l$  est faible, plus le rapport d'intensité des pics est indépendant de la température du plasma. Or, l'irradiance du laser et le couplage avec la cible sont des facteurs importants contrôlant la température du plasma. Cela signifie que pour deux pics dont le niveau d'énergie haute est suffisamment proche, l'intensité des deux pics reste proportionnelle pour des paramètres laser variables.

A noter que la différence d'énergie d'excitation haute entre les deux pics n'influe pas sur leur position spectrale, puisque celle-ci est définie par la transition liée au pic d'après la relation de Planck-Einstein :  $\lambda_{ij} = hc/(E_i - E_j)$  où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la célérité de la lumière. Il est donc possible de trouver deux pics d'émission éloignés spectralement, ayant cependant un rapport d'intensité globalement indépendant de la température plasma. Ainsi, même si les paramètres laser de deux instruments LIBS sont différents, il existe des ensembles de pics d'émission dont les rapports d'intensité sont indépendants de la température. Par conséquent, si une différence est observée dans le rapport de ces pics entre deux instruments, cette différence provient d'une différence de réponse instrumentale. C'est un moyen d'évaluer le rapport des réponses instrumentales bout-à-bout, ce qui est précisément le besoin de cette étude.

Les cibles de calibration, notamment la plaque de titane, permettent d'obtenir de nombreux pics d'émission d'éléments clairement identifiés et de reproduire ces mesures avec la réplique en laboratoire. L'aire des pics a été mesurée sur chacun des spectres, puis les rapports d'émission calculés afin d'estimer la réponse instrumentale. Les pics d'émission sont sélectionnés sur les spectres selon deux critères : l'identification de l'élément choisi en comparant à une base de données (NIST), et la qualité du pic. Par soucis de simplicité, les pics d'émission ne sont pas ajustés automatiquement par un modèle de forme de pic, mais l'aire est estimée en calculant la somme des canaux du spectre entre deux bornes définissant le pic, puis en soustrayant un continuum linéaire (voir figure 3-17). Donc la qualité du pic reflète la possibilité de définir avec justesse un continuum linéaire de part et d'autre, autrement dit lorsqu'il ne chevauche pas un autre pic. Certains doublets, triplets ou ensembles de pics sont cependant sélectionnés également (l'aire globale uniquement est évaluée) lorsqu'ils appartiennent au même élément (voir figure 3-18).

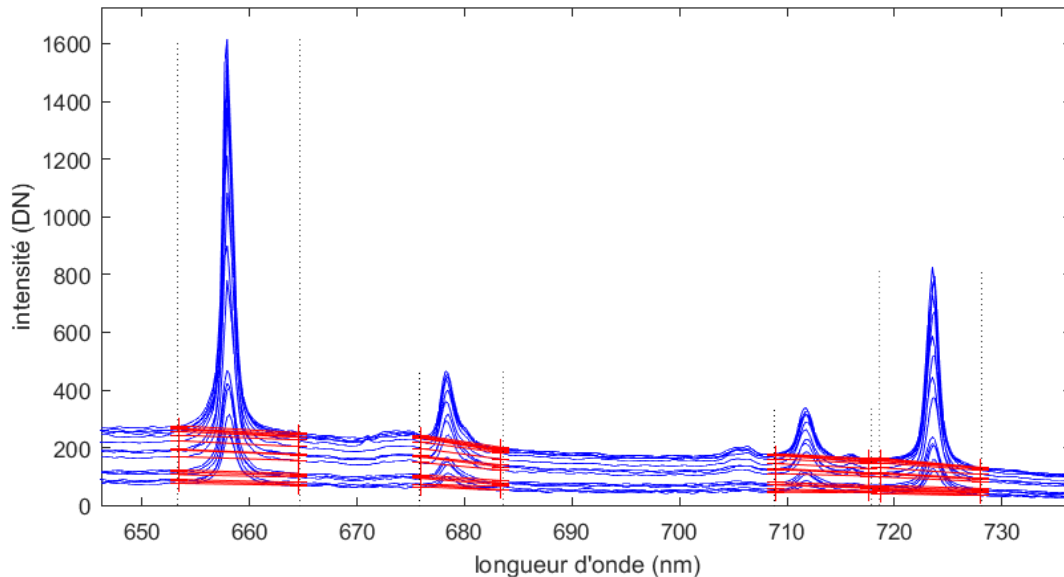


Figure 3-17 : Extrait de spectres bruts obtenus (bleu) en laboratoire sur cible de graphite en variant la focalisation laser. Quatre pics de carbone (C II) sont visibles à ~658.0 nm (doublet), 678.6 nm, 711.8 nm et ~723.8 nm (doublet). L'aire est évaluée entre chaque borne (pointillés noirs), avec soustraction de l'aire du segment permettant d'approcher le continuum (rouge).

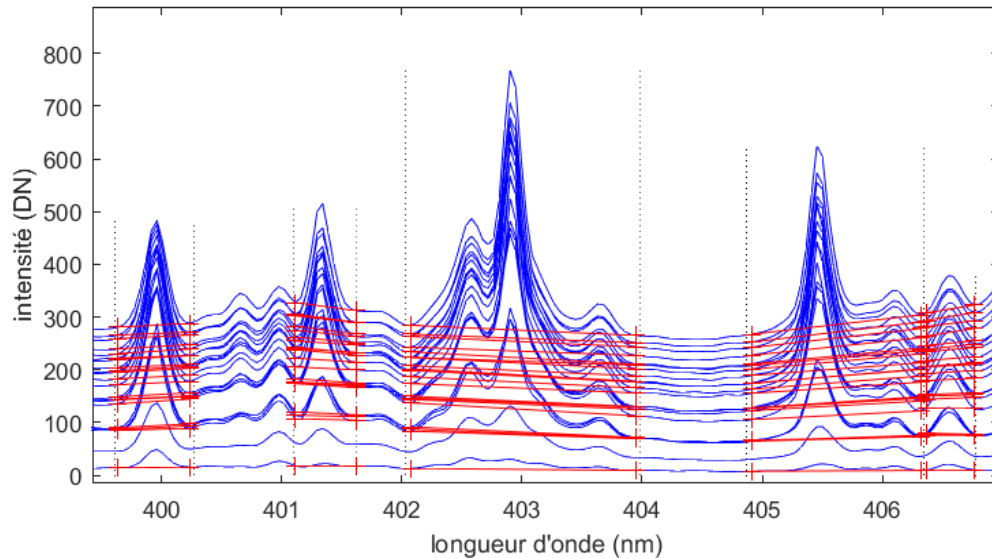


Figure 3-18 : Extrait de spectres bruts obtenus (bleu) sur cible de titane en laboratoire en variant la focalisation laser. De façon similaire à la figure 3-17, cette figure montre les aires des pics extraites. Ce graphique illustre le cas où certaines aires calculées correspondent à des regroupements de pics, ici exclusivement des pics de titane.

Pour trois cibles de calibration, la plaque de titane, la cible de graphite et la picrite, des mesures sont effectuées en laboratoire en variant la focalisation, de façon à faire varier l'irradiance. Sur Mars des mesures similaires ont été effectuées, mais les données sur cibles de calibration ont été obtenues avec une incertitude sur la focalisation et présentent donc une certaine variabilité due à ce facteur. Les aires des pics d'émission sont calculées sur ces spectres obtenus sur Mars et en laboratoire. La matrice représentant les coefficients de corrélation paire par paire (figure 3-19) permet d'isoler les aires de pics corrélés entre eux. Un seuil sur le coefficient de corrélation permet d'isoler les pics suffisamment corrélés (dont le facteur de corrélation est supérieur à un seuil choisi). L'ensemble des pics considérés doit en effet être limité à ceux qui sont corrélés entre eux –d'un facteur supérieur au seuil– à la fois en laboratoire et sur Mars. Ensuite un pic d'émission de référence est choisi pour son intensité et sa proximité à la zone spectrale d'intérêt (c'est-à-dire de l'hydrogène à 656 nm). La matrice indique directement l'ensemble des pics corrélés au pic de référence.

Une régression linéaire permet d'évaluer précisément le rapport entre les pics deux à deux pour l'ensemble des données obtenues. Les paramètres laser ayant varié, les aires obtenues correspondent à d'importantes variations d'intensités, permettant d'effectuer une régression linéaire (figure 3-20). Cette opération permet de vérifier la bonne corrélation des pics d'émission, car le résultat est contrôlé visuellement pour chaque pic.

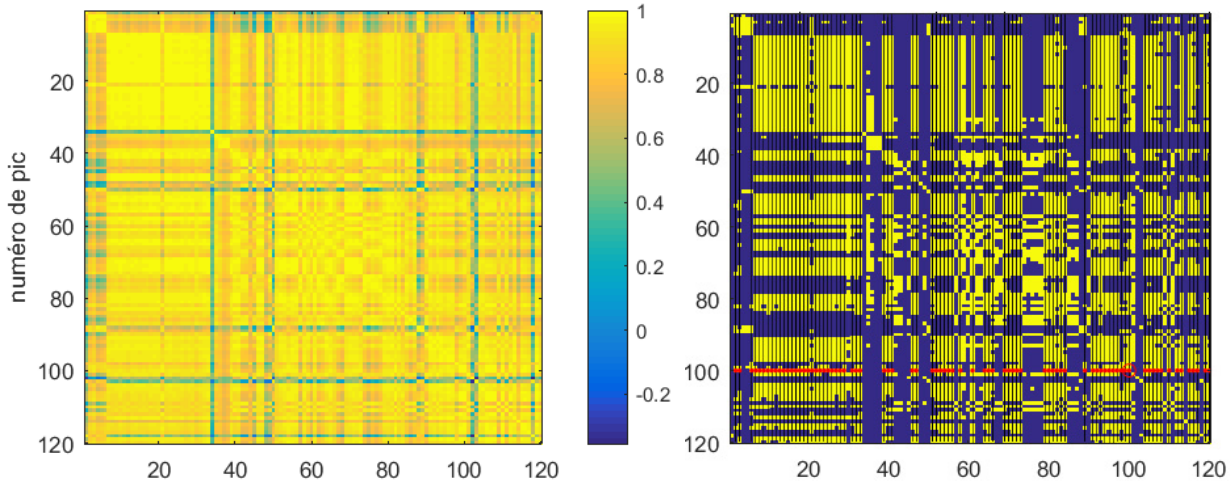


Figure 3-19 : Matrice de corrélation paire par paire de l'ensemble des aires de pics pour les spectres de la plaque de titane obtenus sur Mars (à gauche). Matrice après application d'un seuil de corrélation à 0.9 (bleu = 0, jaune = 1). Pour exemple, les pics corrélés au pic numéro 100 (cercle rouge) par un coefficient supérieur à 0.9, sont surlignés en rouge horizontalement.

Un critère est ajouté afin d'éviter les résultats de régression dépassant une certaine ordonnée à l'origine. Une importante valeur d'ordonnée à l'origine peut signifier que l'aire des pics est mal évaluée ou que les pics ne sont pas corrélés linéairement. La loi de Saha décrit la distribution d'un élément dans un plasma pour ses différents états d'ionisation. D'après cette loi, le rapport des populations ionisées pour un plasma en équilibre (LTE) s'exprime :

$$n_e \frac{n^{II}}{n^I} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{2U^{II}(T)}{U^I(T)} e^{-E_{ion}/kT}$$

où  $n_e$  est la densité d'électrons dans le plasma,  $n^I$  et  $n^{II}$  sont les densités de l'élément respectivement neutre et de première ionisation,  $E_{ion}$  est l'énergie d'ionisation associée et  $m_e$  la masse de l'électron. Cette relation implique que même en conditions d'équilibre, les rapports de pics d'émission de deux espèces différentes (différenciées par leur niveau d'ionisation) sont explicitement dépendants de la température du plasma. C'est ce qui est observé par exemple pour les pics du carbone entre le pic neutre (C I) à 248 nm, et le pic de carbone ionisé (C II) à 658 nm (figure 3-20). L'intensité des deux pics d'émission n'étant pas liée linéairement, il n'est pas trivial d'en déduire le rapport de réponse instrumentale.

Une fois ces critères passés, le rapport des pentes de régression obtenues par les deux instruments correspond au rapport de réponse instrumentale entre les deux régions spectrales considérées. On peut ainsi reconstituer deux à deux (par paire de raies corrélées) le rapport des réponses instrumentales.

Cette méthode appliquée aux données laboratoire semble produire de bons résultats. Des mesures sur la plaque de titane en variant la focalisation ont été effectuées avant et après le déménagement. La figure 3-21 représente les résultats obtenus par la méthode des rapports de pentes à partir de ces données. On observe une dispersion assez faible et les rapports de réponse instrumentale obtenus confirment la perte dans l'ultra-violet après le déménagement (figure 3-7).

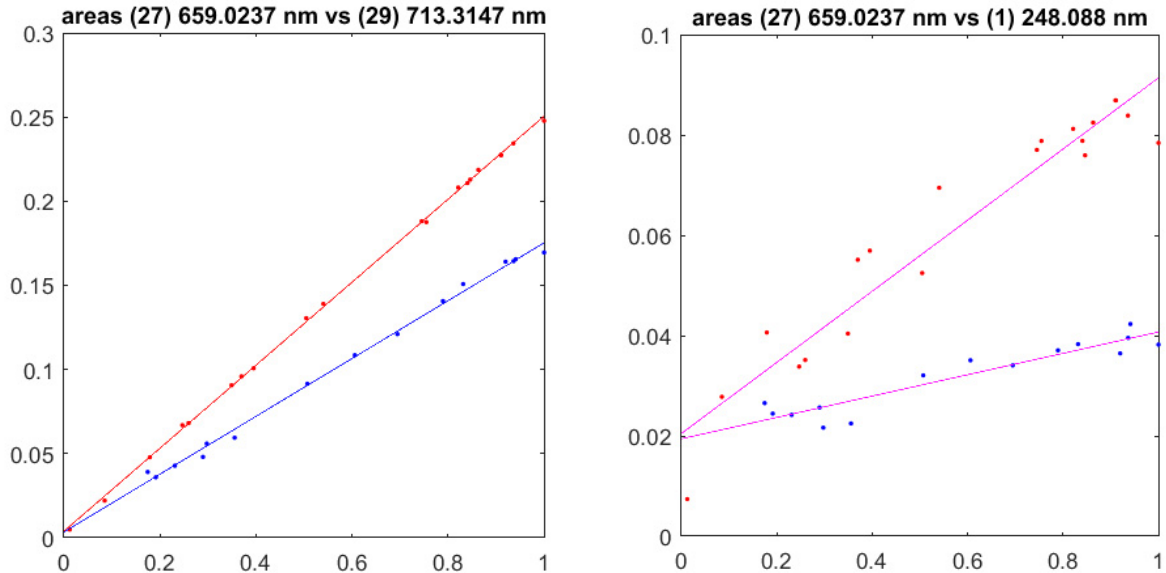


Figure 3-20 : Intensité du pic C II à ~658 nm (*cf.* figure 3-18) en fonction du pic C II à 713 nm (à gauche) et du pic C I à 248 nm. Les axes représentent l'intensité des pics normalisée au maximum du pic C II à ~658 nm, pour les données martiennes (en rouge), et les données obtenues en laboratoire (en bleu). La régression linéaire entre deux pics C II montre une très bonne corrélation sur des données obtenues en variant les paramètres lasers ; en revanche (comme cela est attendu d'après la loi de Saha), il n'y a pas de relation linéaire entre les pics d'émission C I et C II. Dans ce cas, les régressions linéaires peu valables sont indiquées en magenta.

Après application de cette méthode à la comparaison des données martiennes et laboratoire, les trois cibles de calibration donnent des résultats cohérents entre elles (figure 3-22). La cible de titane permet de couvrir l'ensemble des spectromètres, mais seulement très peu les deux zones d'intérêt : aucun pic du titane ne se situe au niveau du carbone neutre à 248 nm, et seulement quelques pics de titane faibles peuvent être identifiés autour du pic de l'oxygène à 778 nm. Les spectres obtenus sur la picrite comportent des pics de fer dans l'ultra-violet, dont quelques faibles pics proches du carbone à 248 nm. Mais seulement peu de pics de fer se situent dans le visible proche infrarouge. La dispersion observée sur ces ratios est cependant bien supérieure aux résultats sur les rapports des données intra-laboratoire (avant/après déménagement), vraisemblablement pour plusieurs raisons :

- Les pics d'émission proches des zones spectrales utiles (proche de 248 nm et 778 nm) sont de faible intensité, ceci a pour effet d'augmenter l'incertitude sur les aires mesurées et donc sur les pentes estimées par régression.
- Les oscillations de la réponse instrumentale du BU EM observés sur la réponse instrumentale fournie par le LANL à partir de 750 nm jusque 900 nm, induisent des oscillations dans l'intensité des pics mais aussi dans la forme du continuum. Le calcul de l'aire des pics n'est plus trivial car l'approximation d'un continuum linéaire sous les pics n'est plus valable. Ceci peut expliquer en partie la dispersion des résultats obtenus dans cette zone spectrale.
- Les deux spectromètres n'ont pas la même résolution spectrale. Dans certaines régions les pics d'émission en laboratoire sont plus élargis. Certains pics interfèrent en laboratoire et ce qui peut systématiquement fausser l'évaluation des aires de pics.



- Il n'est pas exclu que des différences de composition ou des hétérogénéités dans le cas de la picrite peuvent induire des différences de rapports de pics, non liées à la réponse instrumentale.

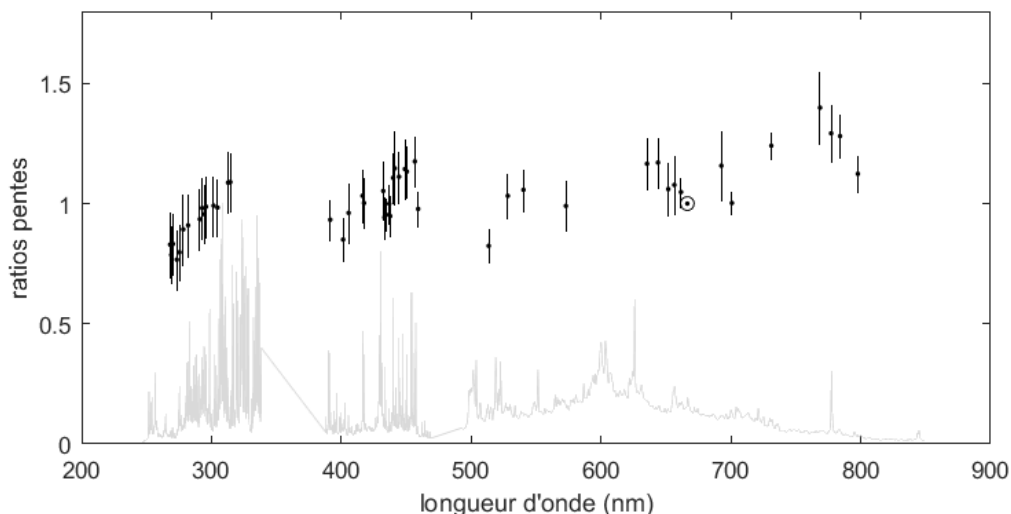


Figure 3-21 : Rapports (ou ratios) des pentes de régression pour les pics de la cible de titane, pentes au laboratoire après le déménagement divisées par les pentes obtenues avant.

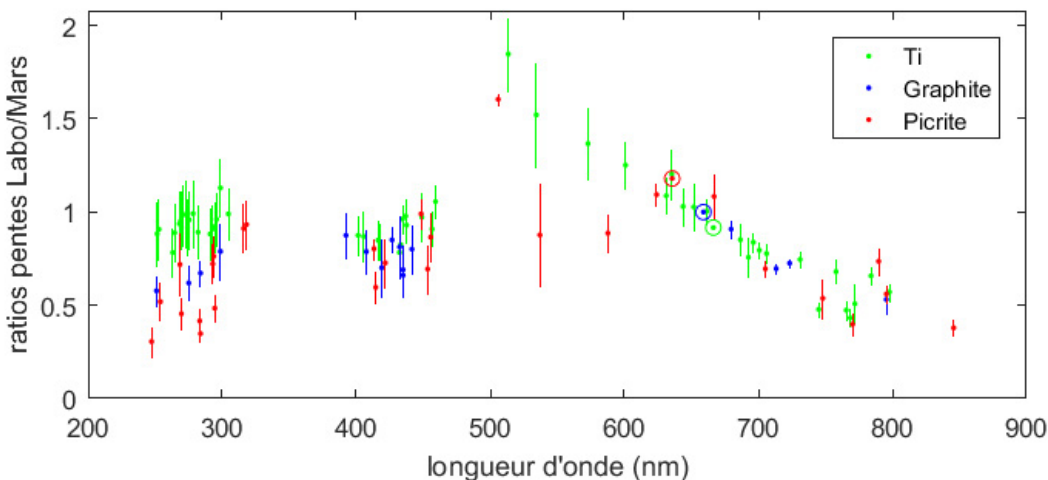


Figure 3-22 : Rapports (ou ratios) des pentes de régression pour les pics des cibles de calibration, pentes au laboratoire divisées par les pentes obtenues sur Mars. Les pics de référence sont entourés d'un cercle et positionnés de sorte que le rapport estimé soit normalisé à ~1 au niveau de 656 nm. Les barres d'erreur des rapports sont déduites de l'incertitude à 1-sigma sur les pentes de régression calculées.

Non seulement pour les cibles de calibration mais aussi pour toutes les cibles étudiées, le couplage avec l'atmosphère engendre des pics d'émission C à 248 nm et O à 778 nm. La figure 3-23 montre que les deux pics d'émission sont corrélés et évoluent linéairement lorsque les paramètres laser varient. En laboratoire, les mesures sont obtenues sur les différents sulfates de calcium (anhydrite, bassanite, gypse) en variant la

focalisation laser, mais aussi en variant la pression atmosphérique (voir section 3-3.2 page 121). Les données de ces deux tests montrent que les pics C et O restent corrélés sur la même pente. Sur les données martiennes, la distance varie, la focalisation également par incertitude sur le résultat de l'autofocus, ainsi que le couplage laser-cible. L'ensemble de ces paramètres engendre une variation du signal des pics couvrant un facteur  $\sim 10$ . Etant donnée l'absence ou la très faible présence de carbonates ou de matière organique dans le cratère Gale, ainsi que sur les échantillons testés en laboratoire, le pic du carbone est exclusivement dû à l'atmosphère. Le pic d'oxygène n'étant pas uniquement dû à l'atmosphère, son intensité varie aussi en fonction de la teneur en oxygène de la cible. Mais en limitant les données aux sulfates de calcium, à la fois obtenues sur Mars et en laboratoire, un tel biais peut être exclu. La figure 3-23 représente également l'ensemble des données martiennes qui ne s'écartent pas significativement de la pente obtenue.

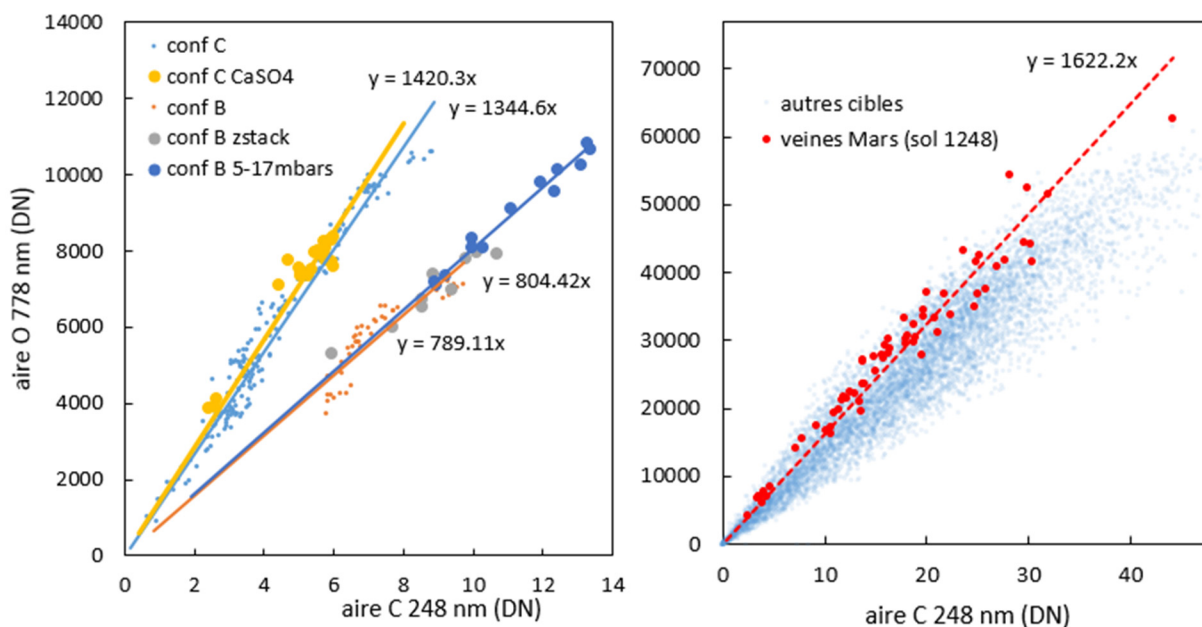


Figure 3-23 : Aire du pic de l'oxygène à  $\sim 778$  nm (triplet) en fonction du pic du carbone C I à 248 nm, pour les données obtenues en laboratoire (à gauche) avant le déménagement ('conf. B', courbes du haut), et après ('conf. C', courbes du bas), et sur les données martiennes (à droite). Les données du laboratoire regroupent l'ensemble des échantillons testés (bleu et orange), et un sous-échantillon constitué des sulfates de calcium (jaune et gris). Enfin, les tests en variant la pression (violet) montrent que la linéarité est bien conservée sur la plage de pression testée (5-17 mbars) malgré l'origine atmosphérique des pics d'émission. La diminution de la pente entre les configurations C et B montre bien qu'il y a eu une dégradation de la réponse instrumentale au cours du déménagement, et qu'elle peut être quantifiée en prenant le rapport des pentes.

L'ensemble de ces observations suggère donc que le rapport des deux pics est indépendant des paramètres laser (au moins pour un substrat fixé, ici les sulfates de calcium), ce qui s'exprime par :

$$\frac{O_{\text{phot.}}^{\text{Mars}}}{C_{\text{phot.}}^{\text{Mars}}} = \frac{O_{\text{phot.}}^{\text{labo}}}{C_{\text{phot.}}^{\text{labo}}}$$

où  $O_{\text{phot}}^X$  et  $C_{\text{phot}}^X$  sont les intensités en nombre de photons (phot.) des pics d'oxygène à 778 nm et de carbone à 248 nm, obtenues sur Mars pour  $X = \text{Mars}$  et en laboratoire pour  $X = \text{labo}$ . En supposant  $IRF_{\lambda}^X$  la réponse instrumentale bout-à-bout en photons par coups (phot./DN) pour chacun des instruments, le rapport devient :

$$\frac{IRF_{778}^{\text{Mars}}}{IRF_{248}^{\text{Mars}}} \times \frac{O_{\text{DN}}^{\text{Mars}}}{C_{\text{DN}}^{\text{Mars}}} = \frac{IRF_{778}^{\text{labo}}}{IRF_{248}^{\text{labo}}} \times \frac{O_{\text{DN}}^{\text{labo}}}{C_{\text{DN}}^{\text{labo}}}$$

D'après les corrélations linéaires observées entre les pics :  $O_{\text{DN}}^X = p^X \times C_{\text{DN}}^X$  où  $p^X$  est la pente obtenue par régression linéaire. D'autre part, d'après la relation (3-1), le facteur de correction recherché  $K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}}$  s'exprime :

$$K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}} = \frac{IRF_{778}^{\text{Mars}}}{IRF_{656}^{\text{Mars}}} / \frac{IRF_{778}^{\text{labo}}}{IRF_{656}^{\text{labo}}}$$

En introduisant la réponse instrumentale à 248 nm :

$$\begin{aligned} K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}} &= \left( \frac{IRF_{778}^{\text{Mars}}}{IRF_{248}^{\text{Mars}}} \times \frac{IRF_{248}^{\text{Mars}}}{IRF_{656}^{\text{Mars}}} \right) / \left( \frac{IRF_{778}^{\text{labo}}}{IRF_{248}^{\text{labo}}} \times \frac{IRF_{248}^{\text{labo}}}{IRF_{656}^{\text{labo}}} \right) \\ \Leftrightarrow K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}} &= K_{H/C}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}} \times \frac{IRF_{778}^{\text{Mars}}}{IRF_{248}^{\text{Mars}}} / \frac{IRF_{778}^{\text{labo}}}{IRF_{248}^{\text{labo}}} \\ \Leftrightarrow K_{H/C}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}} &= K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}} \times \frac{p^{\text{labo}}}{p^{\text{Mars}}} \end{aligned} \quad (3-2)$$

Cela signifie que le facteur de correction pour la normalisation au carbone peut-être obtenu à partir du facteur pour l'oxygène, grâce à la corrélation entre les deux pics de carbone et d'oxygène concernés (figure 3-23).

### 3-2.4. Conclusion sur la réponse instrumentale

Les différentes approches suivies pour évaluer la réponse instrumentale et leurs limitations ont été décrites dans les précédentes sections. Les réponses instrumentales mesurées permettent d'estimer le facteur de correction dans le proche infrarouge, notamment grâce à l'évaluation de la transmission des optiques supplémentaires (miroir et fenêtre). Cependant, dans le domaine de l'ultraviolet les mesures sont moins précises (car la dynamique de réponse instrumentale est grande et le signal est plus faible) et le changement de réponse instrumentale dû au déménagement est aussi une source d'incertitude importante. Il n'a pas été possible de déterminer avec certitude quel(s) élément(s) est(sont) responsable(s) de ce changement, mais une contamination du hublot de la chambre climatique liée à une fuite d'huile dans le système d'air comprimé du laboratoire en est la cause probable. Cela force à utiliser, pour l'ultraviolet, une mesure indépendante et non les mesures effectuées au préalable ni les données constructeur. Les rapports de pics d'émission sur les cibles de calibration fournissent une mesure indépendante et directe de la différence de réponse instrumentale actuelle bout-à-bout, mais ne couvrent pas idéalement les zones d'intérêt. Seule la corrélation observée entre les pics de carbone et d'oxygène atmosphériques permet de lier la réponse instrumentale de façon précise entre 778 nm et 248 nm.

En attendant la possibilité d'effectuer des mesures optiques plus rigoureuses en utilisant les lampes, une combinaison des approches décrites ci-dessus permet d'évaluer les facteurs de correction pour les normalisations au pic de carbone et d'oxygène. Le facteur de correction pour la normalisation à l'oxygène est estimé grâce aux réponses instrumentales mesurées (optiques supplémentaires comprises), et l'incertitude sur ce facteur sera évaluée en tenant compte de la précision de ces mesures, notamment sur les optiques supplémentaires. Le facteur de correction pour la normalisation au carbone est estimé à partir du facteur sur l'oxygène en utilisant le rapport des pics atmosphériques, tel que décrit en fin de section 3-2.3, équation (3-2). L'incertitude sur ce facteur de correction pour la normalisation au carbone sera donc évaluée à partir de l'incertitude sur les pentes de corrélation, et par propagation de l'incertitude sur le facteur de normalisation à l'oxygène. La figure 3-24 rassemble ces résultats et permet de vérifier la compatibilité avec les rapports de pics obtenus sur les cibles de calibration.

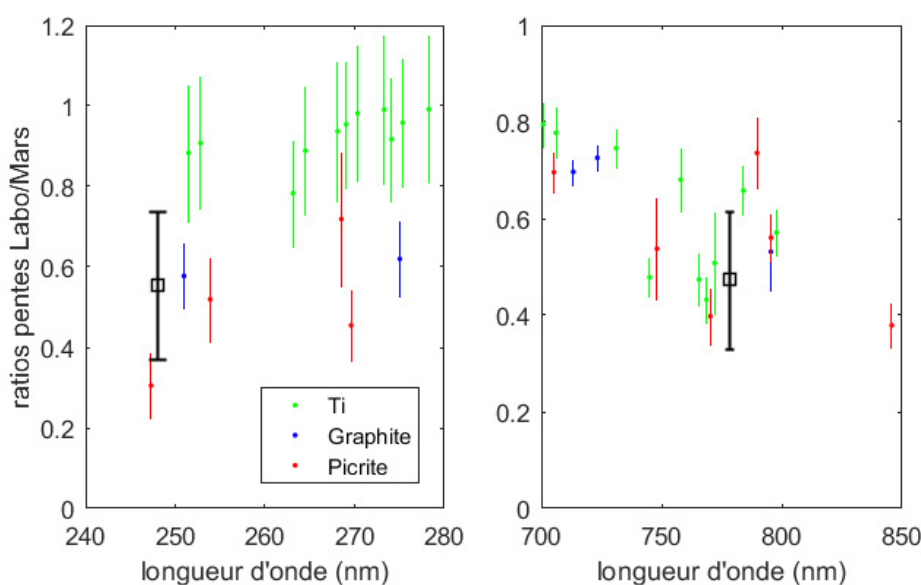


Figure 3-24 : Facteur de correction  $K_{H/O}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}}$  (carré noir à droite) obtenu à partir des réponses instrumentales mesurées (figures 3-8, 3-9 et 3-12). Facteur de correction  $K_{H/C}^{\text{labo} \rightarrow \text{Mars}}$  (carré noir à gauche) obtenu à partir du facteur de correction pour l'oxygène et les rapports de pentes représentés figure 3-23. Ce facteur est différent en fonction de la configuration en laboratoire. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la valeur vraie principalement attribuée à l'incertitude des mesures effectuées en laboratoire (figure 3-12). Les résultats des rapports de pics d'émission pour les cibles de calibration (Ti, graphite, picrite) sont également représentés avec leur incertitudes (figure 3-22).

La validation finale de ce rapport de réponse instrumentale et de la normalisation peut être notamment accordée au résultat du signal d'hydrogène obtenu sur la macusanite (figure 3-43). Voir section 3-8 en page 140 pour les tests de validation.

### 3-3. Besoin d'une normalisation robuste

Les sections précédentes montrent les différences (et incertitudes associées) entre les modèles utilisés (FM sur Mars, EQM en laboratoire) sur les principaux paramètres expérimentaux :

- L'irradiance du laser (section 3-1.2) n'est pas entièrement déterminée au laboratoire, elle dépend de la morphologie du faisceau laser, de même que l'énergie totale du faisceau, dont les caractéristiques comportent visiblement des différences entre le laboratoire et Mars. De plus, alors que les données sont obtenues à distance fixe en laboratoire, les données martiennes sont obtenues à diverses distances. Enfin, la focalisation du laser est une source d'incertitude, notamment sur Mars, où la qualité du focus n'est pas évaluée précisément et indépendamment de la méthode de focalisation.
- La pression atmosphérique est bien contrôlée en laboratoire, mais varie légèrement sur Mars. Une différence systématique peut biaiser l'intensité du signal de calibration. La pression et surtout la densité varient à la surface de Mars du fait des importantes variations diurnes de température, ce qui peut affecter le signal LIBS. Il convient donc de tester l'effet de ces paramètres sur le signal.
- Pour tous les autres paramètres expérimentaux fixés, les effets de matrice 'physique' et 'chimique' sur le signal LIBS observés au chapitre 2, propres à la cible, montrent déjà la nécessité d'une normalisation robuste du signal (section 2-6).
- Les effets sur le profil tir-à-tir, liés aux perturbations de l'ablation laser sur la cible. Ils sont visiblement dus à l'apparition d'un cratère, ou cavité LIBS, et à de possibles changements de propriétés des matériaux sous l'effet des tirs laser.

La nécessité d'une normalisation du signal provient du fait que ces paramètres ne peuvent être mesurés précisément, ou que les effets de ces paramètres sur le signal ne sont pas assez bien connus ou prédictibles pour être corrigés. Le succès d'une normalisation, même si elle peut éventuellement être justifiée sur des bases théoriques, doit être démontré expérimentalement du fait de la nature encore peu connue ou non-prédictible des effets de chaque paramètre. Une normalisation est donc empirique par essence. Les critères de succès peuvent être définis ainsi :

- Pour l'élément à quantifier, ici l'hydrogène, la normalisation utilisée doit fournir un signal constant pour une teneur homogène de cet élément dans l'échantillon. Le signal normalisé obtenu sur un tel échantillon doit être robuste à la variation des paramètres sur un domaine recouvrant les conditions expérimentales des deux instruments (FM et EQM).
- La normalisation doit assurer la reproductibilité des résultats entre les deux instruments ; ce critère fait en particulier intervenir les différences de réponse instrumentale, qui doivent être corrigées (voir section 3-2).

Ces deux critères se recouvrent partiellement. En effet, dans le cadre d'une comparaison entre les versions FM et EQM d'un même instrument, qui sont malgré tout relativement similaires, le problème de reproductibilité fait essentiellement intervenir, outre la différence de réponse instrumentale déjà traitée en section 3-2, la différence d'irradiance. Or, ce paramètre doit déjà être testé pour valider le premier critère. Le critère de robustesse aux variations de paramètres implique d'effectuer des analyses sur une cible homogène. En laboratoire, les échantillons utilisés pour la calibration, comme les pastilles de sulfate de calcium, sont homogènes ; cependant, il n'est pas toujours possible de tester l'ensemble des paramètres ou de les faire varier sur un domaine suffisamment large. Par exemple, l'irradiance et l'énergie laser maximales atteignables en laboratoire sont plus faibles que sur le FM. A l'inverse, différentes cibles hydratées homogènes analysées par ChemCam, compatibles avec ces tests, existent sur Mars.

Plus particulièrement, la couverture de poussière omniprésente naturellement à la surface des roches, affecte systématiquement le premier tir de chaque série. Le spectre produit sur ce premier tir reflète une composition chimique homogène, et un signal d'hydrogène assez intense [Meslin *et al.*, 2013; Lasue *et al.*, 2014]. La statistique sur ces premiers tirs montre que pour la plupart des roches naturelles (non perturbées par l'intervention du rover) le résultat spectral est indépendant du substrat, mesuré lui par les tirs suivants sur le même point. Partant d'observations similaires, Melikechi *et al.* [2014] et Mezzacappa *et al.* [2016] ont proposé une méthode de correction de la distance en utilisant les données obtenues sur la poussière. Ces mêmes données seront utiles aux tests des normalisations du signal H car l'homogénéité de la composition chimique de la poussière suggère que la teneur en hydrogène est également homogène. L'homogénéité de la poussière est plus généralement justifiée par le fait que ce matériau fin a été durablement mélangé au cours de son transport atmosphérique.

D'autres types de cibles identifiées dans le cratère Gale peuvent avoir au moins un rôle de validation de la normalisation et de la calibration du signal. Une première vérification peut être effectuée grâce à la macusanite, la cible de calibration embarquée contenant ~0.5 %m d'eau (section 2-5.1). En outre, d'autres cibles ont le potentiel de servir de calibration *in situ* : les échantillons forés analysés par pyrolyse. En effet, une série de forages a été effectuée afin de prélever des échantillons analysés par EGA (Evolved Gas Analysis) dans l'instrument SAM. Cette analyse des espèces volatiles permet de mesurer la teneur en eau moyenne de l'échantillon foré. Ces échantillons sont donc un point de comparaison pour la calibration, mais qui repose sur l'hypothèse que l'échantillon est homogène, et que la teneur mesurée en EGA reflète bien l'eau analysée en LIBS. Enfin, les veines de sulfate de calcium sont une phase quasi-pure dont le signal d'hydrogène semble homogène sur l'ensemble des points LIBS analysés. Les données obtenues sur cette phase permettent de contrôler que les différentes normalisations du signal d'hydrogène fournissent un résultat cohérent.

### 3-3.1. Paramètres liés à l'irradiance laser

La distance est un paramètre clé contrôlant l'irradiance du laser sur la cible. Ce paramètre peut être testé au laboratoire en translatant la chambre martienne sur ses rails dans l'axe de l'instrument. Une expérience conduite sur des pastilles de gypse pures a permis de tester l'effet de la distance sur le signal d'hydrogène (figure 3-25). Cependant ce moyen de test est limité : du fait de la plus faible énergie laser et qualité de faisceau obtenues en laboratoire (voir section 3-1), le signal LIBS, en particulier du gypse, devient très faible pour des distances supérieures à 2.5 m ou 3 m. De plus les distances entre 1.8 et 2.2 mètres ne peuvent être testés à cause de la zone d'exclusion pouvant endommager l'instrument. Ce test en laboratoire montre néanmoins que pour une diminution de 84% de l'intensité du pic d'hydrogène entre 1.5 et 2.2 m la normalisation produit un signal remarquablement constant tel que représenté sur la figure 3-25. Sauf pour la normalisation au carbone à 658 nm qui semble produire une légère surestimation, la valeur moyenne du signal est particulièrement constante en utilisant la normalisation au carbone neutre à 248 nm, à l'oxygène ou à l'intensité totale.

Les effets de distance et d'énergie laser peuvent être testés grâce aux premiers tirs sur la poussière martienne. En effet, ces données rassemblent environ 7000 spectres (jusqu'au sol 1254 de la mission) acquis entre 2 et 7 mètres, et à deux niveaux d'énergie : la plupart à ~14 mJ (95 A), mais environ 1000 spectres ont été obtenus à ~10 mJ (60 A), ce qui couvre l'énergie du laser du dispositif EQM (voir section 3-1.1).

L'avantage d'utiliser la poussière pour cet essai est que le domaine de distances testées correspond à celui où l'ensemble des données martiennes est effectué. Bien que les conditions de mesures telles que la focalisation et l'incidence du laser ou l'épaisseur et la densité de poussière soient variables aléatoirement d'une observation à l'autre, le nombre de données acquises permet d'établir une mesure moyenne statistiquement significative pour chaque intervalle de distance. L'aire du pic d'hydrogène de chaque spectre est obtenu par fit multi-Lorentz (section 2-3.2), ces données sont moyennées par intervalle de 0.2 m. De cette façon chaque intervalle représente au moins 100 spectres (en moyenne 450). La figure 3-26 représente l'intensité du pic d'hydrogène obtenue sur l'ensemble de ces données en fonction de la distance et de l'énergie laser pour différentes normalisations.

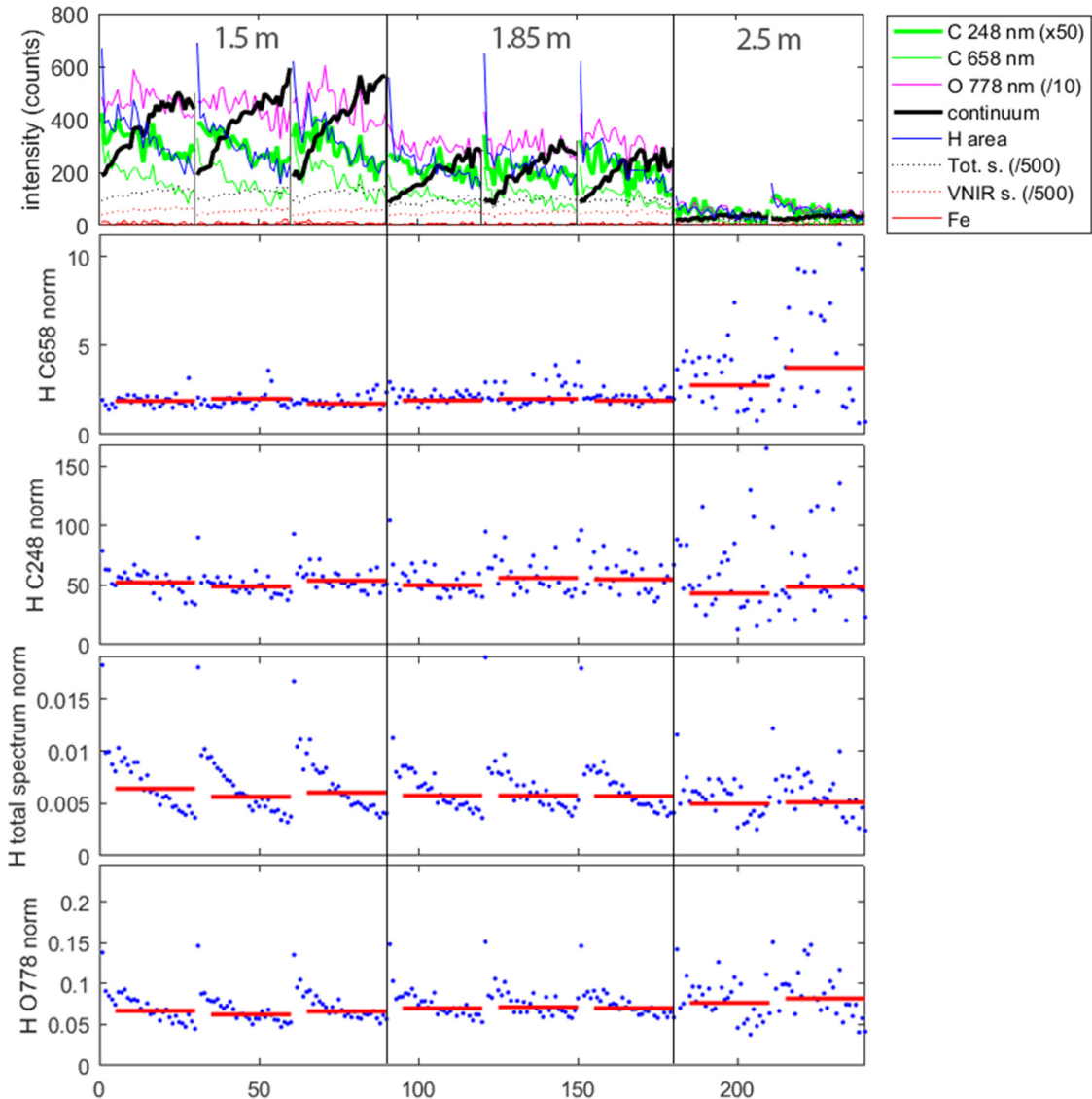


Figure 3-25 : Séries tir-à-tir de l'aire du pic d'hydrogène et de carbone (en haut) en variant la distance sur une pastille de gypse (1,5m, 1,85m et 2,5m). La séquence comporte un total de 8 points de 30 tirs chacun. Les profils tir-à-tir du signal d'hydrogène normalisé (points bleus) et la moyenne point à point (rouge) sont représentés normalisés au carbone à 658 nm, 248 nm, au spectre total et à l'oxygène.

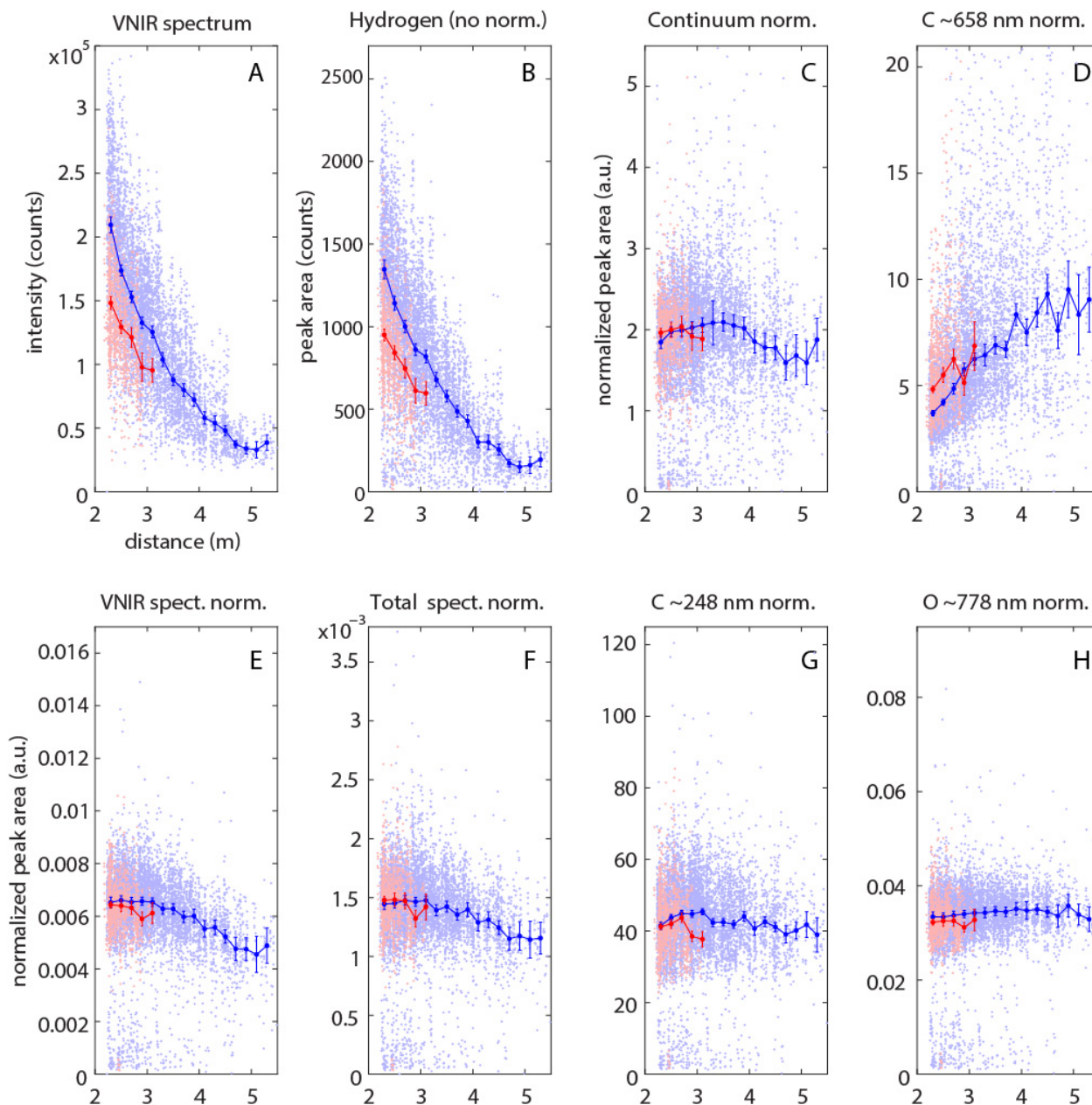


Figure 3-26 : Intensité totale du spectre LIBS VNIR (A) et aire du pic d'hydrogène (B) pour le premier tir de chaque série observé sur Mars par ChemCam, en fonction de la distance à la cible. Ce signal d'hydrogène est représenté après normalisation au continuum (C), au pic de carbone à 658 nm (D), au spectre VNIR (E), au spectre total (F), au pic de carbone neutre à 248 nm (F) et au pic d'oxygène à 778 nm (H). Les données sont séparées en deux groupes correspondant aux deux énergies laser utilisées sur Mars : ~14 mJ (bleu) et ~10 mJ (rouge). La ligne brisée représente l'évolution de la moyenne calculée pour chaque intervalle de distance. Les barres d'erreur représentent l'incertitude à 3-sigma sur la valeur moyenne.

Une attention spéciale est accordée au 'dark' pour cet usage du premier tir de chaque spectre, afin de contrôler son influence sur le pic d'hydrogène mesuré. En effet, le pic d'hydrogène se superpose à la bande d'absorption visible sur le spectre solaire qui s'ajoute au spectre LIBS dans la lumière réfléchie de la cible



(section 2-3.1). Seul le 'dark' après les tirs LIBS est disponible, c'est donc celui qui est utilisé pour cette étude sur les premiers tirs, alors que des darks acquis avant les tirs seraient plus fidèles pour l'analyse des premiers tirs [Schröder et al., 2015]. Un éventuel effet de la soustraction du 'dark après LIBS' avec la distance reste à être évalué. Schröder et al. [2015] a montré que, pour un ensemble de données collectées à 3 m, l'utilisation du dark après les tirs peut engendrer une sous-estimation de l'ordre de 1 à 5 % sur l'intensité du pic d'hydrogène pour les roches et sols, avec des valeurs extrêmes à 10 % pour certains sols. La figure 3-27 montre que l'intensité de bande du dark ne varie pas avec la distance, néanmoins le signal H est clairement décroissant, diminue de ~50% de 3 à 4 m, et augmente de ~50% de 3 à 2.2 m. Ainsi, cet intervalle de sous-estimation évalué à 1 - 5% à 3 m (5% étant une valeur extrême principalement due aux sols), augmente à 2 - 10% à 4 m, et se réduit à 0.5 - 2% à 2.2 m. Etant donnée ces ordres de grandeurs et le peu de sols utilisés dans la base de données, cet effet est négligé pour le test en distance sur les premiers tirs.

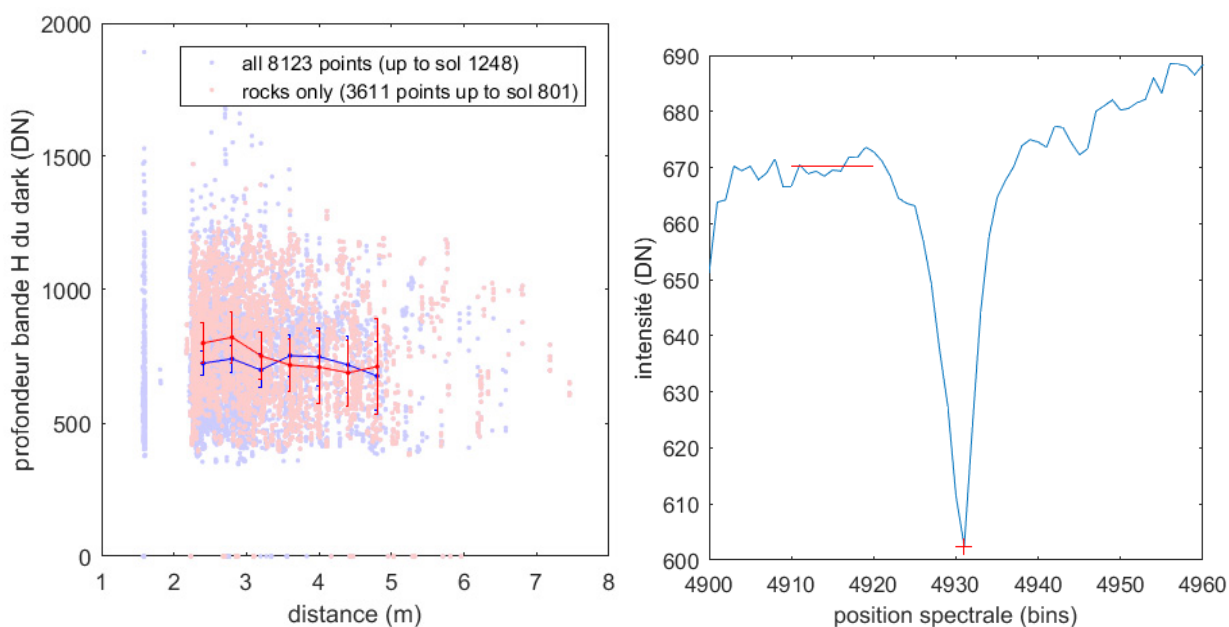


Figure 3-27 : Intensité de la bande d'absorption H balmer alpha du spectre solaire réfléchi mesuré sur le dark pour l'ensemble des cibles en fonction de la distance (à gauche). Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la valeur moyenne. A droite, un exemple de calcul de la profondeur de bande d'absorption H sur le spectre dark.

De façon générale la normalisation du signal diminue fortement les variations induites par la distance et l'énergie laser. La figure 3-26-B montre que le signal d'hydrogène diminue globalement de 75 % entre 2.2 et 4 m. Cependant, les variations sont réduites à 2.2%, 8% et 11% lorsque le signal est normalisé respectivement à l'oxygène, le carbone neutre à 248 nm et le continuum. L'effet de l'énergie laser est aussi réduit par les différentes normalisations. Alors que l'aire du pic d'hydrogène décroît de 30% lorsque l'énergie change de 14 à 10 mJ (pour la distance entre 2.2 et 2.4 m), elle ne change que de 1% et 4% par rapport à sa moyenne, une fois normalisée au carbone neutre à 248 nm et à l'oxygène respectivement.

La normalisation au pic de carbone ionisé à 658 nm ne semble pas produire les même résultats : en effet, en changeant l'énergie de 14 à 10 mJ, l'intensité du pic de carbone diminue de ~46% (non représenté)

alors que l'hydrogène décroît seulement de 30% ; de ce fait, le signal normalisé à ce pic augmente significativement. Un phénomène similaire est observé avec la distance (figure 3-26-D). Cela implique que le pic de carbone à 658 nm évolue différemment des autres proxys avec l'irradiance laser. Ce comportement peut s'expliquer par la nature ionique du doublet d'émission, alors que le carbone et l'oxygène sont des pics d'émission atomiques neutres. Un test en variant l'énergie laser a également été effectué sur Mars en ciblant une veine de sulfate de calcium par hypothèse d'une teneur en eau homogène, voir annexe A-3.

La qualité du focus laser est testée en laboratoire sur une pastille de bassanite servant de cible homogène hydratée. Une série de mesures LIBS est effectuée en variant la position du miroir secondaire (et donc la focalisation). Maurice et al. [2012] indique que l'irradiance laser décroît de 50% lorsque le miroir secondaire se déplace de  $\pm 20$  pas moteurs autour de la position de meilleur focus. Dans l'expérience sur la pastille, la position du miroir varie de  $\pm 34$  pas moteurs autour de la meilleure position. Le signal LIBS obtenu diminue de  $\sim 50\%$  entre le maximum et les limites hors focus (figure 3-29). La normalisation diminue globalement ces variations, réduisant significativement la corrélation avec la position du focus.

### 3-3.2. Pression totale

La littérature montre qu'il existe une pression pour laquelle le signal LIBS est en général optimal [Effenberger and Scott, 2010]. Dans le cratère Gale sur Mars, la pression de  $\sim 8$  mbar est proche mais légèrement en dessous de l'optimum [Knight et al., 2000]. Cette pression varie quotidiennement et saisonnièrement sur une amplitude d'environ  $\pm 10\%$ . Du fait de la température ambiante plus élevée en laboratoire, la densité est environ 1.2 à 1.7 fois plus importante sur Mars en fonction de l'heure de la journée. Afin de couvrir l'ensemble des conditions de densité et de pression rencontrées dans le cratère Gale et en laboratoire, les essais ont été réalisés dans la chambre martienne à température ambiante en variant la pression entre 7 et 17 mbar.

Les mesures sont effectuées sur une pastille de bassanite avec 3 points de 30 tirs pour chaque palier de pression : 7, 9, 12 et 17 mbar. La figure 3-30 montre les séries de données obtenues sur le fit du pic d'hydrogène et carbone correspondants. Le signal d'hydrogène augmente de 65% sur le domaine de pression, mais seulement de  $\sim 12\%$  une fois normalisé au carbone neutre à 248 nm ou à l'oxygène. Ces résultats suggèrent que l'intensité du pic d'hydrogène est biaisée par la pression totale différemment des autres pics d'émission, mais que la normalisation permet tout de même de limiter ce phénomène. Néanmoins, d'autres proxys de normalisation montrent des résultats différents, par exemple le continuum semble très peu affecté par l'augmentation de pression. L'intensité du continuum n'augmente que de 9%, ceci produisant une augmentation de  $\sim 52\%$  pour le signal d'hydrogène normalisé au continuum (figure 3-30). Cela montre que, dans ce domaine de pressions, les pics d'émission sont plus sensibles à la pression atmosphérique que le continuum.

Bien que les figures 3-28 et 3-30 pour les tests de la pression et de la focalisation reposent sur les valeurs moyennes de chaque série de tir, une variabilité importante sur le profil tir-à-tir est observée et semble dépendre de la normalisation choisie.

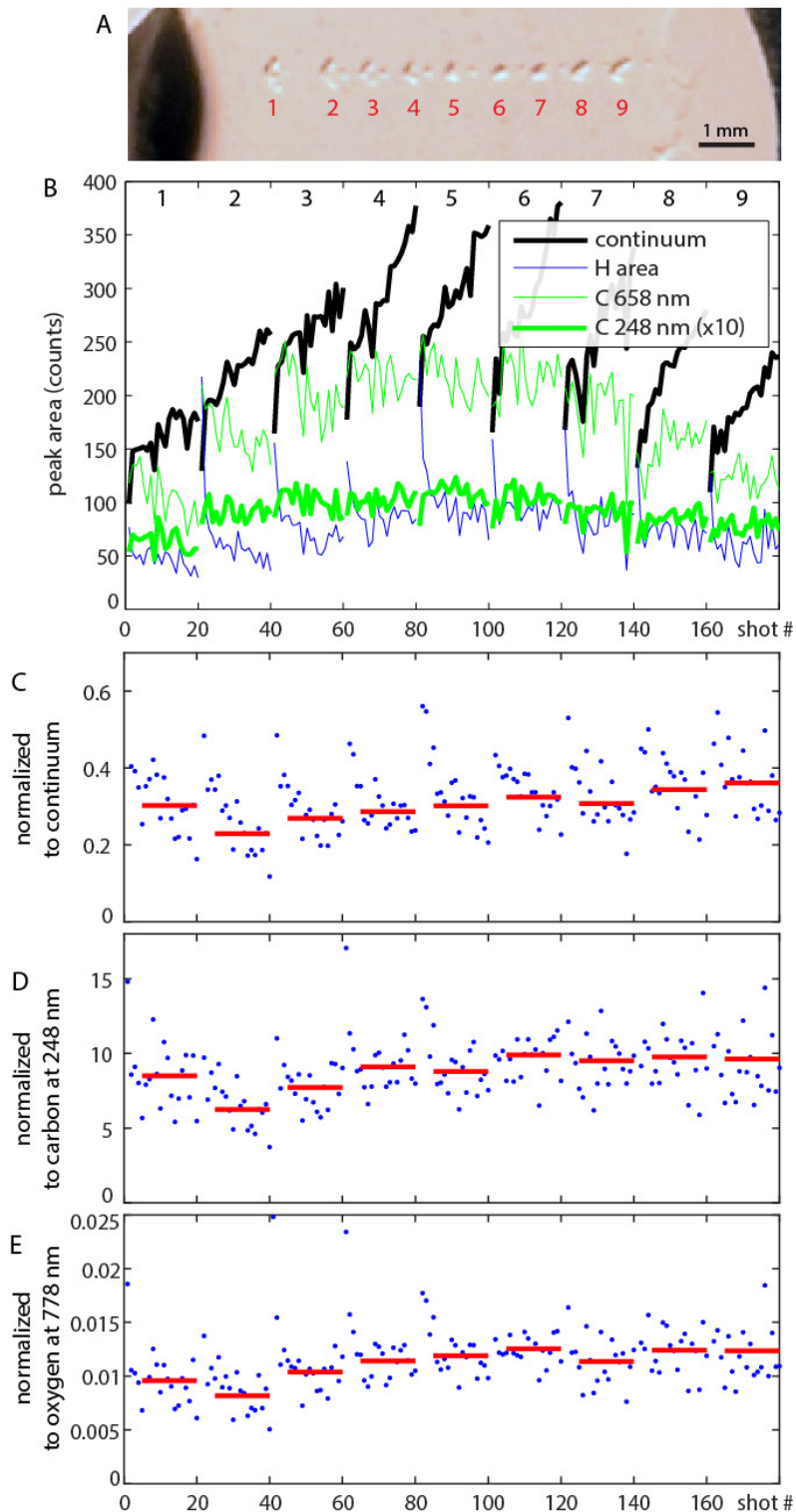


Figure 3-29 : Séries tir-à-tir de l'aire du pic d'hydrogène, des pics du carbone et du continuum (B) en variant le focus du laser sur une pastille de bassanite (A). La séquence comporte 9 points de 20 tirs chacun. Les profils tir-à-tir du signal d'hydrogène (points bleus) et la moyenne point à point (rouge) sont représentés normalisés au continuum (C), au carbone à 248 nm (D) et à l'oxygène (E).

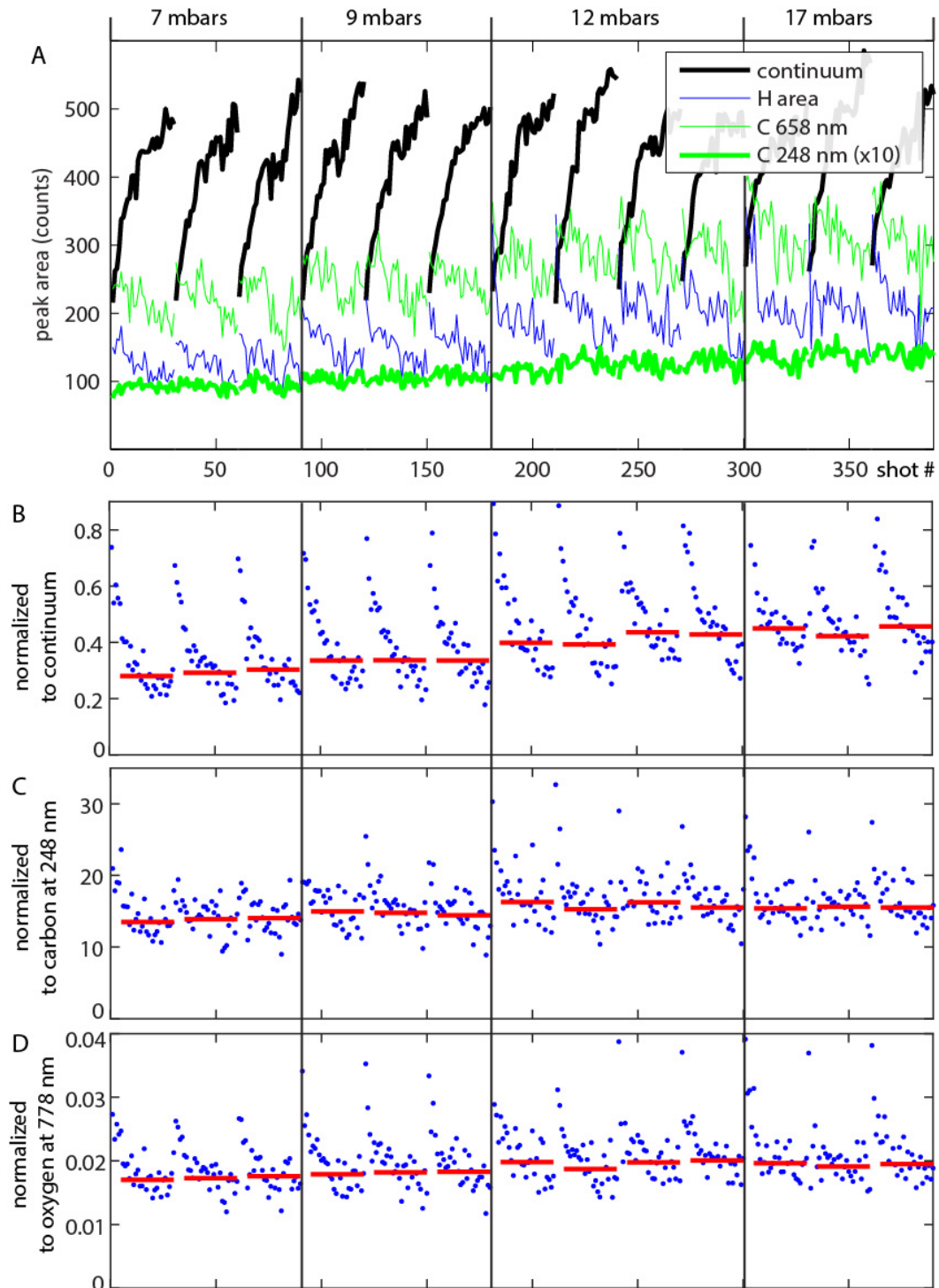


Figure 3-30 : Séries tir-à-tir de l'aire du pic d'hydrogène, des pics du carbone et de l'intensité du continuum (A) en variant la pression totale sur 3 paliers de pression. La séquence comporte 13 points de 30 tirs chacun. Les profils tir-à-tir du signal d'hydrogène (points bleus) et la moyenne point à point (rouge) sont représentés normalisés au continuum (B), au carbone à 248 nm (C) et à l'oxygène à 778 nm (D).

### 3-4. Variabilité tir-à-tir

La variabilité du signal LIBS tir-à-tir peut être décrite par deux composantes : les fluctuations aléatoires et les variations sur le profil. Les fluctuations aléatoires sont un problème inhérent à toute mesure. En LIBS elles peuvent être amplifiées par la perturbation aléatoire de la cible, produisant des conditions de mesures d'un tir à l'autre qui ne sont pas tout à fait répétables. Par exemple, Sivakumar et al. [2014] a montré que pour des pastilles contenant des particules de fer et de carbone, l'écart-type tir-à-tir des pics d'émission correspondants dépendait au premier ordre directement de la taille et de la densité des particules dans les pastilles. Les variations systématiques observées sur le profil du signal LIBS correspondent, quant à elles, à un changement progressif du signal au fil des tirs dû à des perturbations croissantes de la cible. Ces variations peuvent révéler un changement de composition de la cible avec la profondeur à mesure que l'ablation laser progresse, mais peuvent être aussi bien liées à l'apparition progressive d'un cratère LIBS sur la cible modifiant les conditions du couplage laser-cible et l'expansion du plasma.

Ce type de variabilité, dont l'origine et la phénoménologie sont encore peu connues, est cependant bien observé dans les données obtenues par ChemCam. En effet, pour certains échantillons, le signal LIBS varie graduellement avec la série de tirs. Dans le cas des pastilles de sulfates et des fragments d'opale analysées en laboratoire, le signal d'hydrogène diminue continuellement avec le nombre de tirs effectués au même point alors que simultanément l'intensité du continuum augmente. A l'inverse les standards basaltiques ou les pastilles d'apatite ne montrent pas de variations tir-à-tir significatives. La figure 3-31 rassemble les données sur des profils tir-à-tir présentant plus ou moins de variations du signal d'hydrogène. Les échantillons sélectionnés pour la calibration ont été choisis pour leur homogénéité, y compris avec la profondeur. La variabilité observée sur le pic d'hydrogène peut donc être due à un phénomène plasma, comme le suggère la variation de l'intensité du continuum, mais aussi potentiellement liée à une déshydratation locale due au transfert de chaleur induit par les impulsions laser.

La possibilité d'une déshydratation a été étudiée en analysant les cavités LIBS produites par spectroscopie Raman. Des pastilles de gypse, bassanite (section 2-5.3) et deux fragments d'opale (section 2-5.5) ont été tout d'abord analysés en LIBS, subissant 30 tirs en plusieurs points et au moins un point de 150 tirs, puis transportés pour analyses Raman. Il existe un risque de réhydratation lors du transport notamment dans le cas de la bassanite ou de l'opale suivant le type de transformation induite par le laser. Néanmoins la déshydratation du gypse hors solution aqueuse est un phénomène irréversible : l'analyse Raman permettra au moins de savoir s'il y a effectivement eu dégradation de ce minéral, à défaut de ne pouvoir quantifier la perte en eau et les transformations exactes lors des mesures LIBS.

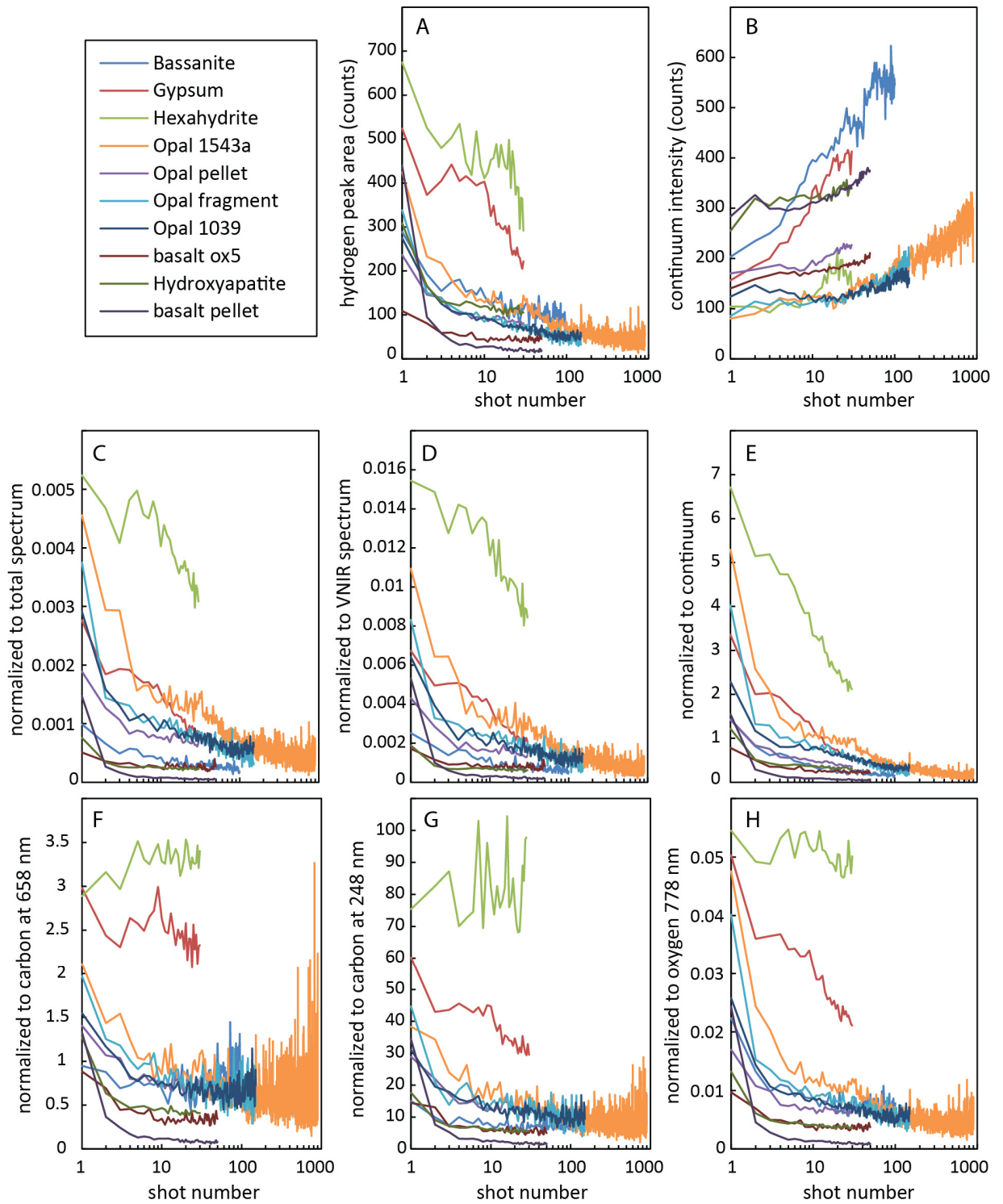


Figure 3-31 : Profils tir-à-tir du signal d'hydrogène (A, C-H) pour différents types d'échantillons hydratés homogènes utilisés pour la calibration. La plupart des échantillons montrent un pic d'hydrogène décroissant (A) pour une intensité du continuum croissante (B). Le résultat des différentes normalisations du signal d'hydrogène est également représenté (C-H).

Les mesures Raman ont été effectuées par Olivier Beyssac au laboratoire de l'IMPMC, grâce à un micro-spectromètre Renishaw INVIA. Les spectres ont été obtenus à température constante, par un Modulaser 50 mW à 514.5 nm (laser vert continu), focalisé sur l'échantillon par un microscope Leica DMLM doté d'un objectif 50x (paramètre d'ouverture numérique à 0.55). Cette configuration permet d'obtenir une résolution de  $\sim 1\text{-}2\ \mu\text{m}$  pour une puissance laser sur cible inférieure à 5 mW, évitant tout endommagement thermique irréversible. Cette résolution permet également d'analyser en dehors et à l'intérieur des cavités LIBS de diamètre  $\sim 200\text{--}300\ \mu\text{m}$ . Le spectromètre à réseau utilisé comporte 1800 lignes par millimètre et acquiert le signal sur un capteur RENCAM CCD. Les spectres ont été obtenus sur les échantillons bruts sans préparation préalable après les mesures LIBS.

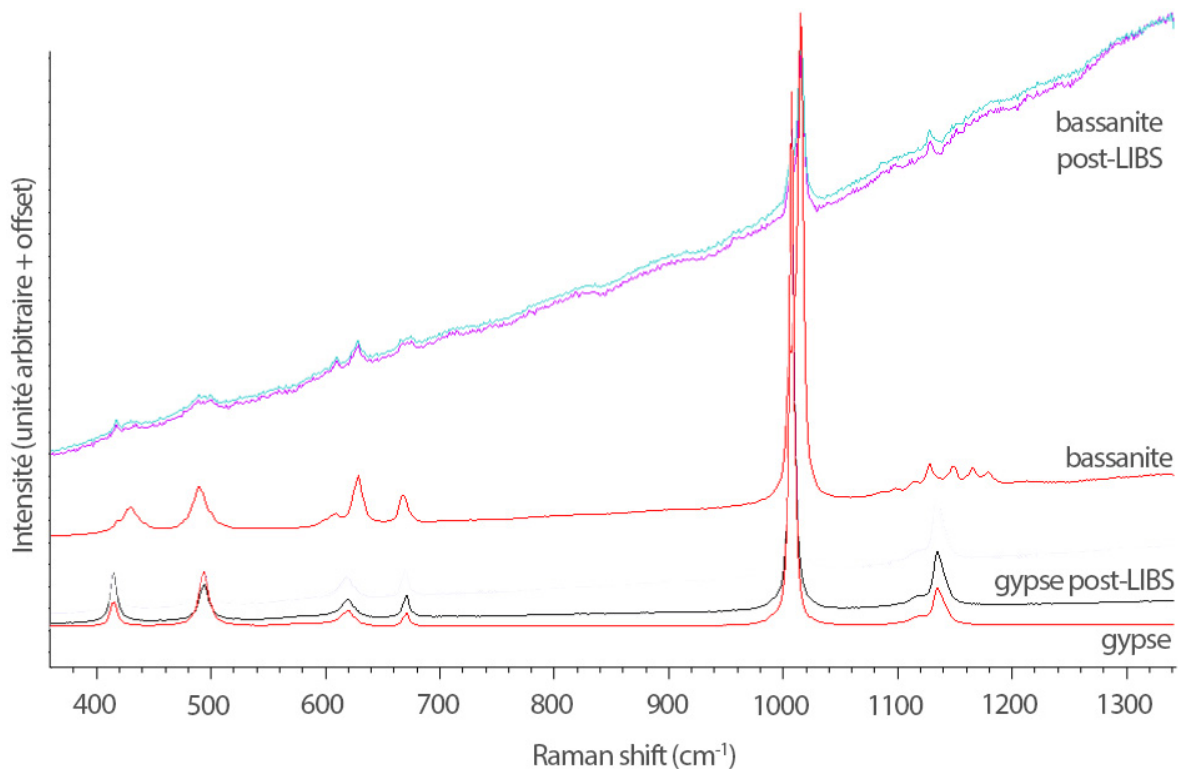


Figure 3-32 : Pics d'émission Raman des modes  $\text{SO}_4$  observée sur les pastilles de gypse et de bassanite en dehors et dans les cavités LIBS (données obtenues par O. Beyssac à l'IMPMC).

La pastille de gypse n'indique pas de changement de la signature Raman dans le domaine  $100\text{-}2000\ \text{cm}^{-1}$  où se trouvent les modes de vibration internes liés aux tétraèdres  $\text{SO}_4$  et les modes de structure cristalline, entre les cavités LIBS et le reste de la pastille non altérée (figure 3-32). Cela montre que le laser n'a pas affecté l'état structural du gypse. Dans la région  $3000\text{-}4000\ \text{cm}^{-1}$ , où se trouvent les modes d'étirement moléculaire OH de l'eau, une légère différence dans l'intensité relative des pics est observée localement dans la cavité LIBS (figure 3-33). Cela suggère que la déshydratation, si elle a eu lieu, a été seulement faible. Pour la pastille de bassanite, la signature dans les cavités LIBS montre une fluorescence accentuée, masquant l'intensité des pics d'émission, peut-être due à une destruction locale de la structure ou amorphization.

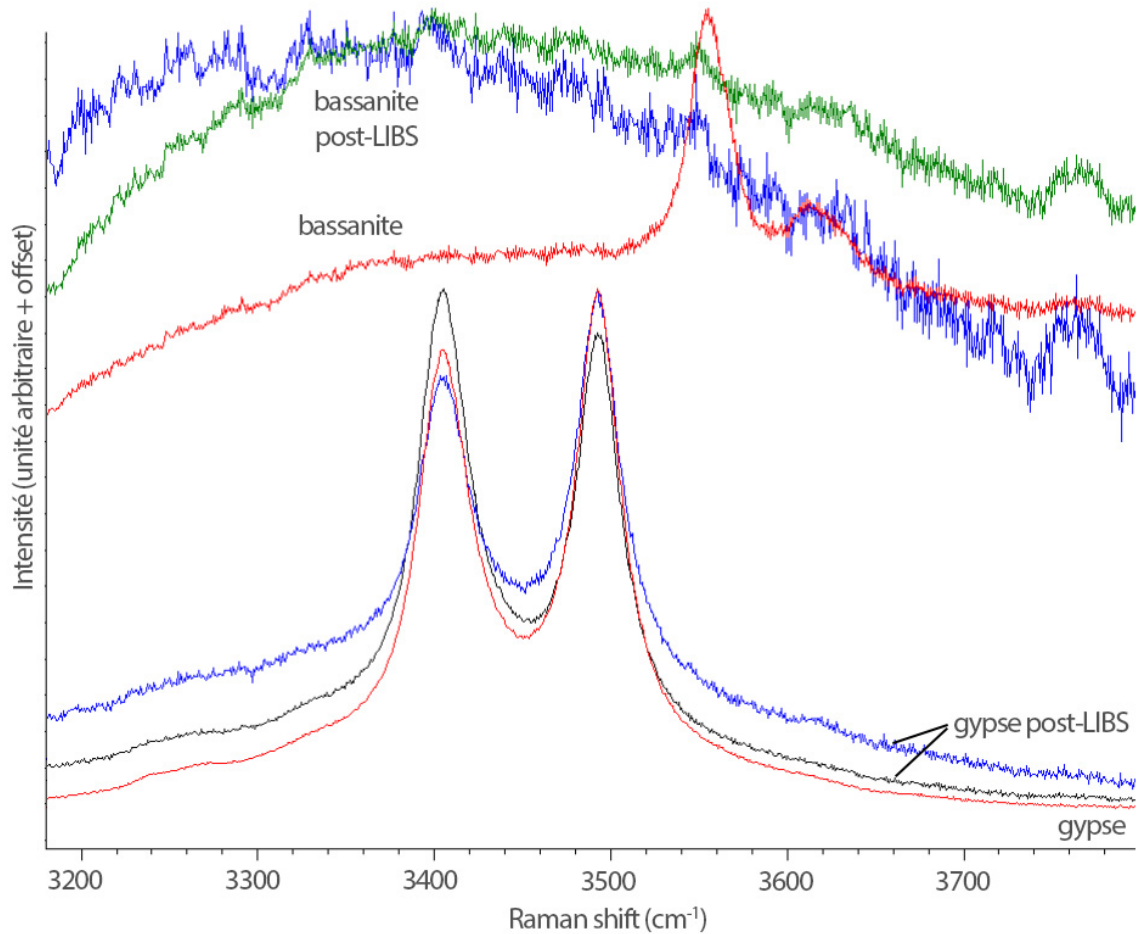


Figure 3-33 : Spectres Raman couvrant les pics d'émission des modes H<sub>2</sub>O sur les pastilles de gypse et de bassanite en dehors et dans les cavités LIBS (données obtenues par O. Beysac à l'IMPMC).

Dans le cas des échantillons d'opale une forte fluorescence est observée sur l'ensemble du fragment sans changement à l'intérieur des cavités. Pour les échantillons de bassanite et d'opale, la fluorescence masque les pics d'émission et donc l'information Raman sur la minéralogie et l'hydratation des échantillons. Les premiers résultats obtenus sur ces échantillons ne sont donc pas concluants quant à la question de leur possible déshydratation. A l'inverse, la signature Raman du gypse montre qu'il n'y a pas eu de déshydratation particulière de l'échantillon dans les cavités LIBS, alors que l'intensité du pic d'hydrogène diminue sur le profil tir-à-tir. Cela signifie que cette diminution est principalement attribuable à un effet lié au plasma LIBS. L'approche empirique de trouver un proxy de normalisation du signal permettant de limiter cette variation avec la profondeur a donc été ici aussi appliquée.



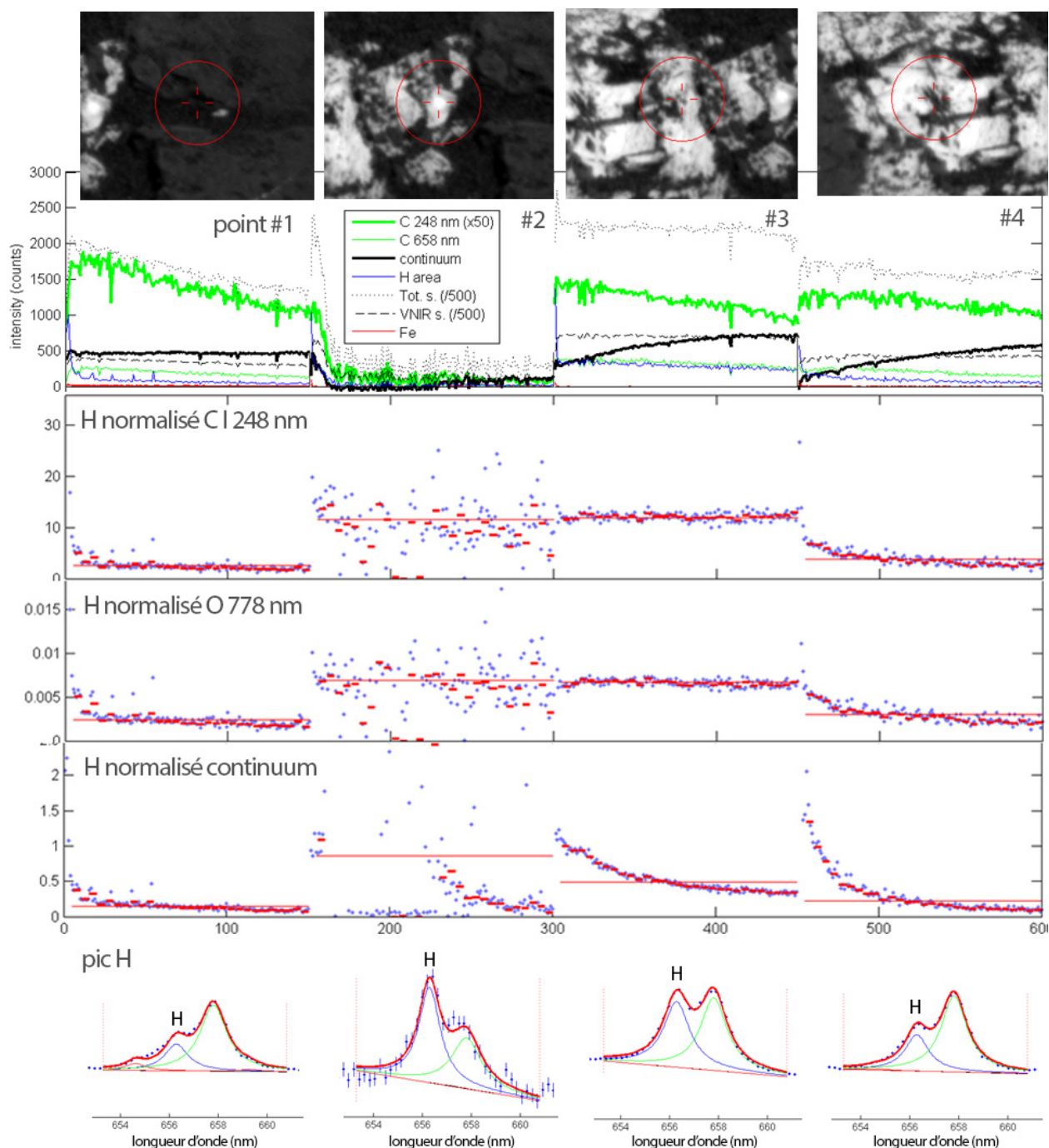


Figure 3-34 : Expérience d'une série de 150 tirs sur 4 points effectués sur une veine de sulfate de calcium dans le cratère Gale. La signature spectrale du point #1 correspond à celle de la roche environnante, alors que les points 2 et 3 correspondent à un sulfate de calcium assez pur, et le point 4 à un mélange. En haut, RMI localisant la position des tirs ; en dessous, profil tir à tir de l'intensité des pics d'émission et du continuum, puis signal H normalisé au carbone neutre, oxygène et continuum, résultat du fit tir à tir (points bleus), moyenne par intervalle de 5 tirs (traits rouges), moyenne sur les 150 tirs (droite horizontale rouge).

Un test comparable a été effectué sur Mars en réalisant spécifiquement 150 tirs sur une des veines de sulfate de calcium (voir chapitre 4 sur l'hydratation des sulfates de calcium). Cette observation (figure 3-34) montre que le phénomène de diminution du signal d'hydrogène sur le profil tir-à-tir se produit également sur les sulfates de calcium martiens. Les résultats suggèrent que le signal d'hydrogène normalisé comporte *in situ* des avantages déjà observés en laboratoire : le signal est stabilisé sur le profil tir-à-tir et la normalisation rattrape le faible couplage observé sur le point #2. Cependant, ce test est soumis à l'hypothèse de l'homogénéité de la cible qui ne peut pas être vérifiée sur Mars. Néanmoins, le niveau d'hydratation obtenu correspond au niveau observé sur l'ensemble des veines analysées par ChemCam à Gale (section 4-3). Cette information statistique montre qu'il est probable que l'hydratation de la veine soit homogène.

Les figures 3-31 et 3-34 montrent donc que la normalisation diminue les variations tir-à-tir sur les échantillons analysés, sauf pour le continuum. En effet, que ce soit en laboratoire ou dans ce test martien, la normalisation au continuum amplifie la diminution tir-à-tir car son intensité augmente continuellement sur la plupart des échantillons analysés, alors que l'intensité des raies de H et C diminue. Ce comportement a déjà été documenté en LIBS et est peut-être lié au volume de la cavité LIBS [*Devismes et al., 2015*]. Cette augmentation du continuum avec la profondeur du cratère LIBS pourrait être attribuée à un phénomène de confinement du plasma.

Malgré la normalisation, le signal d'hydrogène diminue au fil des tirs pour certains échantillons. C'est notamment le cas des opales pour lesquelles ces variations du signal encore non expliquées soulèvent des questions d'ordre métrologique : le signal diminue-t-il jusqu'à zéro où converge-t-il vers une valeur d'équilibre au bout d'un grand nombre de tirs ? Si le signal converge vers une valeur d'équilibre, est-ce que cette valeur inférieure est plus représentative de la teneur en eau ? L'opale 1543a (figure 3-31 et 3-35) présente une diminution importante du signal H avec le nombre de tirs, et a été spécifiquement analysée à 900 tirs en un même point. Le résultat montre que le pic d'hydrogène diminue principalement sur les 150 premiers tirs puis se stabilise à une valeur non nulle. A l'inverse, le continuum augmente continuellement sur l'ensemble de la série. L'intensité totale des pics d'émission représentée en pointillés noir reste constante, notamment lors des 150 premiers tirs où le signal d'hydrogène diminue, ce qui confirme que cette variation tir-à-tir est propre à l'hydrogène.

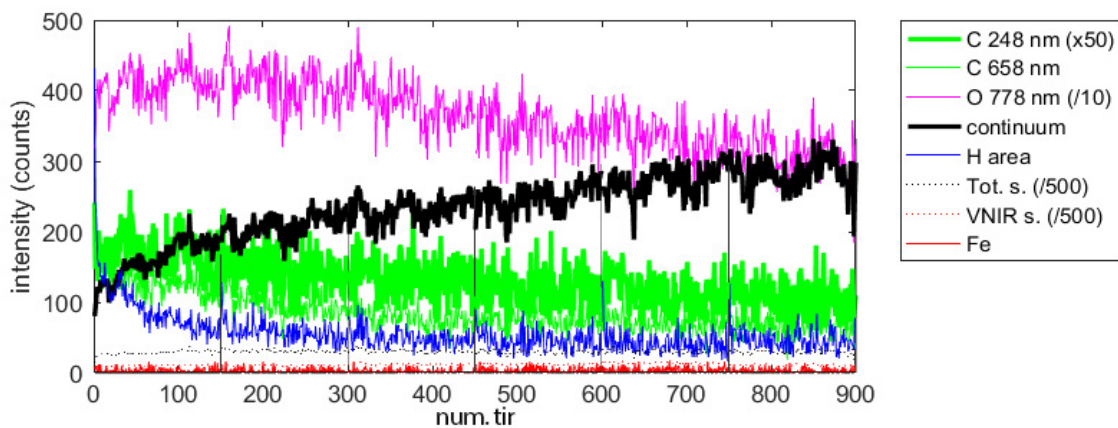


Figure 3-35 : Profil tir-à-tir du résultat spectral de l'hydrogène et d'autres paramètres (carbone, oxygène, continuum et intensité totale) pour 900 tirs sur l'opale 1543a.

Cette valeur à l'équilibre, qu'il semble possible d'obtenir pour les opales, est donc stable en fonction du nombre de tirs, ce qui est une qualité métrologique importante comparée aux 30 premiers tirs pour lesquels le signal H diminue significativement. En effet, la moyenne d'un signal variant avec le nombre de tirs dépend du nombre de tirs considérés, ce qui augmente l'incertitude sur la mesure, mais surtout, nécessite de fixer un protocole de mesure basé sur un nombre prédéterminé de tirs. Afin de vérifier quelle valeur du pic d'hydrogène correspond le mieux à la teneur en eau des opales analysées, les mesures LIBS de calibration ont été effectuées à 150 tirs par points. La figure 3-36 montre comment la calibration dépend des tirs choisis pour le calcul du signal d'hydrogène. Malgré le biais sur la valeur moyenne en utilisant les 30 premiers tirs, qui induit une dispersion plus grande autour de chaque point de mesure par rapport aux mesures utilisant 150 tirs, la calibration utilisant ce protocole permet d'obtenir le résultat le plus linéaire.

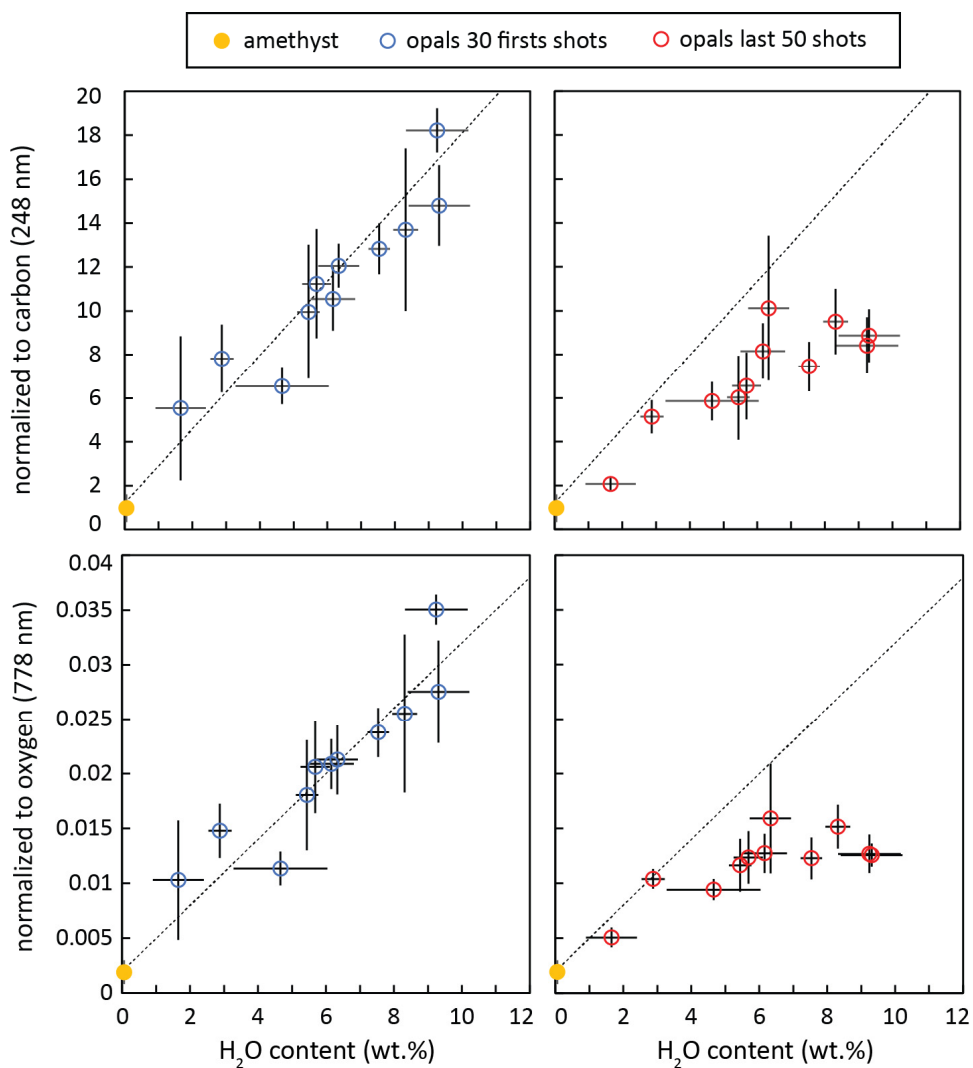


Figure 3-36 : Signal d'hydrogène normalisé au carbone neutre (en haut) et à l'oxygène (en bas) en fonction de la teneur en eau et du protocole choisi pour élaborer le signal : la moyenne des tirs entre 5 et 30 (bleu) ou entre 100 et 150 (rouge).

Pour résumer, ces résultats confirment que le comportement observé sur les profils tir-à-tir dépend de l'échantillon et ce malgré l'usage de normalisations. Le protocole limitant le signal à la moyenne des 30 premiers tirs permet d'obtenir des résultats *a priori* meilleurs sur la calibration qu'avec 150 tirs malgré les variations tir-à-tir observées. Mais c'est aussi et surtout le protocole utilisé pour la grande majorité des données martiennes, dont seulement très peu comportent plus de 30 tirs par point, ce qui nous oblige à utiliser une calibration basée sur les 30 premiers tirs.

Le choix du nombre de tirs reste un problème ouvert vis-à-vis de la mesure LIBS, et d'après les résultats observés ici, en particulier pour la mesure de l'hydrogène. En perspective d'étude, d'autres échantillons hydratés pourraient être testés avec un grand nombre de tirs pour vérifier l'impact sur la calibration globale. Bien que la plupart des données martiennes se limitent à 30 tirs, il est évident que les mesures en profondeurs avec un plus grand nombre de tirs sont nécessaires pour mesurer un substrat lorsque celui-ci est recouvert d'un coating ou d'un revêtement.

Une hypothèse possible, comme par exemple pour les opales, est que l'échantillon se déshydrate sous les impulsions lasers répétées mais que ce phénomène atteint un équilibre entre propagation thermique et front d'ablation. Comme cette déshydratation n'est pas la même en fonction des échantillons cela pourrait justifier des écarts de linéarité sur la calibration. Dans ce cas la mesure à 30 tirs permet d'analyser l'hydrogène avant que l'échantillon ne soit trop déshydraté, au détriment d'une mesure stable.

### 3-5. Contribution d'un signal de surface

Pour chaque série de tirs à la surface d'un échantillon solide, le pic d'hydrogène du premier tir est généralement nettement plus intense que la moyenne et son intensité est décorrélée de la teneur en eau de l'échantillon. Cet effet lié à la surface de l'échantillon a été signalé dans la littérature [Kurniawan *et al.*, 2014] et principalement attribué à la présence d'un film de molécules d'eau ou de radicaux hydroxyles adsorbés à la surface des échantillons. Kurniawan *et al.* [2014] montre que cette contribution, bien que résistante au vide et traitements de préchauffage à 200°C, peut être supprimée en utilisant une technique de nettoyage laser en effectuant une série de tirs laser préliminaires légèrement défocalisés pour augmenter la surface ablatée. L'objectif de cette étude correspond à la suppression d'une contribution d'un signal résiduel équivalent à ~200 ppm H dans le métal. L'incertitude de la focalisation du laser sur ChemCam tel qu'utilisé sur Mars ne rend que peu réalisable une défocalisation préalable du laser. Il est donc nécessaire d'évaluer si les 5 premiers tirs effectués avec le même focus sont suffisamment efficaces pour réduire cet effet de surface sur l'hydrogène pour les tirs suivants.

Des mesures sont effectuées au laboratoire sur des échantillons de basalte contenant une teneur en eau proche de la limite de détection (~0.18 %m maximum, voir section 2-5.6) avec et sans application d'une méthode de nettoyage laser. L'échantillon est placé dans la chambre martienne sous vide durant 20h, puis sous 8.8 mbar de gaz simulant. Une première série de 4 points est effectuée, de 50 tirs chacun, sur une partie exposée de la surface. Ensuite une surface d'environ 1x1 mm est nettoyée par le laser en répartissant une série de 120 tirs laser. Un point LIBS de 150 tirs est effectué immédiatement après au centre de la zone. Le cratère produit, de diamètre ~300 µm, rentre entièrement dans la zone nettoyée préalablement. La figure 3-37 montre le résultat de cette expérience effectuée sur deux basaltes différents. Le signal d'hydrogène du premier tir est significativement plus faible après nettoyage que celui observé sur la surface de l'échantillon avant nettoyage, mais toujours supérieur à la moyenne. La méthode n'a donc pas pu retirer entièrement

l'émission H liée à la surface mais est efficace pour réduire ce signal. Plus important encore, le résultat de l'aire du signal d'hydrogène sur la moyenne des 5-30 tirs suivants reste globalement inchangé. Cela confirme que dans ces conditions, pour un échantillon proche de la limite de détection, les 5 premiers tirs sont suffisamment efficaces pour retirer l'effet de surface sur le signal moyen.

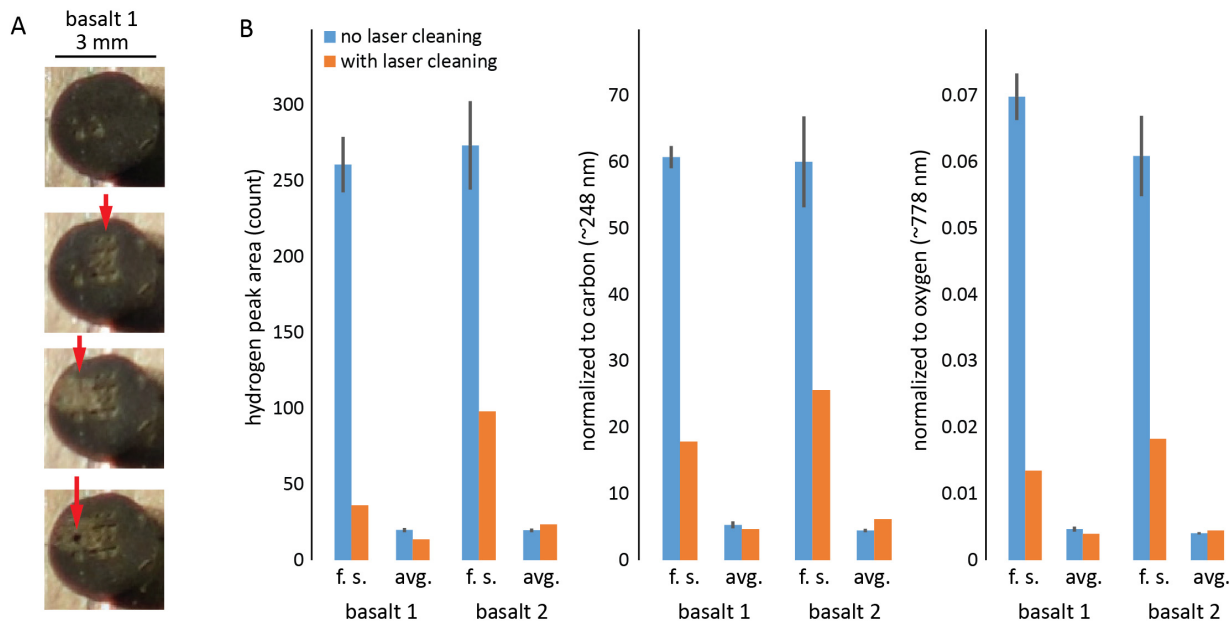


Figure 3-37 : Résultat de l'expérience de nettoyage sur les standards basaltiques (basalt 1 : 0.18 %, basalt 2 : 0.12 %). Les plans rapprochés (A) montrent la surface des échantillons lors des essais ; de haut en bas avec la flèche rouge indiquant les changements : échantillons avant les tirs laser, groupe de tirs laser avant nettoyage (50 tirs par points), surface nettoyée (zone légèrement blanchie), 150 tirs effectués au centre de la zone.

Ce premier test permet de confirmer la capacité des 5 premiers tirs à retirer la contribution de l'hydratation de surface dans des conditions favorables : la surface de l'échantillon de basalte est propre et a été dégazée sous vide avant les essais. Que se passe-t-il dans le cas d'une hydratation de surface plus importante ? Comment évolue le signal d'hydrogène lorsque le laser traverse un revêtement hydraté ? Afin de mieux caractériser l'influence d'une hydratation de surface sur le profil tir-à-tir, un nouveau test expérimental a été conçu. Afin de tracer le matériel hydraté, qui sera donc une source du signal d'hydrogène, un mélange est effectué avec un élément bien détectable en LIBS : de la poudre très fine d'oxyde de titane pur est mélangée avec de la graisse à vide (corps gras principalement constitué de carbone, d'oxygène et d'hydrogène). Cette pâte est déposée sur une plaque suivant différents cas : une première zone est recouverte de 5 mm du mélange pour tester le signal LIBS sans possibilité d'atteindre le substrat en aluminium, sur une autre zone deux épaisseurs sont réalisées en répartissant de la pâte de façon homogène sur une surface donnée – l'épaisseur est ensuite estimée par pesées : 220  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$  (courbes orange et grise sur la figure 3-39), puis une partie de la plaque aluminium est volontairement salie par un résidu de pâte diluée à l'alcool (courbe jaune), une autre partie de la plaque d'aluminium est nettoyée à l'alcool (courbe bleue), et une dernière zone est abrasée à la lime (courbe verte).

Les analyses LIBS sont effectuées en conditions martiennes sur les différentes parties, après mise en vide prolongée, avec des tirs en profondeur jusqu'à 900 tirs, afin d'observer l'évolution du signal à travers le vernis. Le vernis de couleur blanche est décoloré en noir sur la zone ciblée, et l'aluminium apparaît dans le cratère pour les couches de 220  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$  (figure 3-39). Les aires des pics de titane et d'aluminium permettant de suivre l'influence du revêtement et du substrat sont évaluées par la zone des canaux spectraux sur des pics d'émission principaux (figure 3-38). Néanmoins, les pics de titane sont nombreux il est donc difficile d'obtenir une mesure des pics l'aluminium sans interférence, aluminium et titane sont en effet visibles conjointement sur les spectres lorsque le laser a atteint la plaque support.

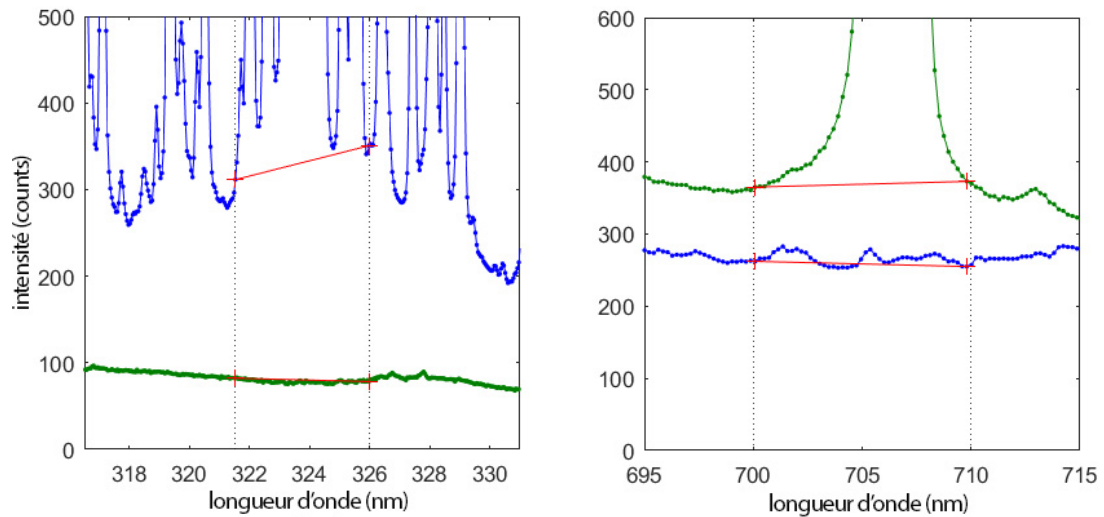


Figure 3-38 : Pics de titane (à gauche) et d'aluminium (à droite) utilisés pour le calcul d'aire, obtenus sur TiO<sub>2</sub> pur (bleu) et la plaque aluminium (vert).

Les résultats obtenus sur les profils tir-à-tir de cette expérience sont résumés figure 3-39. Bien que le pic de Ti présente des variations importantes sur la pâte de TiO<sub>2</sub> pure sûrement liées à la formation d'une cavité importante dans le matériau meuble, les profils montrent que pour les vernis d'épaisseur donnée le pic d'aluminium augmente alors que le Ti diminue. Néanmoins, le pic d'aluminium atteint un maximum d'intensité qui se stabilise, alors que les pics de titane et d'hydrogène sont toujours présents et continuent de diminuer sur un grand nombre de tirs : pour le vernis de 40  $\mu\text{m}$ , les pics de titane sont toujours nettement détectés au bout de 900 tirs. Dans le cas de la surface recouverte d'une très fine couche de Ti (épaisseur non quantifiée), les pics de Ti ne sont visibles que sur le premier tir. Le spectre du premier tir sur la plaque d'aluminium nettoyée et polie ne comporte pas de pic de titane observable. Le signal d'hydrogène est décroissant en fonction du traitement sur la plaque d'aluminium (figure 3-40). Il est au plus bas, normalisé ou non, uniquement dans le cas de la plaque d'aluminium abrasée. Cela montre qu'une contribution de surface au signal moyen est ici liée graduellement à la présence (i) d'un vernis hydraté (pâte de TiO<sub>2</sub>), (ii) d'une couche très superficielle d'hydratation de la plaque d'aluminium, probablement liée à une couche superficielle d'hydroxyde d'aluminium trouvée en surface des grains d'aluminium à l'état solide [Hatch, 1984].

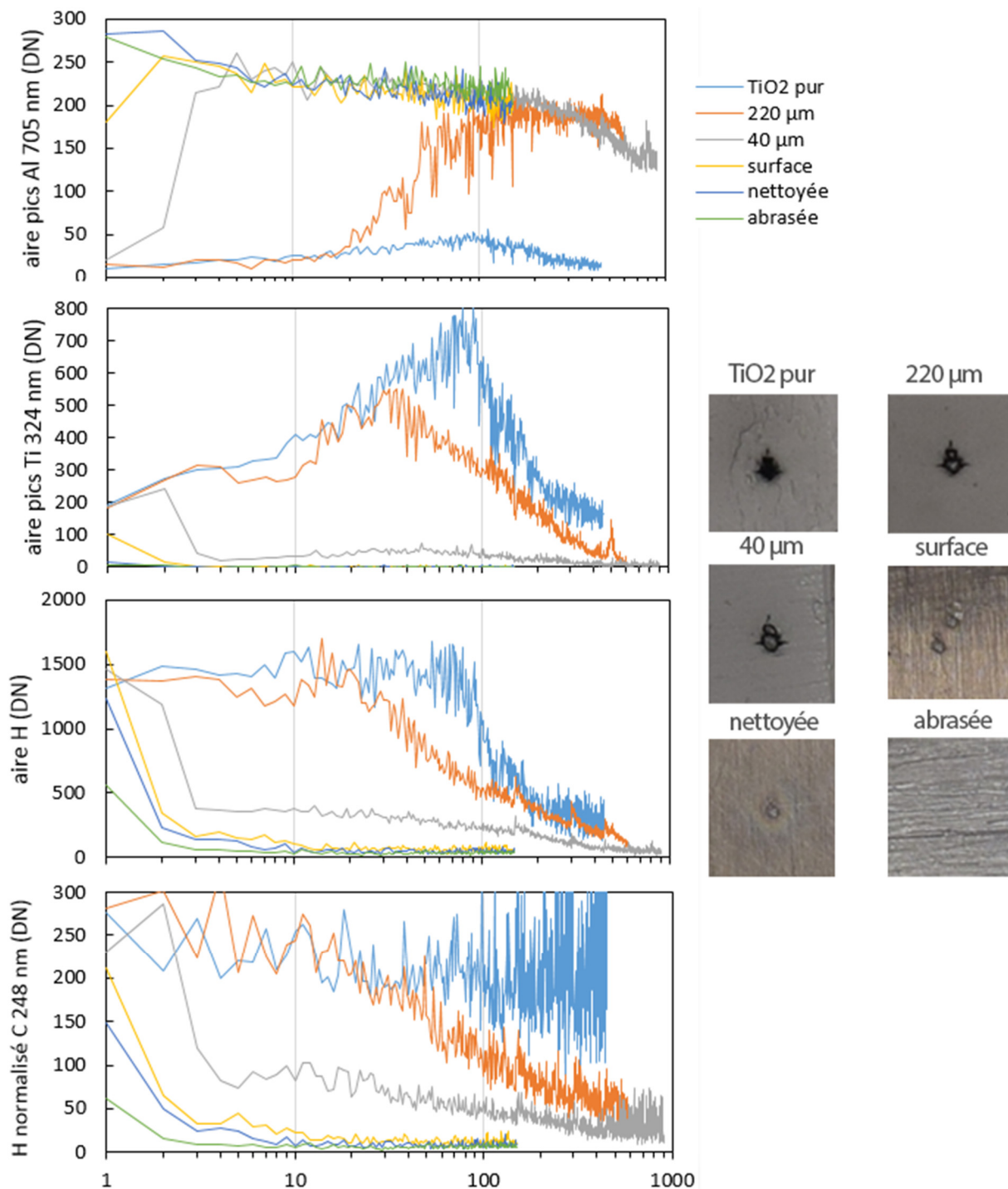


Figure 3-39 : Résultat de l'expérience de vernis de TiO<sub>2</sub> hydraté sur plaque d'aluminium. A gauche, pour les différentes configurations, profils tir-à-tir de l'intensité des pics Al, Ti et H, ainsi que H normalisé au carbone.

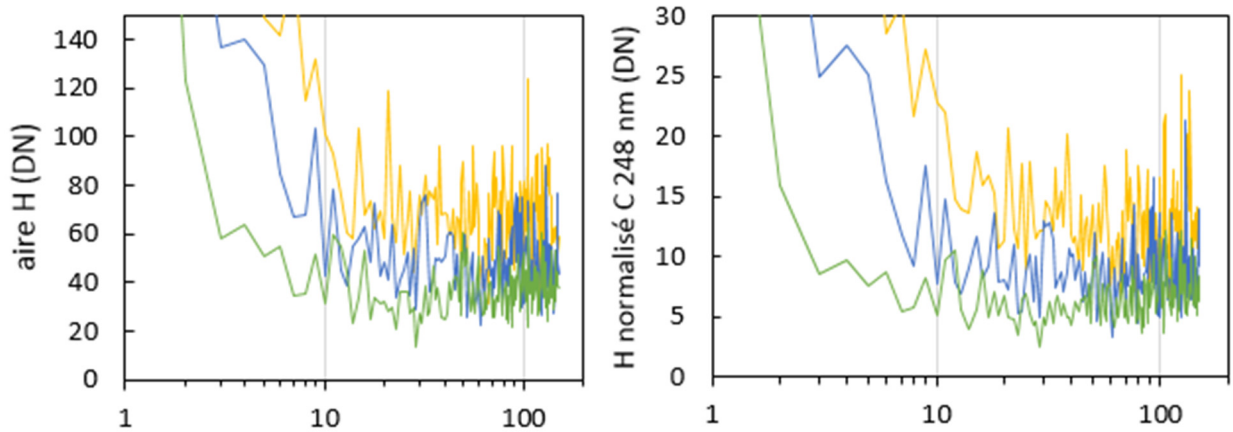


Figure 3-40 : Détail du profil tir-à-tir sur plaque aluminium présentant différents traitements : contribution de surface liée au corps gras  $\text{TiO}_2$  (jaune), nettoyée à l'alcool (bleu), abrasée (vert).

Ces résultats montrent que : (i) une couche même superficielle peut influencer « durablement » la mesure en hydrogène (et en autres éléments, comme ici le titane) du substrat même si la signature spectrale de ce dernier atteint une intensité d'équilibre sur le profil tir-à-tir, (ii) si cette couche est hydratée et de très faible épaisseur, le signal d'hydrogène moyen peut être influencé même en absence de signature des éléments liés à sa couche d'hydratation (ici le titane). La surestimation observée dans le cas de cette expérience est cependant limitée : de l'ordre de 30% sur la valeur moyenne pour la différence entre la plaque d'aluminium nettoyée et non nettoyée (figure 3-40). Concernant le premier point, il est à noter que des expériences effectuées sur une roche basaltique présentant un vernis riche en manganèse d'épaisseur  $< 100 \mu\text{m}$  par Lanza et al. [2015] montrent également la persistance d'un signal de manganèse sur plusieurs centaines de tirs. Dans ce cas cependant, la diminution et la stabilisation du signal d'hydrogène est beaucoup plus rapide.

Cette influence de surface est potentiellement un facteur limitant important sur Mars où il est possible de trouver des couches d'altération très fines à la surface des roches en plus de la poussière, comme observé par l'APXS des rovers MER [Hurowitz et al., 2006]. Certaines opérations effectuées par le rover offrent le moyen de tester l'importance de cet effet *in situ* : des roches ont été choisies pour effectuer des forages et les mesures LIBS à la surface de la roche avant forage et à l'intérieur du trou de forage fournissent deux observations du même matériau avec et sans l'effet de surface. Parmi les différents sites analysés trois peuvent être retenus pour l'homogénéité à l'échelle LIBS et la bonne réussite des mesures dans le trou de forage. Les résultats représentés figure 3-41 montrent que la différence surface/forage n'est pas systématiquement présente et semble dépendre de l'échantillon. Les analyses dans le forage révèlent un signal « intérieur » inférieur dans les cas 'Windjana' et 'Buckskin', mais des différences non significatives dans le cas de 'Cumberland'. Les cas 'Buckskin' et 'Windjana' révèlent peut-être la présence d'une couche de surface plus hydratée.

Plus important, le profil tir-à-tir présente une décroissance du signal d'hydrogène normalisé sur ces trois exemples, qui ne semble pas dépendre de la différence surface/forage. Cela montre qu'une décroissance du profil tir-à-tir du pic d'hydrogène n'est probablement pas indicatrice d'une diminution de la teneur en hydrogène dans l'échantillon depuis la surface (même si celle-ci peut exister), mais résulte d'effets LIBS. Ces observations sont similaires aux résultats de certains profils observés en laboratoire dont la teneur en



eau est homogène mais dont le profil tir-à-tir présente une décroissance du signal d'hydrogène (figure 3-31). La décroissance du profil tir-à-tir en LIBS semble donc ici avant tout caractéristique d'un problème métrologique. Des essais supplémentaires doivent être effectués afin de mieux contraindre les perturbations possibles du laser sur l'hydratation de la cible, et l'évolution des paramètres lié au plasma.

Considérés dans leur ensemble, ces premiers résultats obtenus en laboratoire et sur Mars montrent que les profils tir-à-tir du signal d'hydrogène ne permettent pas pour l'instant de diagnostiquer directement une caractéristique particulière de l'échantillon (hormis le fait que leur surface – au moins – est hydratée). Ils sont potentiellement la combinaison de plusieurs effets encore peu contraints pouvant agir simultanément au cours de la mesure LIBS :

- Evolution des conditions influençant le plasma, probablement liées au confinement dans le cratère.
- Déshydratation progressive et locale de l'échantillon lié au transfert de chaleur par les impulsions laser.
- Réelle variation de la teneur en hydrogène en surface ou sous-surface de l'échantillon.

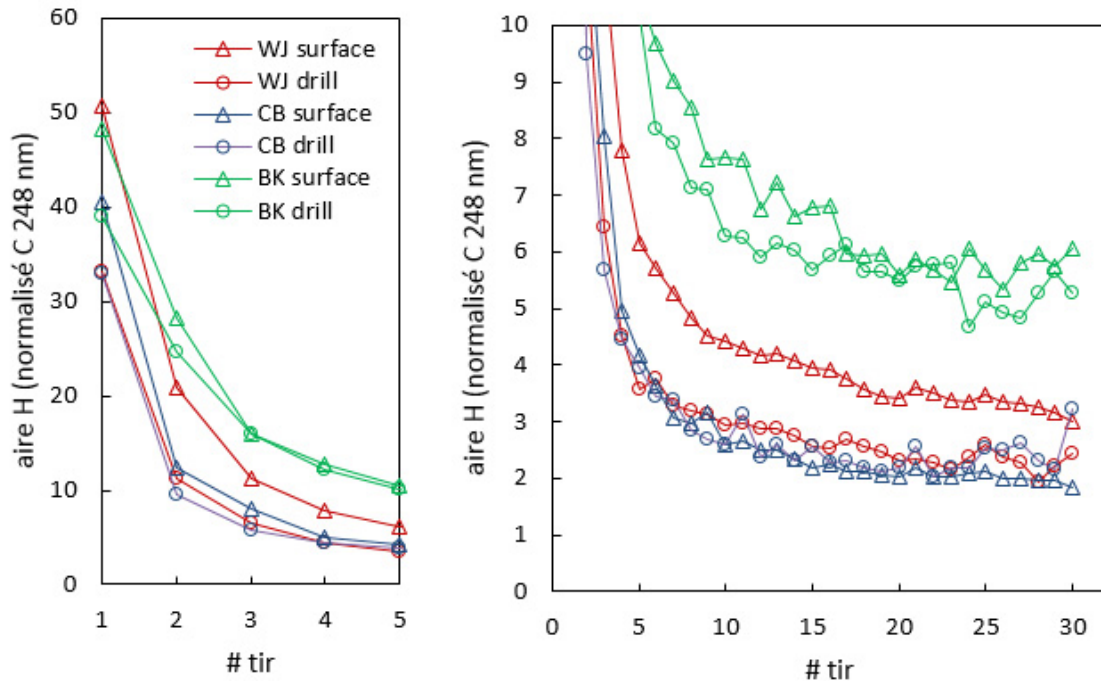


Figure 3-41 : Profils tir-à-tir moyens du signal d'hydrogène pour trois différents sites de forage (drill) : Windjana sol 619 (WJ), Cumberland sol 285 (CB) et Buckskin sol 1064 (BK). Les profils sont représentés pour la surface avant forage (triangles) et dans le trou de forage (ronds).

### 3-6. Contribution d'un signal de proximité

Le fait qu'une contribution d'une couche de surface, bien que décroissante, puisse perdurer bien au-delà de 30 tirs sur le profil tir-à-tir alors que l'intensité des pics d'émission du substrat est stable pose la question d'une contribution au signal d'hydrogène qui serait périphérique à la zone d'ablation. De même que l'atmosphère engendre un signal de carbone et d'oxygène sous l'effet principal du plasma induit sur le solide (un tir laser de ChemCam focalisé dans l'atmosphère ne produit aucun plasma), il est possible qu'une partie du signal observé soit lié au matériau à proximité, bien que hors de portée du faisceau laser, mais en

contact avec le plasma. Dans le cas de l'ablation du vernis  $\text{TiO}_2$  (figure 3-39) le problème reste ambigu car il est toujours possible qu'une partie du  $\text{TiO}_2$  soit ablatée par le laser en périphérie du faisceau où le vernis pourrait résister plus longtemps.

Une expérience dédiée a été menée afin de tester l'influence d'un matériau de proximité sur le signal LIBS. Une paroi de vernis de  $\text{TiO}_2$  (matériau similaire à l'expérience décrite figure 3-39) est placée perpendiculairement à une plaque d'aluminium sur laquelle sont effectuées des séries de tirs à différentes distances de celle-ci. La figure 3-42 montre le résultat de cette expérience relatif à la mesure de l'hydrogène : alors que les caractéristiques d'émission du plasma tels que le continuum, les pics de carbone atmosphérique ou d'aluminium restent globalement constants, le pic d'hydrogène augmente drastiquement avec la proximité du plasma de la paroi. Cette augmentation à partir d'une distance inférieure à  $\sim 4$  mm, semble se décomposer en deux niveaux, entre 3 et  $\sim 1$  mm puis  $< 1$  mm, correspondant remarquablement aux dimensions approximatives du plasma primaire et secondaire tels qu'identifiés sur l'image (photo vue de dessus suivant l'axe du faisceau laser). Sur le spectre moyen du point 2, obtenu à une distance de  $\sim 1$  mm de la paroi, aucun signal de titane n'est observé ; pourtant l'intensité du pic d'hydrogène est environ  $\sim 10$  fois supérieure à celle mesurée sur les points effectués sur l'aluminium abrasé loin de la paroi.

Cette observation peut être liée à deux phénomènes, particulièrement mis en évidence au point 2, pouvant se produire simultanément : (i) l'interaction du plasma avec une paroi proche accentuant l'intensité du pic d'hydrogène par confinement de l'onde de choc ou (ii) l'excitation d'hydrogène à la surface du matériau de la paroi par le plasma. Si l'effet de confinement a lieu, il serait exclusivement propre à l'hydrogène car aucune augmentation ou changement significatif des pics de carbone atmosphérique et d'aluminium ne sont visibles. Si une excitation du matériau de la paroi a lieu, elle est limitée à l'hydrogène de la graisse (les particules d'oxyde de titane sont protégées par la graisse). Contrairement aux tirs laser effectués directement sur le vernis, aucune augmentation du signal de carbone n'est observée ici, suggérant que le composé organique n'est pas entièrement déstabilisé et excité par le plasma. Cet effet pourrait donc être limité à l'hydrogène présent en surface sur le vernis, les paramètres expérimentaux ne permettant pas de connaître précisément son origine.

Ces deux phénomènes possibles sont indiscernables dans les conditions de l'expérience. Afin de mettre en évidence un phénomène purement lié à un confinement de plasma il serait nécessaire de mener l'expérience sur une paroi avec moins d'hydrogène à la surface, par exemple par chauffage d'une paroi métallique (sans le vernis de  $\text{TiO}_2$ ) puis d'observer si le signal d'hydrogène à proximité de la paroi décroît avec la température. Malheureusement la cellule chauffante installée dans la chambre martienne ne peut fonctionner qu'en vide ( $< 10^{-3}$  mbar) et non en pression martienne. Le spectre mesuré au point 1 comporte des pics de titane, et la proximité mesurée à la paroi ne permet pas d'assurer qu'aucune interaction laser direct n'a eu lieu avec le vernis. Il n'est donc pas possible d'attribuer l'augmentation du signal d'hydrogène à un phénomène purement plasma à cette position. C'est cependant le seul point de mesure à présenter quelques modifications visibles sur les caractéristiques spectrales du plasma comme l'augmentation du continuum, et un léger élargissement des pics d'aluminium (figure 3-42).

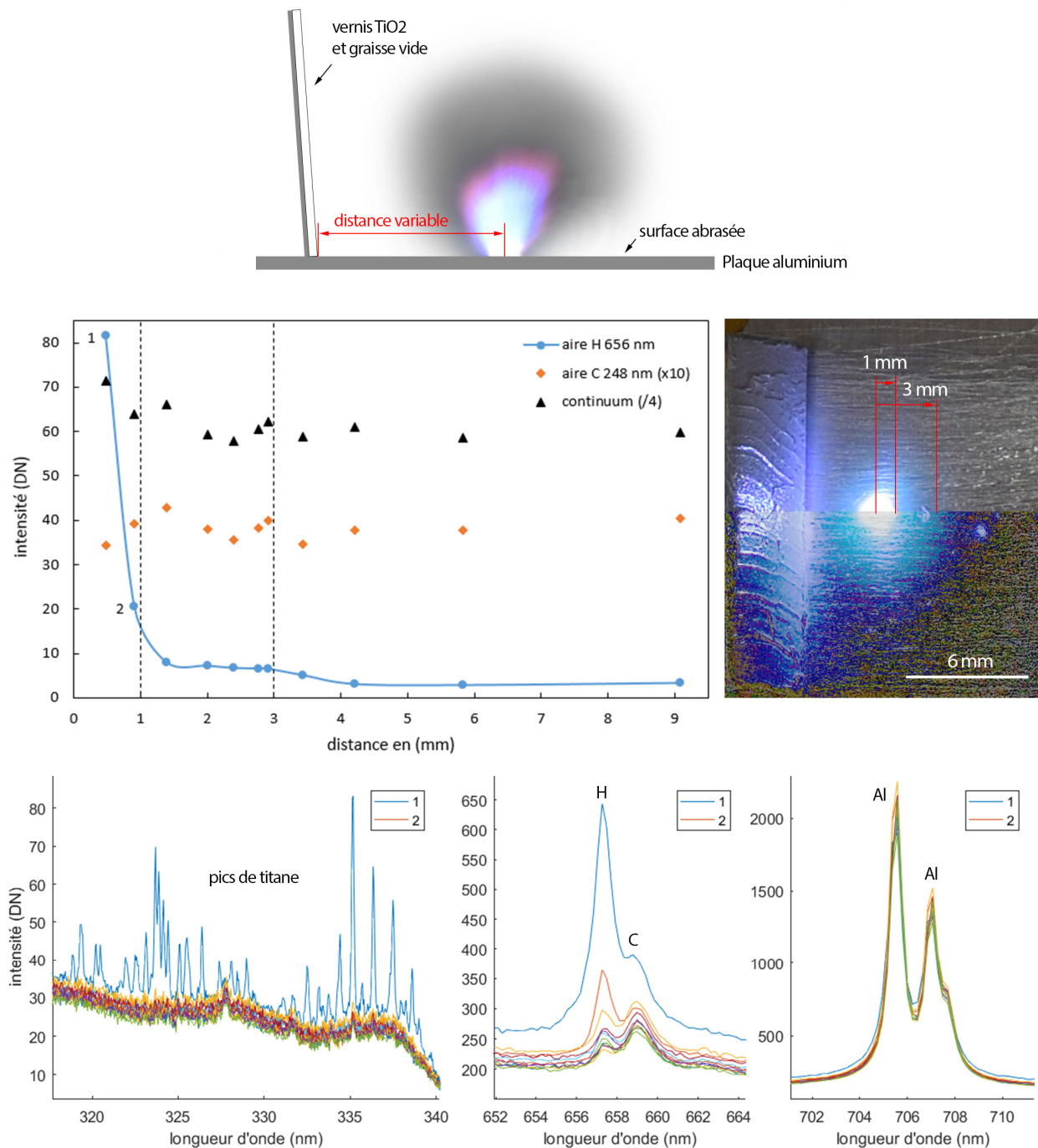


Figure 3-42 : Résultat de l'expérience de tirs sur plaque d'aluminium à différentes distances d'une paroi recouverte d'un vernis de graisse à vide mélangée à une fine poudre d'oxyde de titane (schéma du haut). Le résultat montre que l'hydrogène (aire normalisée au carbone à 248 nm) augmente avec la proximité des tirs à la paroi, alors que les autres caractéristiques du plasma restent constantes (pics d'aluminium, pics de carbone atmosphérique et continuum). De plus aucun signal de titane n'est observé jusqu'au point 2 (avant dernier point). L'image d'un tir vu de dessus (à droite) montre les rayons du plasma primaire (~1 mm) et plasma secondaire (~3 mm) reportés sur le graphique (à gauche) par les lignes en pointillées verticales.

### 3-7. Discussion sur le choix de normalisation

Les sections précédentes montrent que les différences induites par le choix de normalisation du signal d'hydrogène sont variées. Globalement, un premier choix peut être effectué en se basant sur la qualité de la courbe de calibration (section 2-6) obtenue pour des paramètres expérimentaux bien contraints, c'est-à-dire par exemple en se basant sur la valeur RMSE de chaque courbe. La dispersion obtenue sur les différentes courbes montre que la normalisation au carbone neutre à 248 nm ou l'oxygène à 778 nm sont les plus optimales, bien que la plupart des autres normalisations montrent une bonne corrélation du signal avec la teneur en eau.

Afin de déterminer quelle normalisation remplit au mieux les critères de succès énoncés plus haut (section 3-3), il est nécessaire de rassembler les résultats obtenus sur les différents paramètres expérimentaux. D'après les critères ci-dessus, la norme recherchée correspond à celle produisant un signal d'hydrogène le plus constant possible pour chaque variation de paramètre. Dans la pratique, on préférera donc choisir celle qui minimise l'écart-type du signal lorsque chaque paramètre varie dans un domaine couvrant l'ensemble des données utilisées. La table 3-2 rassemble les résultats sur la variabilité du signal d'hydrogène en fonction de la normalisation utilisée : en indiquant la valeur de l'écart-type du signal normalisé comme pourcentage de la valeur moyenne pour chaque expérience conduite.

Paramètre	Type d'échantillon	Domaine	H normalisé						
			Aire H	total	VNIR	cont	C658	C248	O778
Pression	Pastille bassanite	7 - 17 mbar	22%	10%	10%	19%	9%	6%	6%
Distance	poussière (premier tir)	2.2 - 4 m	48%	5%	6%	5%	25%	4%	1.7%
Energie laser	poussière (premier tir)	10 - 14 mJ	24%	1.6%	1.0%	4%	19%	0.5%	3%
Focus	Pastille bassanite	± 34 pas	22%	15%	16%	13%	18%	13%	13%
Variations du profil tir-à-tir (teneur en eau > 2 %m)	Pastille bassanite	100 tirs	21%	25%	28%	34%	22%	17%	16%
	Pastille gypse	30 tirs	23%	25%	27%	37%	8%	14%	16%
	Hexahydrite pellet	30 tirs	13%	13%	15%	23%	3%	17%	5%
	Pastille opale 1040	30 tirs	7%	9%	10%	14%	9%	9%	6%
	Fragment opale 1040	30 tirs	30%	33%	37%	48%	24%	29%	26%
	Fragment opale 1543a	900 tirs	42%	48%	57%	73%	42%	41%	37%
	Fragment opale 1039	150 tirs	22%	22%	26%	33%	16%	20%	18%
(teneur en eau < 2 %m)	Standard basaltique	50 tirs	11%	16%	15%	13%	13%	13%	11%
	Pastille apatite	50 tirs	7%	7%	8%	9%	6%	8%	7%
	Pastille de basalte	50 tirs	21%	22%	23%	27%	21%	22%	22%

Table 3-2 : Résumé des variations du signal d'hydrogène observées lors de la variation de paramètres expérimentaux dans un domaine donné. L'amplitude des variations est représentée par l'écart-type en pourcentage de la moyenne, pour l'aire du pic d'hydrogène non normalisé (Aire H), et pour chaque normalisation étudiée (total : spectre total des pics d'émission, VNIR : total du spectre VNIR (pics d'émission), cont : continuum ; C 658 : aire du doublet de carbone à ~658 nm, C 248 : aire du pic de carbone neutre à 247.9 nm et O778 : triplet d'oxygène à ~778 nm). Le code couleur est établi ligne par ligne et permet de mettre en évidence les normalisations produisant le signal d'hydrogène le moins constant. Pour les profils tir-à-tir, l'écart-type tir-à-tir est indiqué, pour le reste, l'écart-type point-à-point.

La table 3-2 montre que la plupart des normalisations réduisent les effets de l'irradiance laser (distance, focus, énergie) et de la pression totale sur le signal d'hydrogène. La normalisation au continuum semble la moins indiquée pour corriger l'effet de la pression totale et, plus important, amplifie surtout les variations tir-à-tir. Le carbone à 658 nm est moins fiable pour corriger les effets de l'irradiance laser probablement du fait de sa nature ionique. La normalisation au spectre total ou VNIR ne semble pas la plus optimale d'après les résultats rassemblés sur la table, et en pratique n'est pas utilisable sur les données martiennes du fait de la différence de réponse instrumentale entre les deux instruments. Elle semble également contre-indiquée lorsqu'il s'agit d'étudier la teneur en eau de mélanges en proportions variables entre phase hydratée et basalte anhydre, du fait de l'apparition progressive des pics associés aux éléments présents uniquement dans le basalte.

Parmi les normalisations testées, le pic de carbone neutre à 248 nm et celui de l'oxygène à 778 nm semblent être les deux proxys les plus indiqués. Bien que cela ne soit pas étudié particulièrement ici, le fait que le pic d'oxygène provienne partiellement des oxydes de l'échantillon, rend la normalisation vulnérable aux variations de teneur en oxygène de la cible. Cependant la teneur en oxygène ne varie que très peu sur l'ensemble des cibles martiennes connues. D'un autre côté, l'intensité du pic de carbone à 248 nm peut être difficile à estimer pour les cibles riches en fer du fait de la proximité des pics de fer rendant difficile le fit du spectre (voir annexe B – fig. 2). De plus, alors que la plupart des cibles martiennes ne contiennent que très peu, voire pas du tout de carbone, cette normalisation pourrait être biaisée par la présence de carbonates ou de matière organique, si ceux-ci venaient à être rencontrés en quantité significative.

### 3-8. Validations

Plusieurs tests peuvent être effectués afin de contrôler le bon fonctionnement de la normalisation et de la calibration du signal d'hydrogène. Un premier contrôle est effectué sur la cible de Macusanite. Il permet de valider à la fois normalisation et correction de réponse instrumentale. Même si cette cible est de faible teneur en eau (approximativement 0.5 %m), c'est la seule contenant de l'hydrogène connu dont deux fragments identiques, l'un conservé au laboratoire l'autre sur Mars monté sur le rover, peuvent être analysés par les deux instruments indépendamment. Malgré les caractéristiques différentes, les deux cibles doivent fournir un signal d'hydrogène similaire si la normalisation fonctionne. La cible de macusanite a été analysée en laboratoire après 24 h de mise en vide pour différentes focalisations afin de retenir les spectres obtenus pour le meilleur focus (10 points). Sur Mars, cette cible a été analysée de manière similaire afin d'obtenir plusieurs points autour du meilleur focus. Les résultats (figure 3-43) montrent que l'intensité du signal obtenue en laboratoire reste 10 fois inférieure à celle obtenue sur Mars, mais qu'une fois normalisée, l'intensité est très similaire. Les analyses ayant été effectuées à même distance, ce test confirme les différences de paramètres laser conduisant à un couplage laser-cible beaucoup plus faible en laboratoire, il confirme aussi que la normalisation permet de rattraper cette différence d'irradiance laser, pour tous les autres paramètres –y compris liés à la cible– identiques.

Un deuxième test permet aussi de vérifier la cohérence des résultats obtenus par les différentes normalisations dans des conditions expérimentales plus variées. Les veines de sulfates de calcium présentent l'intérêt d'être des cibles presque pures (voir chapitre 4 page 149), analysées à diverses distances et présentent différents couplages du fait de leurs caractéristiques physiques différentes, pour matrice chimique identique. En utilisant la calibration obtenue pour chaque normalisation (section 2-6) les données des veines ont

été comparées aux données de laboratoire. La figure 3-45 montre le signal de référence obtenu en laboratoire sur le gypse (teneur en eau théorique à 20.1 %m), la bassanite (teneur typique à 6.2 %m) et l'anhydrite comparé aux mesures martiennes effectuées sur les veines quasi pures. La correction de la réponse instrumentale a été appliquée pour les normalisations au carbone à 248 nm et à l'oxygène à 778 nm. En utilisant les normalisations au carbone à 248 nm, à 658 nm, à l'oxygène à 778 nm ou au spectre total ou VNIR, les résultats obtenus pour différentes normalisations sont cohérents entre eux et correspondent statistiquement à une hydratation caractéristique de la bassanite.

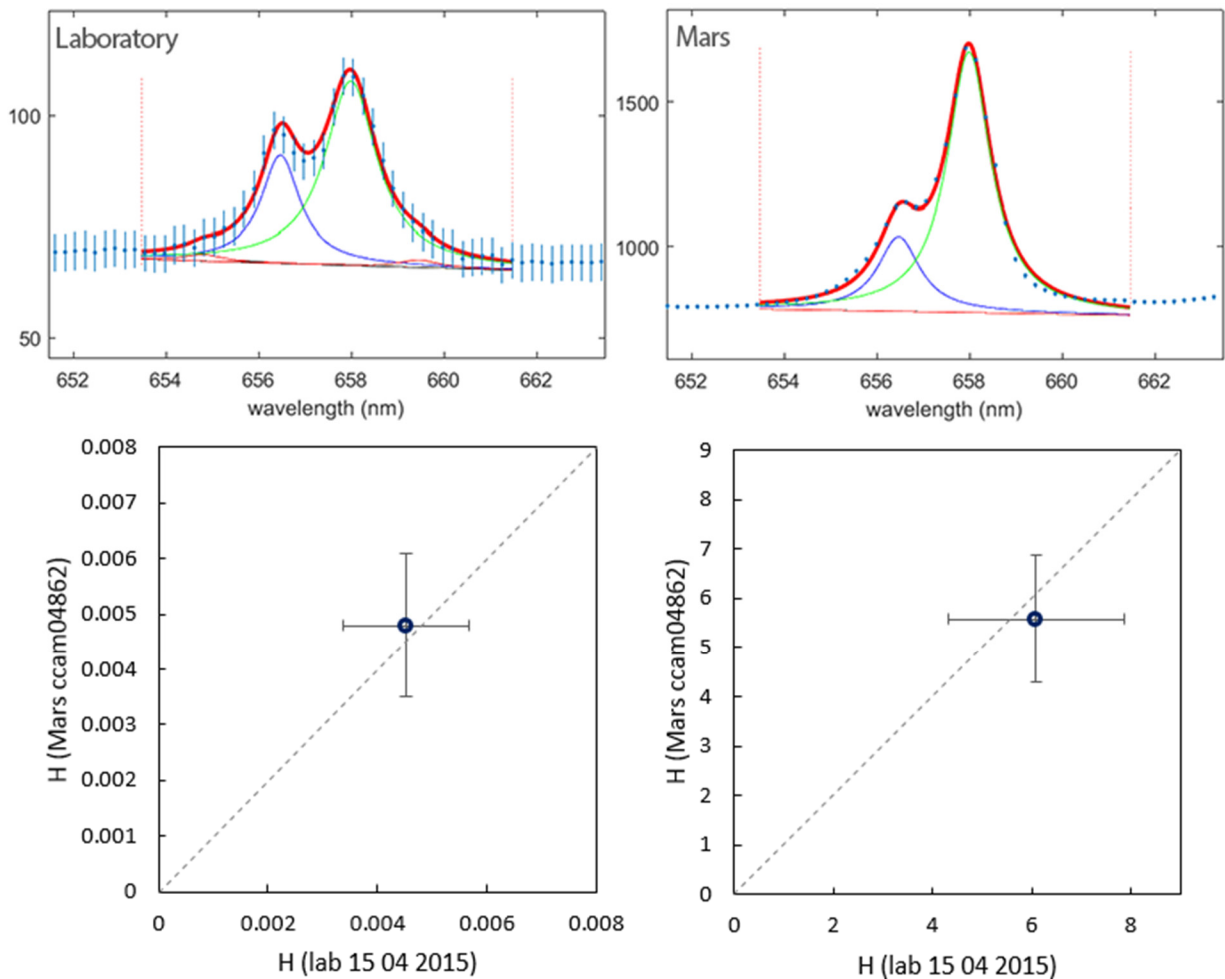


Figure 3-43 : Comparaison du signal d'hydrogène de la macusanite obtenu au laboratoire (en haut à gauche) et sur Mars (en haut à droite) à 1.6 m. En bas, l'aire du pic d'hydrogène est normalisée à l'oxygène à 778 nm (à gauche) et au carbone à 248 nm (à droite). Les barres d'erreur représentent l'incertitude à 1-sigma sur la valeur vraie liée à la correction de réponse instrumentale et l'écart-type point-à-point.

La normalisation au continuum produit un résultat différent, la dispersion des données obtenues sur les veines est beaucoup plus grande atteignant des valeurs presque similaires au gypse. Ce comportement est spécifique au continuum dont l'intensité peut considérablement augmenter avec le profil tir-à-tir (*e.g.* figure 3-31). Les profils tir-à-tir mesurés sur les sulfates de calcium sur Mars ont été moyennés et représentés figure 3-46 afin de les comparer aux profils de laboratoire. Dans les deux cas l'intensité du continuum

s’amplifie bien que l’augmentation soit plus importante sur les pastilles de laboratoire (+40% entre 5-10 et 25-30) que sur Mars (+9%). Ce type de différence, montrant que le profil d’intensité du continuum est probablement lié aux caractéristiques physiques de l’échantillon (et à leur variation sous l’effet de l’ablation), suggère que la dispersion observée sur les données martiennes normalisées au continuum provient de la diversité des caractéristiques physiques des cibles. Normalisé au carbone neutre ou à l’oxygène, le profil du signal est plus constant et comparable à celui de la bassanite.

Enfin, la validité de la calibration peut être testée *in situ* grâce aux mesures de teneur en eau fournies indépendamment par d’autres instruments du rover. En particulier, des mudstones (argilites) ont été échantillonnées par la foreuse du rover en plusieurs endroits. Chacun de ces sites de forage a été analysé par ChemCam directement sur la paroi du trou de forage. Les échantillons collectés sont par ailleurs analysés par pyrolyse jusqu’à 850°C par l’instrument SAM produisant une estimation de la teneur totale en espèces volatiles, dont l’eau. De plus, l’instrument DAN (Dynamic Albedo of Neutrons) mesure l’abondance en eau dans la sous-surface proche du rover (à échelle métrique) grâce à la signature d’atténuation et d’absorption neutronique de l’hydrogène. Considérant l’hypothèse que le milieu échantillonné peut être considéré homogène, les résultats de ces trois instruments sont comparés entre eux. La figure 3-44 montre une bonne correspondance entre les teneurs en eau prédites par la calibration du signal d’hydrogène de ChemCam et celles observées par SAM et DAN.

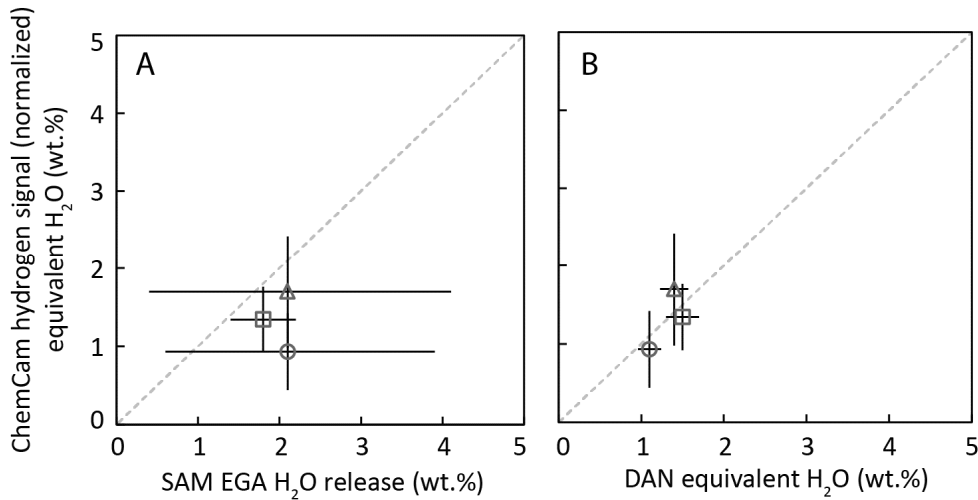


Figure 3-44 : Teneur en eau mesurée par ChemCam d’après la calibration du signal d’hydrogène normalisé au pic d’oxygène en fonction des teneurs obtenues par l’instrument de pyrolyse SAM (A) [Ming et al., 2014; Litvak et al., 2016] et par les mesures de DAN (B) [Litvak et al., 2014, 2016] pour les 3 premiers sites de forages réalisés sur Mars : John Klein (cercle), Cumberland (triangle) et Windjana (carré). Les barres d’erreur horizontales représentent le minimum et maximum des valeurs (assez dispersées) publiées pour les différentes pyrolyses (A), et les incertitudes données par les modèles des mesures DAN (B). Les barres d’erreur verticales représentent les incertitudes sur la mesure à 1-sigma liés à la calibration du signal et à la correction de la réponse instrumentale.

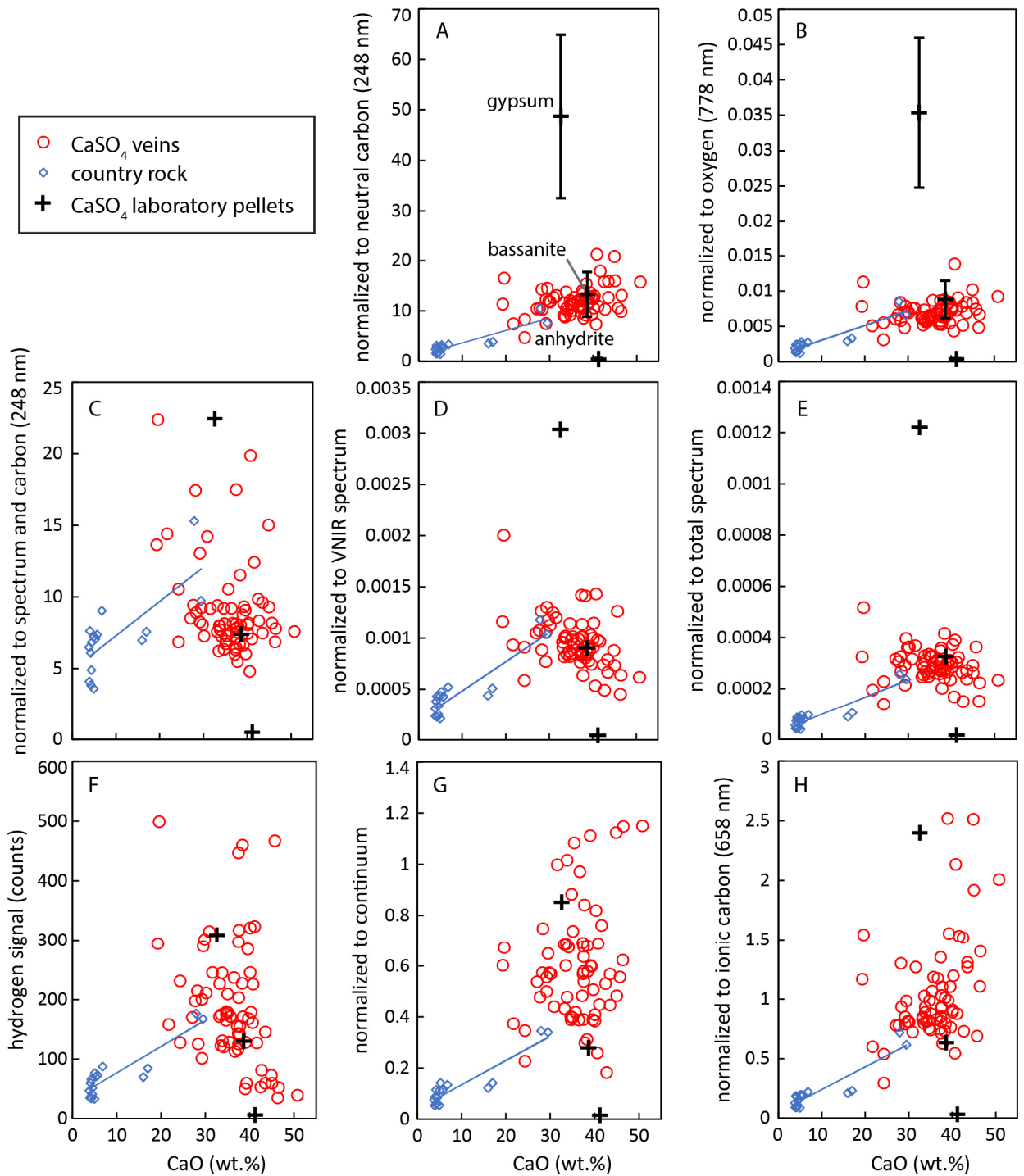


Figure 3-45 : Signal d'hydrogène en fonction de la teneur en calcium en utilisant différentes normalisations, pour les veines de sulfates de calcium analysées sur Mars (rouge) ainsi que pour les données obtenus dans un forage (Telegraph Peak) présentant une petite veine (losanges bleus) et la régression sur le mélange obtenu (droite bleue) [Rapin *et al.*, 2016]. Le signal correspondant aux pastilles de gypse, bassanite et d'anhydrite obtenu en laboratoire est représenté également (croix noires). Le signal est représenté sans normalisation (F). Pour les normalisations au carbone à 248 nm (A) et à l'oxygène (B), la barre d'erreur verticale repré-



sente l'incertitude sur la valeur vraie liée à la correction de la réponse instrumentale. La dispersion observée sur les données martiennes reflète principalement la variation des paramètres expérimentaux rencontrés sur Mars. Les données sont également représentées normalisées au carbone C 248 après division du pic de carbone par le spectre total UV, et le pic d'hydrogène par le spectre totale VNIR (C).

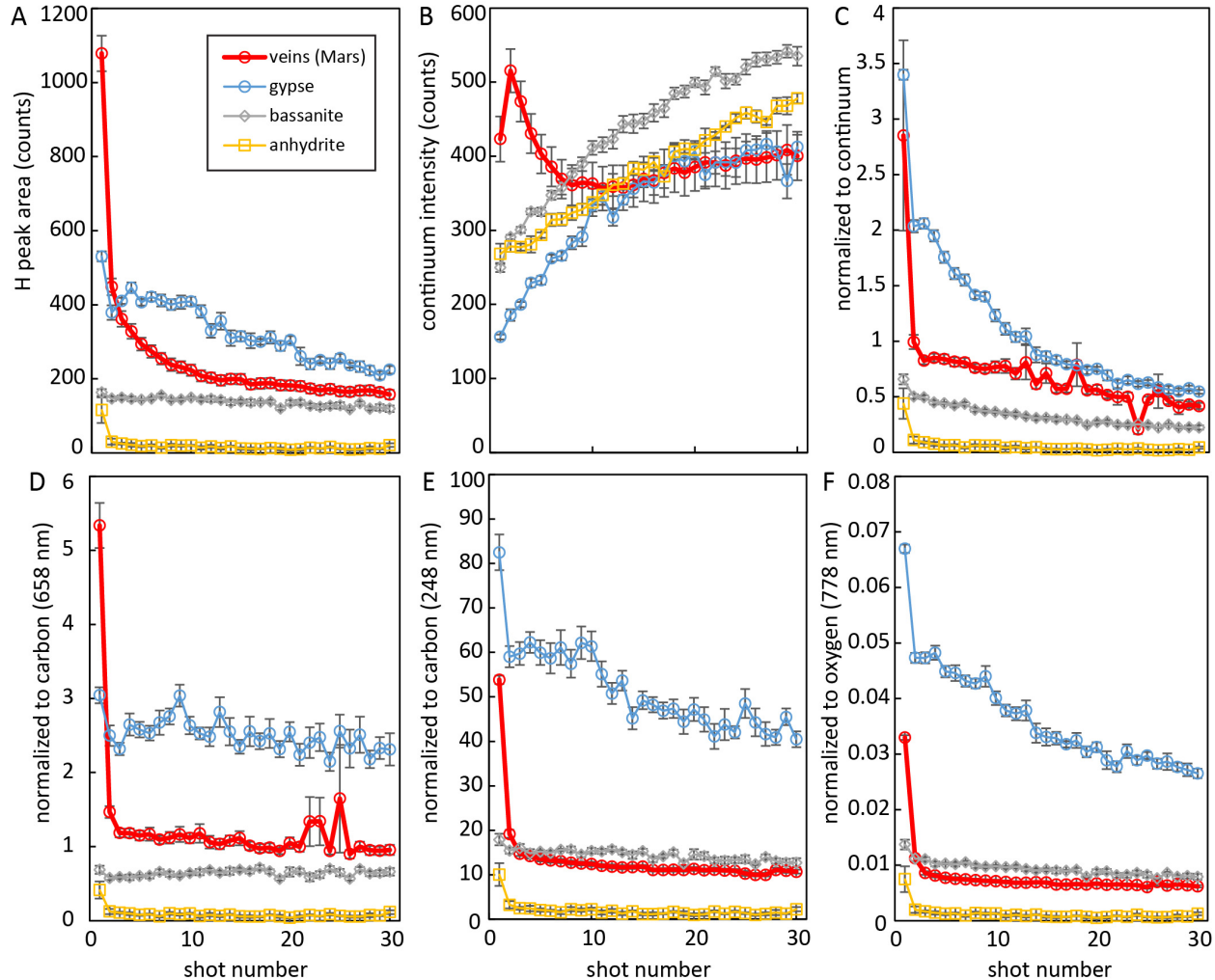


Figure 3-46 : Profils tir-à-tir moyens du signal d'hydrogène obtenu sur les sulfates de calcium au laboratoire et sur Mars (cercle et ligne rouge) (A). L'intensité du continuum (B) montre une augmentation. Différents types de normalisations sont représentés (C à F). Les barres d'erreur verticales représentent l'écart-type tir-à-tir pour chaque numéro de tir du profil. La correction de réponse instrumentale a été appliquée pour la normalisation au carbone 248 nm (E) et à l'oxygène (F) mais l'incertitude associée sur la valeur vraie n'est pas représentée.







1 cm

Veines de sulfate de calcium à 'Garden City' sol 946 vues par MAHLI



# Chapitre 4 Hydratation des sulfates de calcium

Ce chapitre présente les résultats apportés par cette première étude LIBS *in-situ* de l'hydratation des sulfates de calcium. Ces sulfates sont généralement le produit d'une altération aqueuse : ils précipitent d'une solution saturée sous forme de gypse ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) en fonction des conditions de température et de salinité. Une autre forme minérale intermédiaire existe, la bassanite ( $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) et résulte généralement de la déshydratation du gypse sous air, hors solution aqueuse. Les sulfates de calcium ont été identifiés *in situ* par ChemCam comme phase quasi pure sous forme de veines blanches par remplissage des fractures dans la roche. Les résultats de calibration (section 2-6) montrent que les 3 trois phases minérales sont discernables en LIBS. Les veines de sulfates de calcium présentent donc un intérêt certain pour une première étude de l'hydratation en LIBS, du fait de la pureté du matériau à l'échelle des mesures LIBS et des nombreuses observations effectuées *in situ* et des trois niveaux d'hydratation discernables. L'instrument d'analyse minéralogique par diffraction X (CheMin) permet également d'identifier ces phases minérales mais ces mesures se limitent à des échantillons moyens d'environ ~50 mg et tamisés (< 150  $\mu\text{m}$ ), extraits de la poudre des forages. Etant donné les dimensions typiques de ces veines, ce sont uniquement les mesures de ChemCam qui permettent d'associer à l'échelle submillimétrique les sulfates de calcium et leur niveau d'hydratation à des formations diagénétiques.

L'étude correspondante a fait l'objet d'une publication dans le journal *Earth and Planetary Science Letters* (annexe C). Ce chapitre commence par un rappel de la littérature des observations martiennes de sulfates de calcium puis les résultats de la publication sont résumés. La deuxième partie du chapitre décrit un certain nombre d'observations supplémentaires effectués par Curiosity depuis. Elle détaille les signatures observées sur les nouveaux terrains et discute des implications liées à l'ensemble de ces mesures d'hydratation. Pour la nomenclature des observations, telles celles dans les forages et unités géologiques rencontrées, se référer à la coupe stratigraphique présentée au chapitre 1 (figure 1-8)

## 4-1. Sulfates de calcium sur Mars

Les sulfates de calcium ont déjà été identifiés sur Mars depuis l'orbite. La spectroscopie de réflectance infrarouge permet d'identifier les formes hydratées grâce aux bandes d'absorption de l'eau ou de groupes cations-OH dans le minéral. L'anhydrite est de ce fait difficile à détecter par cette technique du fait de l'absence des bandes caractéristiques. De plus, le gypse et la bassanite sont difficiles à différencier car les bandes d'absorption présentent des caractéristiques similaires [Bishop *et al.*, 2014]. L'observation orbitale infrarouge hyper-spectrale, mise en œuvre par les instruments OMEGA et CRISM, a permis d'identifier quelques unités géologiques contenant des sulfates de calcium : des dunes de gypse dans les régions polaires

du nord à Olympia Planitia [Langevin *et al.*, 2005] et, à des latitudes plus basses, des dépôts blanchâtres portés à la surface par l'érosion et dont la signature spectrale est similaire au gypse [Gendrin *et al.*, 2005], à Iani Chaos [Gilmore and Greenwood, 2009] et Noctis Labyrinthus [Weitz *et al.*, 2013]. D'autres études montrent que sur certains sites, ces signatures spectrales des sulfates de calcium ressembleraient davantage à la bassanite notamment dans une région de Wrath Vallis à l'intérieur d'une strate horizontale située sous une couche de phyllosilicates [Wray *et al.*, 2010] et dans une strate d'altération de Noctis Labyrinthus (Mangold *et al.*, 2010) semblant résulter de l'interaction relativement récente d'eau (probablement sous forme de glace) avec une couche de cendres volcaniques.

D'autres moyens orbitaux comme la spectroscopie des rayonnements gamma permettent de dresser les abondances de certains éléments [Boynton *et al.*, 2007] et notamment de soufre à l'échelle régionale. Ces observations montrent qu'à l'échelle globale de la surface de Mars le soufre est davantage associé au fer et à l'hydrogène [Karunatillake *et al.*, 2014]. *In situ*, les pyrolyses sur un échantillon de sol d'un dépôt éolien montrent qu'une le soufre se libère à des températures qui pourraient correspondre aux sulfates de fer, mais que cette phase porteuse de soufre est vraisemblablement mal cristallisée d'après les analyses de diffraction X [Leshin *et al.*, 2013]. Ces résultats suggèrent que les occurrences de sulfates de fer sont dominantes à la surface de Mars comparé aux sulfates de calcium. Il n'est donc pas étonnant que l'identification de sulfates de calcium hydratés ne soit limitée qu'à des occurrences locales sporadiques. Aussi, bien que l'anhydrite ne soit pas détectable en spectroscopie infrarouge, ce résultat de spectroscopie gamma limite son abondance à la surface.

Avant l'arrivée de MSL/Curiosity, les rovers Spirit et Opportunity ont également pu mettre en évidence la présence de sulfates de calcium à la surface de Mars. Les mesures par APXS et MiniTES de Spirit dans les sols creusés par le sillage des roues, correspondent à une certaine teneur moyenne en sulfates principalement de magnésium mais aussi fer et calcium [Wang *et al.*, 2006]. Opportunity a rencontré près du cratère Endeavour des veines dont l'une –appelée Homestake– a été analysée par l'instrument APXS : la corrélation et les proportions des abondances de Ca et S permettent d'identifier le  $\text{CaSO}_4$  [Squyres *et al.*, 2012]. Cependant, l'APXS n'est pas sensible à l'hydrogène, l'hydratation repose sur une observation de réflectance multispectrale de la caméra PanCam dont la signature de certaines portions de la veine est compatible avec une forme hydratée de sulfate de calcium, bassanite ou gypse. Les données de l'instrument MiniTES permettent également d'estimer une composition minérale moyenne des cibles pour des abondances supérieures à un minimum de détection de l'ordre de 5-10% [Christensen *et al.*, 2003]. Les sulfates de calcium ont été identifiés de cette façon dans certaines composantes des roches : ~10 % d'anhydrite dans des roches volcaniques enrichies en phosphore par Spirit [Ruff *et al.*, 2008], ~10 % également d'un mélange anhydrite et bassanite dans un ensemble de grès (*sandstones*) enrichis en silice [Glotch *et al.*, 2006].

#### 4-2. Veines dans le cratère Gale

Des veines blanches, correspondant au remplissage de fractures, sont observées dans le cratère Gale dès l'arrivée dans les premières unités sédimentaires (figure 4-2). Leur composition, proche du sulfate de calcium pur, est identifiée par ChemCam grâce à l'observation combinée des pics d'émission principaux de calcium et de soufre et en l'absence ou seulement de la présence en traces d'autres éléments [Nachon *et al.*, 2014a] (figure 4-3, 4-1). L'orientation aléatoire et la forme rectiligne des fractures traversant les di-

verses couches sédimentaires suggèrent que leur formation et la déposition des sulfates ont eu lieu longtemps après lithification des sédiments. Néanmoins, la morphologie présente dans le détail une diversité impressionnante de textures et formes particulières. Dans l'unité de 'Sheepbed' à Yellowknife Bay (figure 1-8) composée des mudstones les plus anciennes, certaines veines de sulfates de calcium correspondent au remplissage de nodules formant parfois des grappes suivant des alignements aléatoires. Ces formations pourraient correspondre à la croissance de cristaux de sulfates de calcium dans la mudstone encore peu consolidée avant ou pendant la lithification [Schieber *et al.*, Submitted; Stack *et al.*, 2014]. De plus, la texture de type 'Chicken-wire' visible sur certaines veines exposées sur la tranche est indicatrice de déshydratation/réhydratation possiblement liée à l'enfouissement et l'exhumation des sédiments [Nachon *et al.*, 2014a].

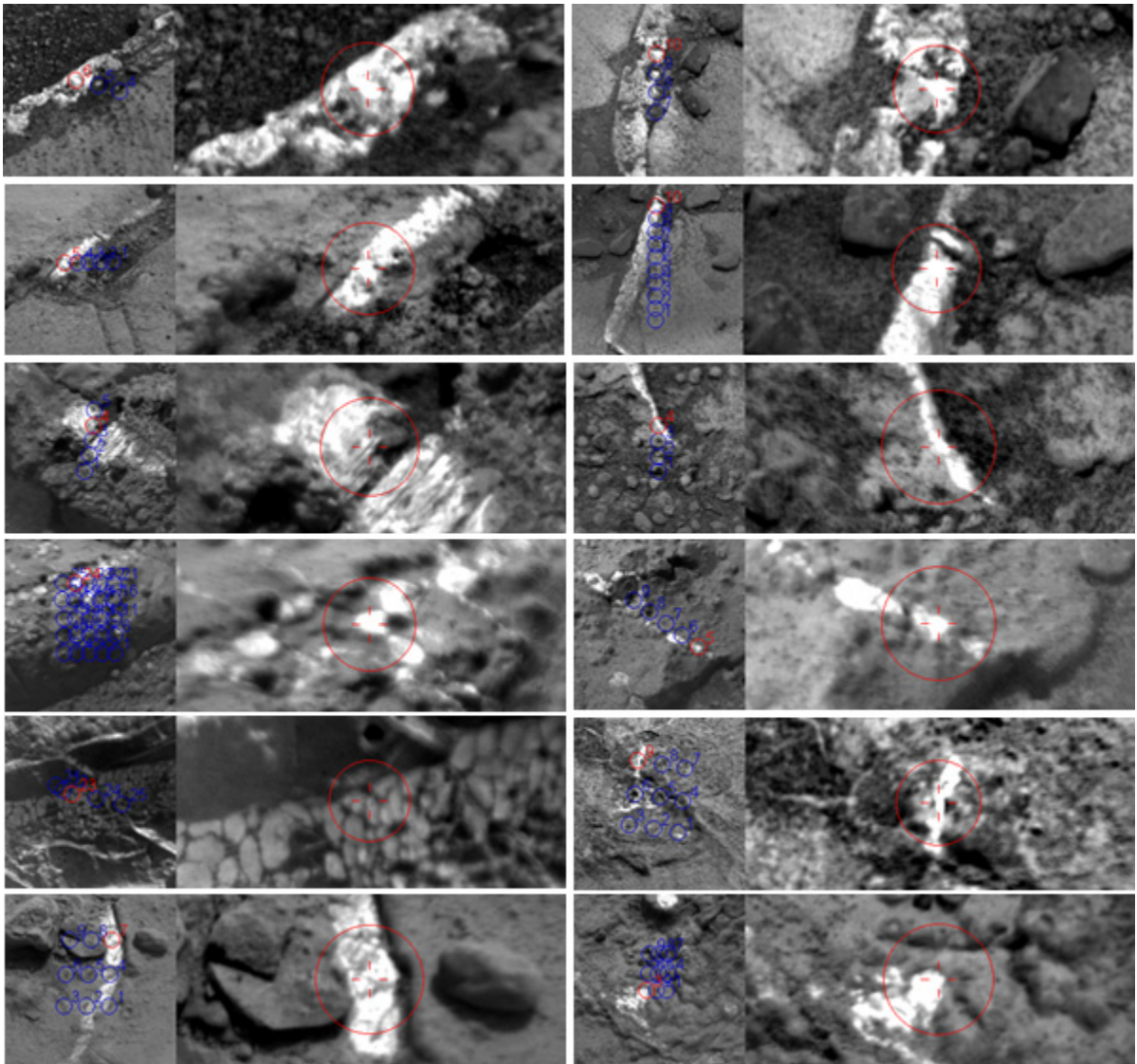


Figure 4-1 : Exemples de plans détaillés obtenus par la RMI de ChemCam (pour chaque cible : RMI à gauche, zoom à droite) montrant les points documentant différentes veines blanches *in situ* (réticule rouge). Le cercle rouge représente pour chaque cible un diamètre de 5 mm.



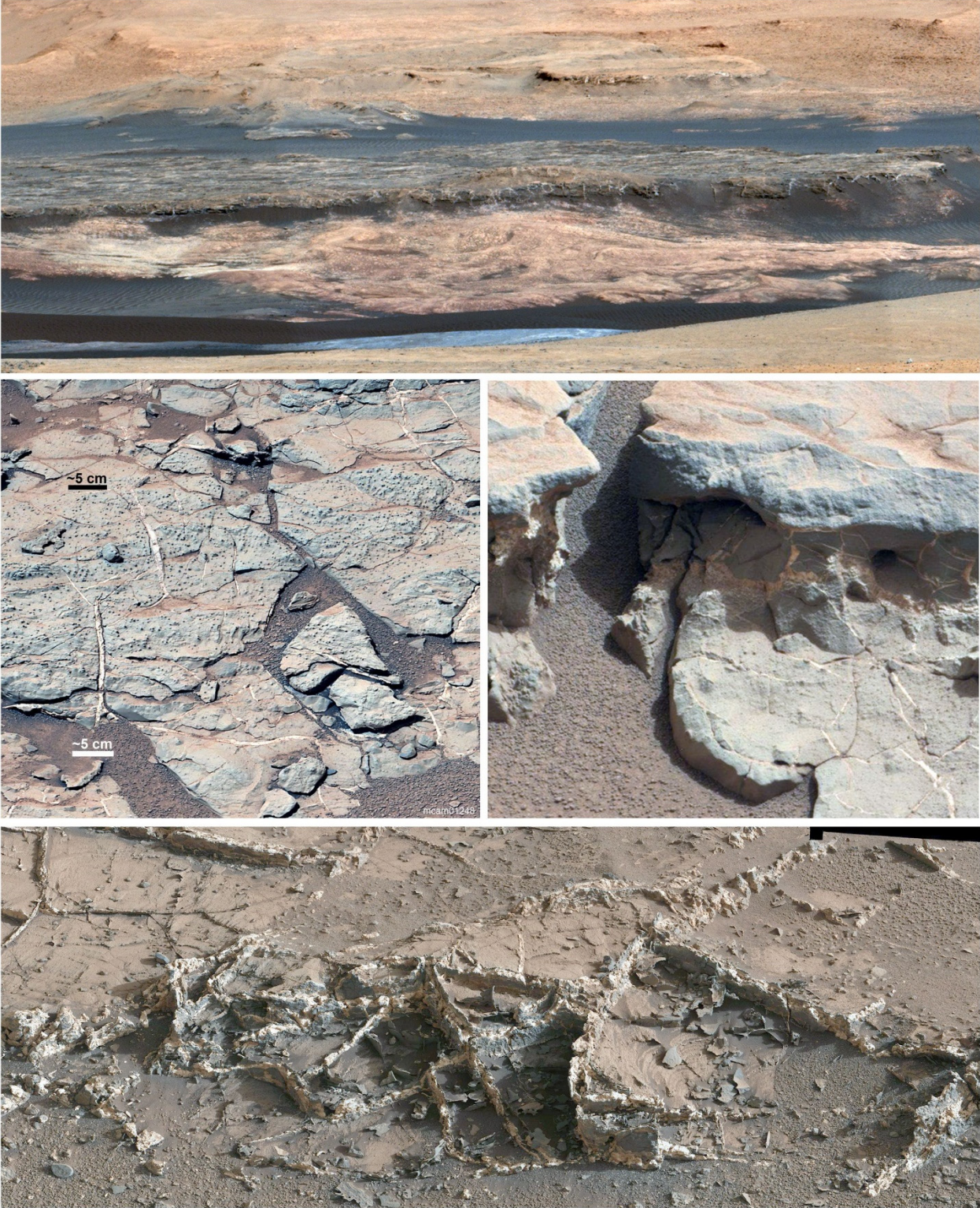


Figure 4-2 : Images illustrant différents réseaux de veines de sulfates de calcium observés dans le cratère Gale. (Images MastCam sol 23, 153 298 et 926)

Depuis ce premier site et jusqu'à présent, Curiosity a parcouru une distance de plus de 12 km et n'a pas cessé de rencontrer ces veines blanches. Elles traversent les unités stratigraphiques à travers les différentes lithologies : sandstones, mudstones et conglomérats. La plupart des observations morphologiques montrent que ces veines se sont globalement formées après la lithification des sédiments c'est-à-dire tard dans le processus diagénétique, bien que certaines morphologies comme celle des nodules suggèrent une formation probablement plus précoce au cours de la diagénèse. Certaines unités comportent une plus grande densité et diversité de veines, comme à Yellowknife Bay mais aussi à Garden City (figure 4-2). Le réseau de veines observé sur ces unités pourrait correspondre à un phénomène de fracturation hydraulique [*Shearman et al.*, 1972; *Cosgrove*, 2001]. Ce phénomène peut se produire lorsque la plus faible perméabilité des couches supérieures permet à la pression hydrostatique d'augmenter et engendre une fracturation de la roche. L'hydrofracturation et la génération d'un réseau de petites veines secondaires peuvent également être liées à la réhydratation d'anhydrite en gypse du fait de l'augmentation de volume. Ce phénomène se produit sur Terre lors de l'exhumation de sédiments contenant de l'anhydrite, du fait du gradient de température et de l'omniprésence d'eau dans les sédiments terrestres [*Warren*, 2006]. Sur Mars, l'hydrofracturation, si elle a eu lieu lors de la phase d'exhumation, a dû dépendre fortement de la disponibilité en eau liquide.

Ces observations indiquent une histoire diagénétique globalement tardive et probablement marquée par de multiples apports en eau. Les caractéristiques de ces événements tardifs, notamment la température des fluides mais aussi la salinité, sont enregistrées dans le type de minéral encore présent dans les veines, donc de leur hydratation.

#### 4-3. Mesures d'hydratation

CheMin n'étant pas en mesure d'analyser une veine pure par forage, et l'échelle de sensibilité de DAN dépassant le mètre, ChemCam devient l'unique instrument à bord de Curiosity directement sensible à la teneur en hydrogène des cibles et donc capable de déterminer le niveau d'hydratation des veines. Les données présentées dans cet article correspondent aux points de mesure LIBS identifiés sur les veines blanches par un critère d'imagerie. D'après la calibration du signal d'hydrogène effectuée en laboratoire sur les pastilles de sulfate de calcium (section 2-5.3), les données de près de 70 différents points LIBS obtenus sur les veines pures (jusqu'au sol 1248) montrent que la teneur en eau correspondante est proche de celle de la bassanite. La plupart des veines sont groupées autour d'une teneur moyenne d'environ 6.9 %m (proche de la teneur typique de la bassanite à 6.2 %m). Sur les données publiées, obtenues jusqu'au sol 1248, le signal comporte une certaine dispersion point à point mais ne présente aucun exemple clair de la présence de gypse ou d'anhydrite dans ces veines (figure 4-5).

Cette étude s'appuie sur les analyses effectuées par CheMin dans différentes mudstones pour lesquelles une faible proportion de petites veines a vraisemblablement contribué à l'échantillon prélevé. Sur le site de forage 'Telegraph Peak' (TP), ces analyses révèlent la présence dans la mudstone d'une faible teneur (proche de la limite de détection) à la fois d'anhydrite et de bassanite [*Rampe et al.*, Submitted]. A l'intérieur du trou de forage, ChemCam a pu analyser une petite veine montrant une corrélation évidente du signal d'hydrogène avec la teneur en CaO des points de mesure et la proximité avec la veine blanche (figure 4-4). Les autres analyses XRD effectuées à 'Yellowknife Bay' indiquent la présence dans la mudstone d'anhydrite et de bassanite en faibles proportions (à peu près égales), mais pas de gypse. Dans le

trou de forage, un réseau de petites veines est clairement apparent mais sur les 7 points échantillonnant la paroi, seulement 1 point présente un léger enrichissement en CaO à proximité du matériel clair (figure 4-4).

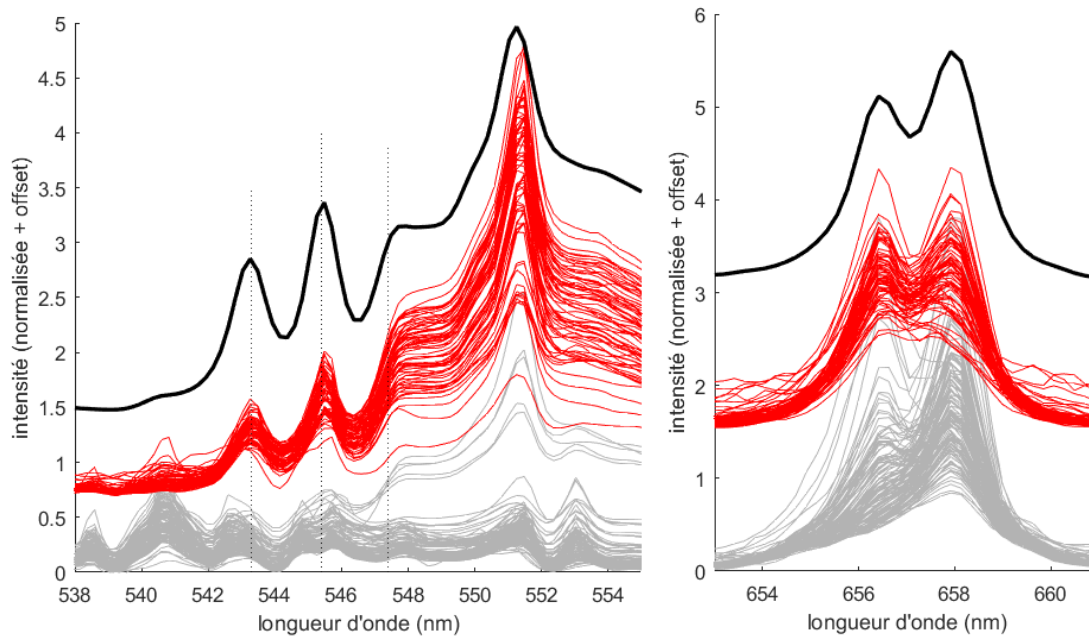


Figure 4-3 : Ensemble des spectres normalisés obtenus sur les veines martiennes (rouge, 70 spectres) et sur la roche environnante (gris, 130 spectres) utilisés pour l'étude [Rapin *et al.*, 2016]. Le spectre d'une pastille de bassanite (noir) mesuré en laboratoire est également représenté en référence. Ces sous-figures représentent les pics d'émission du soufre (à gauche, pointillés, S II à 543.3, 545.4 et 547.4 nm) et le pic d'hydrogène à 656.6 nm (à droite).

Les autres sources du signal d'hydrogène observé sur les spectres de ChemCam peuvent être écartées. Premièrement, bien que d'autres éléments soient présents dans les veines, leur abondance est très faible, tel qu'indiqué par la teneur en calcium proche de celle de sulfates de calcium purs. Même si ces phases mineures étaient hydratées, leur abondance ne pourrait porter la teneur moyenne en eau à une valeur proche de 6 %m. Deuxièmement, l'adsorption d'eau sur la surface peut artificiellement augmenter le signal d'hydrogène (section 3-5), cependant les mesures sont effectuées de jour lorsque l'humidité relative est très faible (très en dessous de la sensibilité de REMS à 2%) limitant fortement l'eau adsorbée. De plus, les autres points analysés à l'intérieur du forage (par exemple dans Telegraph Peak) auraient également été affectés par la présence d'eau adsorbée, or la figure 4-5 montre que le signal d'hydrogène augmente avec le calcium jusqu'à un facteur  $\sim 3$ .

Depuis la publication de l'étude [Rapin *et al.*, 2016] (annexe C), un calcul plus précis des incertitudes sur la calibration a pu être effectué. Le résultat sur la teneur en eau des cibles martiennes par le signal d'hydrogène normalisé au carbone neutre et à l'oxygène est dominé par l'incertitude liée à la correction de réponse instrumentale (section 3-2.4) pour les teneurs en eau de l'ordre de 6 %m. La teneur en eau recalculée pour la moyenne des veines observées, initialement de  $6.9 \pm 1.0$  %m, correspond à  $5.4 \pm 1.7$  %m en tenant en compte l'incertitude sur la valeur vraie (liée au facteur de correction de la réponse instrumentale) qui n'était pas prise en compte dans la publication. La valeur typique pour la bassanite étant de 6.2 %m la

nouvelle prédiction ne change pas le résultat principal, car il s'agit d'une incertitude sur la valeur vraie. En effet, les résultats sur la normalisation et la calibration montrent que le signal d'hydrogène augmente linéairement avec la teneur en eau (section 2-6) ; or, la moyenne du signal d'hydrogène obtenu sur les veines est  $\sim 3$  fois supérieure à la moyenne du signal obtenu sur les roches environnantes, analysées dans des conditions similaires. Par conséquent, en effectuant une calibration *in situ* grâce aux teneurs en eau mesurées par les instruments DAN et SAM dans les mudstones ( $\sim 1.5 - 2.5$  %m en moyenne), on obtient une teneur en eau des veines à  $\sim 4.5 - 7.5$  %m. Ce résultat, obtenu indépendamment de la correction de réponse instrumentale et donc de l'incertitude sur la valeur vraie, est compatible avec la présence de bassanite dans les veines.

Les mesures d'hydratation effectuées par ChemCam sur l'ensemble des veines montrent que l'anhydrite vue par CheMin lors du forage dans la mudstone est donc probablement présente sous forme de ciment à grain fin dans la matrice de la roche, puisque les mesures LIBS répétées sur la mudstone ne révèlent pas d'enrichissement point-à-point en calcium ; tandis que la bassanite se retrouve donc majoritairement dans les veines.

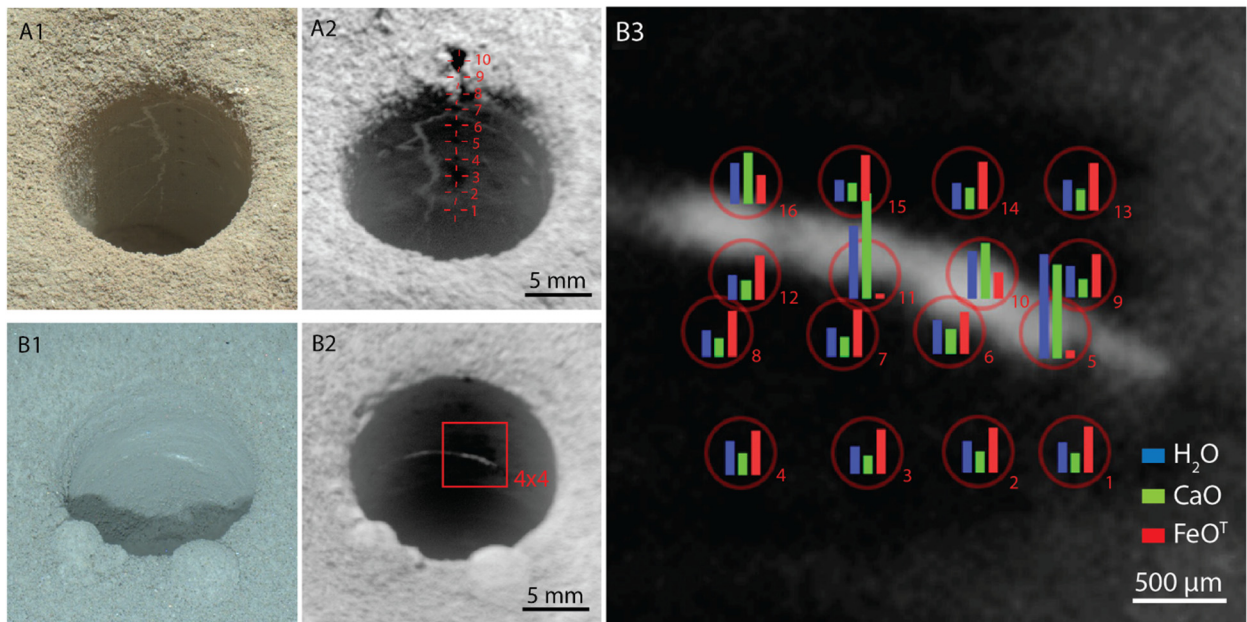


Figure 4-4 : Documentation de ChemCam dans les trous de forages. Une image MAHLI de John Klein (A1) et une image RMI annotée de la position des points LIBS (A2). Une image MAHLI éclairée de nuit à Telegraph Peak (B1) et une image RMI avec la position approximative du raster 4x4 en grille effectué sur la paroi (B2). Une vue rapprochée de cette observation (B3) représentant la position approximative de chaque point ainsi que l'abondance en CaO, FeO<sub>T</sub> et H<sub>2</sub>O (d'après Rapin et al. [2016]).

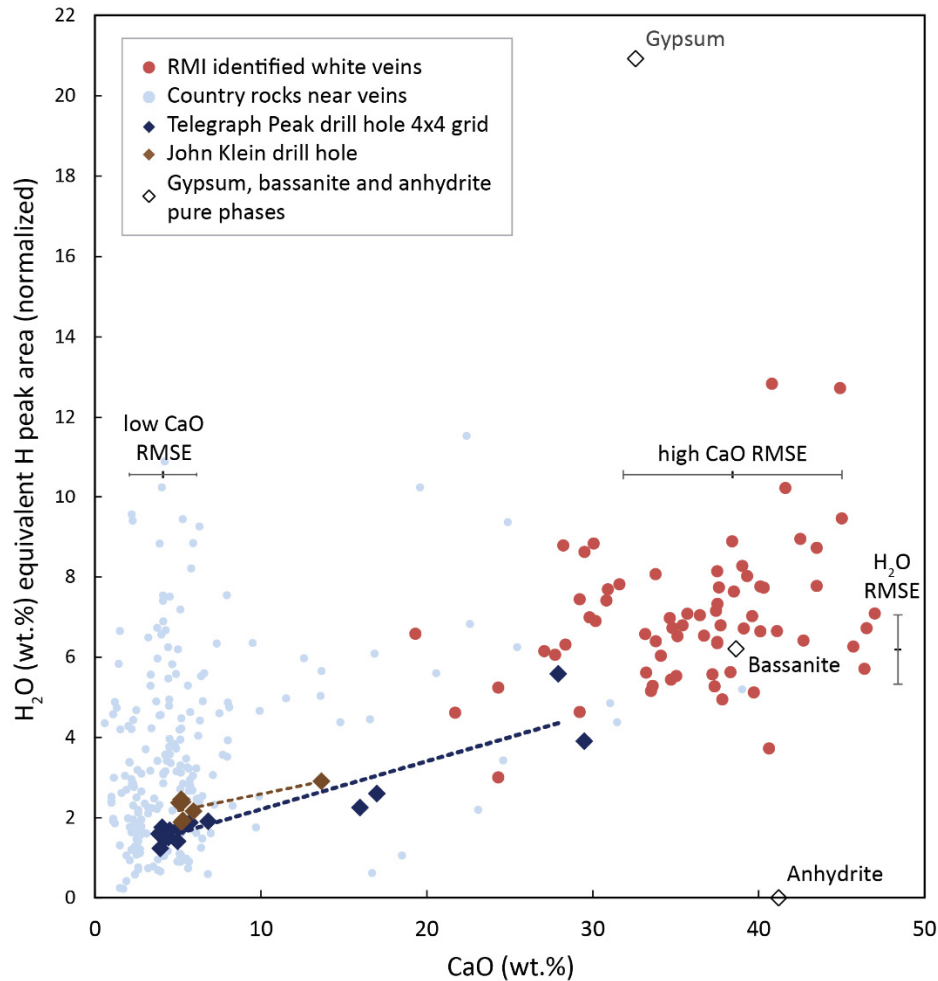


Figure 4-5 : Teneur en eau en fonction de la teneur en CaO pour des cibles particulières dans le cratère Gale : points obtenus sur les veines blanches (rouge), sur les roches avoisinantes (bleu pâle) et dans les trous de forage John Klein et Telegraph Peak (losanges marrons et bleus, figure 4-4). Les barres d'erreurs indiquent l'incertitude sur la composition correspondant à l'erreur quadratique moyenne sur la calibration. Les compositions théoriques de l'anhydrite, bassanite et gypse sont représentés en référence (d'après Rapin et al. [2016]).

#### 4-4. Stabilité

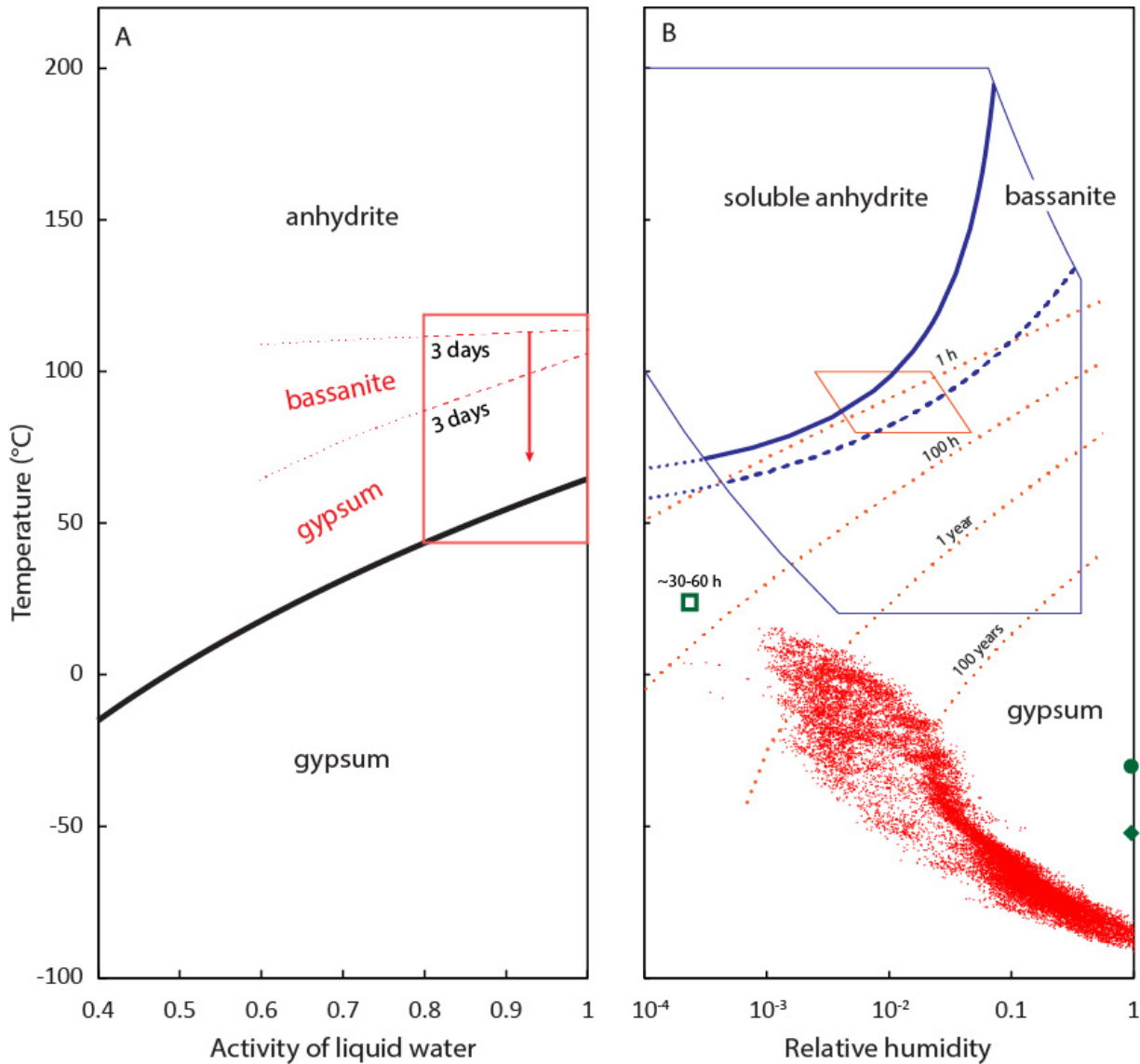
Comme développé dans l'étude Rapin et al. [2016] (annexe C), la bassanite est un minéral dont les occurrences naturelles sont très rares sur Terre et principalement limitées aux climats chauds et très arides. Il s'agit néanmoins de la forme minérale correspondant au plâtre de Paris dont  $\sim 10^{11}$  kg sont produits chaque année en déshydratant du gypse par chauffage [Singh and Middendorf, 2007]. Pour les besoins de cette industrie du plâtre, la stabilité des sulfates de calcium a été très largement étudiée et reste encore aujourd'hui un domaine de recherche actif [Stawski et al., 2016]. Alors que les domaines de stabilité du gypse et de l'anhydrite en solution en fonction des conditions de température et de salinité peuvent être clairement établis [Freyer and Voigt, 2003], la bassanite est une espèce minérale métastable, c'est-à-dire que sa présence en solution est limitée dans le temps. Des études récentes montrent qu'elle est la première à précipiter en solution avant la formation du gypse [Van Driessche et al., 2012] et que sa cinétique de transition vers

l'anhydrite est lente et contrôlée par la salinité et la température [Ossorio *et al.*, 2014]. Du fait que l'anhydrite ne peut se réhydrater dans les conditions actuelles hyperarides du cratère Gale et étant donnée les conditions de température étroites requises pour la précipitation directe de bassanite en solution, la bassanite observée dans les veines provient le plus probablement de la déshydratation du gypse (figure 4-7).

Pour un sulfate de calcium hors solution, sous air, les transitions dépendent principalement de la température et de l'humidité relative. Dans ces conditions, les domaines de stabilité des différentes phases sont encore peu connus en particulier pour les basses températures et les faibles pressions de vapeur d'eau. La figure 4-6 rassemble les principaux domaines de stabilité et conditions de transitions définis par les résultats expérimentaux et thermodynamiques. En particulier, Oetzel *et al.* [2000] ont caractérisé les domaines de température et d'humidité relative pour lesquels le gypse se déshydrate en bassanite de façon irréversible dans le temps imparti des expériences (< 24h). L'expérience montre également les conditions pour lesquelles s'effectue la transition bassanite-anhydrite soluble de façon réversible. Robertson and Bish [2013] ont étudié la cinétique de déshydratation du gypse à faible pression de vapeur d'eau à températures ambiante; leur résultat extrapolé suggère que le gypse n'est pas stable en conditions martiennes sur des temps suffisamment longs. Néanmoins, Vaniman *et al.* [2009] ont montré qu'à -30 °C et au contact de glace d'eau, la bassanite se réhydrate en gypse entièrement au bout de 2 ans.

Ces différents résultats montrent que les conditions précises de déshydratation du gypse à faibles humidités relatives et basses températures sont encore inconnues. La présence de bassanite suggère qu'un apport minimum de chaleur est assez probable, par exemple par enfouissement, mais surtout qu'un climat hyperaride est nécessaire, indispensable à la déshydratation du gypse et à la conservation de la bassanite sur le long terme. Il est difficile de contraindre la forme initiale du sulfate de calcium présente lors de la précipitation dans les fractures puisque des changements ultérieurs de températures d'eau, qui serait éventuellement encore présente après la première cristallisation des veines, ont pu changer l'hydratation du minéral. La présence de bassanite par déshydratation du gypse implique cependant de trouver du gypse lors de la dernière présence d'eau liquide dans les veines, pour laquelle la température n'excédait donc pas 60 °C, car au-delà l'anhydrite se serait formée.

Ce scénario est tout à fait compatible avec un processus d'hydrofracturation lié à l'hydratation d'anhydrite en gypse au contact d'eau à basse température, près de la surface. Cependant, la présence d'anhydrite dans la matrice des sédiments suppose dans ce cas une réhydratation seulement partielle. Ce dernier événement aqueux aurait été suffisamment court, ou la roche suffisamment imperméable pour que l'eau ne puisse percoler efficacement à l'intérieur des sédiments et sa présence se serait alors limitée aux veines. De façon alternative, l'eau aurait pu percoler dans le sédiment mais une différence de salinité aurait favorisé la précipitation d'anhydrite dans les sédiments, mais de gypse dans les veines.



Figurez 4-6 : Stabilité des sulfates de calcium et données cinétiques expérimentales en fonction de la température et de l'activité de l'eau pour une solution aqueuse (A) et, hors solution, pour différentes humidités relatives (B). A gauche (A) sont représentés la transition gypse/anhydrite en solution (ligne noire) [Raju and Atkinson, 1990; Freyer and Voigt, 2003] et le domaine couvert par les expériences de cinétique d'Ossorio et al. [2014] (lignes rouges et flèche). Les frontières cinétiques délimitent les phases en solution après 3 jours, et l'évolution ultérieure (flèche). A droite (B) les données extrapolées de Robertson and Bish [2013] sur le temps nécessaire à la déshydratation du gypse (orange pointillés) dans un domaine expérimental étroit (rectangle orange). Les expériences de Oetzel et al. [2000] sur un plus large domaine (bleu) : transition réversible entre bassanite et anhydrite soluble (courbe bleue) et déshydratation du gypse sur un temps court (bleu pointillé). Les expériences à basse températures de Vaniman and Chipera [2006] et Vaniman et al. [2009] sont représentées également : déshydratation du gypse en bassanite en 30-60h (carré vert) et réhydratation de la bassanite en gypse sous glace d'eau (rond vert), pas de gypse observé à -53°C en 3 ans (losange vert). Les données heure-par-heure de l'humidité relative et de la température mesurées par REMS représentent l'étendue des conditions diurnes dans le cratère Gale (rouge). D'après Rapin et al. [2016].

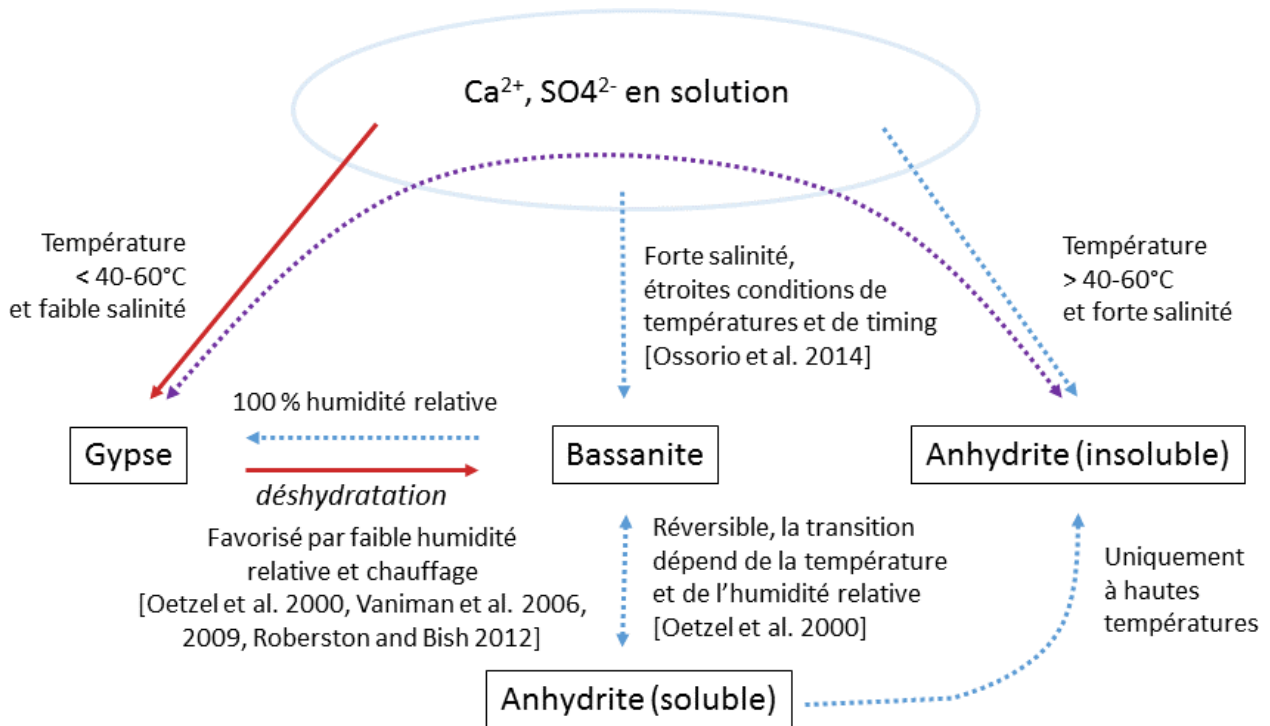


Figure 4-7 : Schématisation des différentes transitions possibles dans le système  $\text{CaSO}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$  en référence à la problématique de l'hydratation des sulfates de calcium du cratère Gale : le scénario des transitions indiquées par la présence de bassanite est représenté par les flèches rouges. Les autres transitions possibles sont indiquées en pointillés. La flèche en pointillés violets souligne la nécessité du contact avec l'eau liquide, donc passage en solution, afin d'assurer la transition entre anhydrite et gypse.

#### 4-5. Diversification des signatures observées

Le calcul d'incertitude sur la valeur vraie permet d'établir les points de mesure s'écartant significativement de la teneur en eau de la bassanite. Le signal d'hydrogène de l'ensemble des points obtenus sur les veines présente une certaine dispersion : l'écart type correspond à une variation de teneur en eau de  $\pm 1.75$  %m (par coïncidence similaire à l'incertitude sur la valeur vraie) supérieure à l'erreur quadratique moyenne sur la calibration (RMSE) à 1.0 %m. Effectivement, dans un certain nombre de veines une faible teneur en eau est mesurée, en particulier sur des observations plus récentes sur la trajectoire du rover. La figure 4-11 montre que le signal d'hydrogène obtenu sur ces veines est inférieur à la valeur basse prédite pour la bassanite analysée en laboratoire compte tenu de l'incertitude. Ces cas représentent 10 points sur un total de 164 analyses obtenues sur les veines. Si ces points peuvent en effet correspondre à l'occurrence d'anhydrite dans les veines, cette phase reste donc rare et vraisemblablement diluée, mélangée avec de la bassanite.

Ces observations ne sont pas les seules nouveautés dans l'analyse des sulfates de calcium du cratère Gale. Les observations répétées sur les sédiments le long de la route ont révélé certains enrichissements en calcium non liés à des veines. Ces points ont été sélectionnés dans la base de données en filtrant les teneurs en CaO dépassant 20 %m pour lesquels aucune veine blanche n'est visible sur la localisation documentée par RMI. Seulement 6 spectres correspondent à ces critères. La figure 4-8 montre l'absence de phosphore



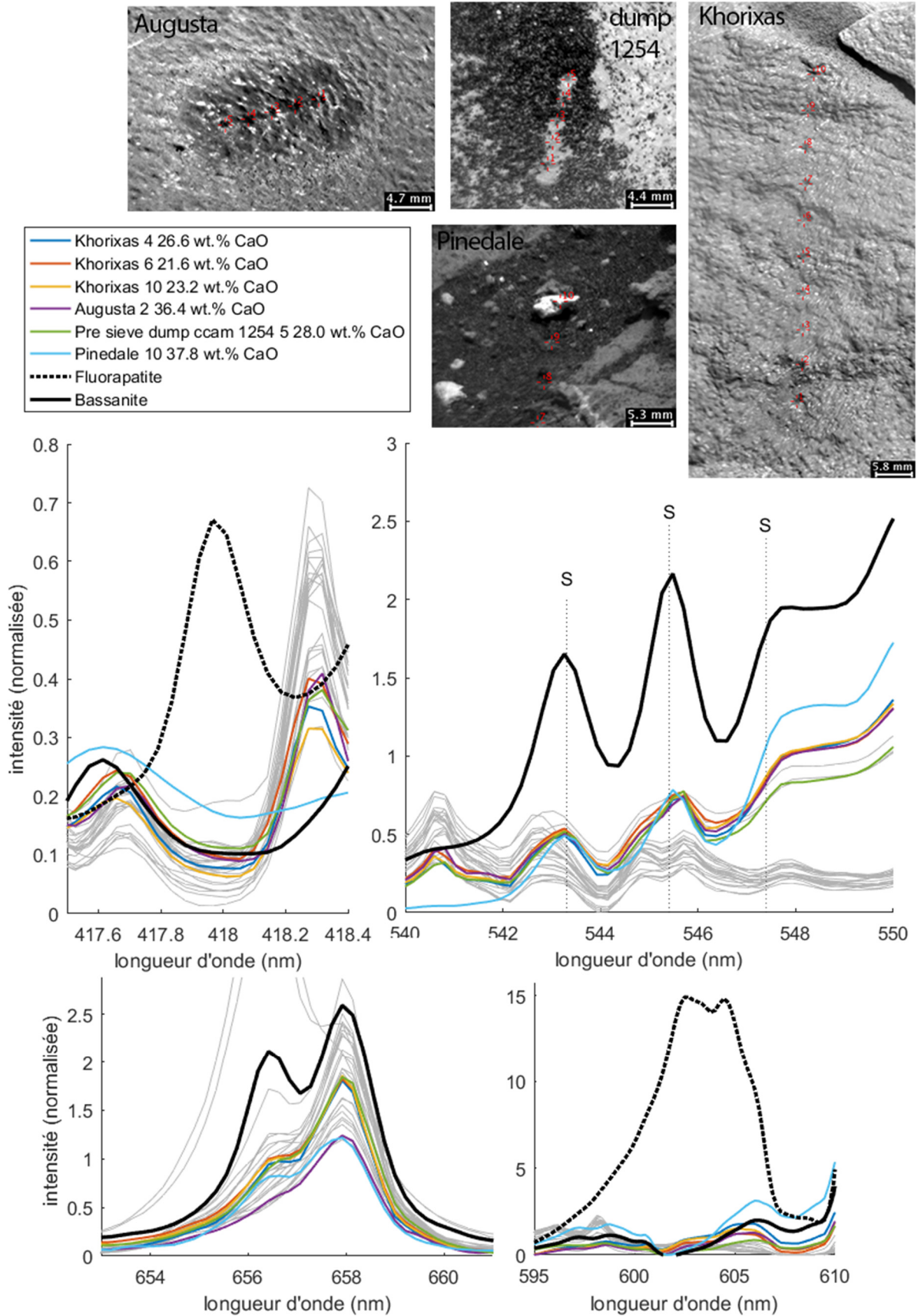
ou de fluor sur les points correspondants, éliminant la possibilité de la présence d'apatite, mais présente nettement les pics du soufre visibles sur ces points spécifiques alors qu'ils sont absents dans la roche environnante. Mais surtout, le signal d'hydrogène est particulièrement bas, ne présentant aucune augmentation par rapport à la roche alentour (figure 4-11). L'ensemble de ces signatures montre donc que ces points correspondent à de l'anhydrite, échantillonnée en partie avec le reste de la roche. Ces grains d'anhydrite, qui ne sont pas distinctement visibles sur la RMI mais présentent des enrichissements sous le faisceau LIBS, sont donc d'une taille de l'ordre de  $\sim 100 \mu\text{m}$ . Ces observations concordent avec les conclusions de la précédente étude [Rapin *et al.*, 2016] plaçant l'anhydrite vue par CheMin dans les sédiments et la bassanite dans les veines.

Certains points sur les veines présentent à l'inverse un signal d'hydrogène élevé, la teneur en eau correspondante étant supérieure à la moyenne. Bien que la plupart des points présentant des pics d'hydrogène anormalement intense doivent vraisemblablement ce signal à la contribution de poussière ou de grains fins du sol à proximité immédiate de la zone ablatée, quelques points sont néanmoins « propres », et le signal d'hydrogène associé doit donc provenir de l'échantillon. La figure 4-9 présente les deux meilleurs exemples de ce genre. Le faible couplage et les variations constatées sur le profil tir-à-tir ressemblent aux résultats obtenus en laboratoire sur des cristaux de gypse naturel, probablement du fait de sa transparence, tandis que la bassanite est un minéral d'un blanc opaque. Le signal est néanmoins inférieur au gypse pur, donc ces possibles occurrences de gypse correspondent à un mélange probable avec de la bassanite. Il s'agit probablement d'un cas de gypse résiduel non déshydraté en bassanite.

Les identifications minérales effectuées par CheMin lors de forages plus récents complexifient encore l'état des lieux. La table 4-1 montre que du gypse est finalement détecté dans 3 forages récents : proche de la limite de détection à Lubango (LB), une sandstone altérée enrichie en silice amorphe, et clairement identifié dans les forages des mudstones de Oudam (OU) et Marimba (MR) comportant une importante proportion d'hématite en plus des phyllosilicates. Une inspection des forages montre qu'aucune veine n'est visible sur les parois (figure 4-10). La faible teneur en eau mesurée par ChemCam dans les veines alentour (toujours typique de la présence de bassanite) montre que le gypse détecté par CheMin est probablement sous forme de ciment à l'intérieur de la mudstone. Cette détection de gypse démontre que les conditions de déshydratation conduisant à la formation de la bassanite n'ont pas été atteintes uniformément dans les sédiments du cratère Gale. La détection combinée de gypse et d'anhydrite dans les mêmes forages Oudam et Marimba ne comportant pas de veines est paradoxale étant donné les conditions distinctes de formation de ces deux minéraux. Le ciment comportant à la fois gypse et anhydrite est probablement finement imbriqué dans la mudstone ( $\ll 100 \mu\text{m}$ ) car l'observation répétée de ChemCam à l'échelle LIBS n'indique pas d'enrichissements simultanés de calcium et d'hydrogène compatibles avec le gypse, alors que certains points d'anhydrite ont été identifiés (figure 4-8).

---

Figure 4-8 : Occurrences de signature d'anhydrite sur les cibles Khorixas points #4, 6 et 10, Augusta #2, dump sol 1254 #5, Pinedale #10. Les extraits de spectres montrent les régions correspondant au pic de phosphore (P II à 417.9 nm), pics de soufre (S II à 543.3, 545.4 et 547.4 nm), hydrogène et bande d'émission moléculaire CaF à 600-606 nm. Les spectres obtenus sur l'ensemble des autres points de chacune des cibles sont également représentés pour comparaison (gris), en plus des spectres de référence obtenus en laboratoire sur les pastilles de bassanite et fluorapatite.



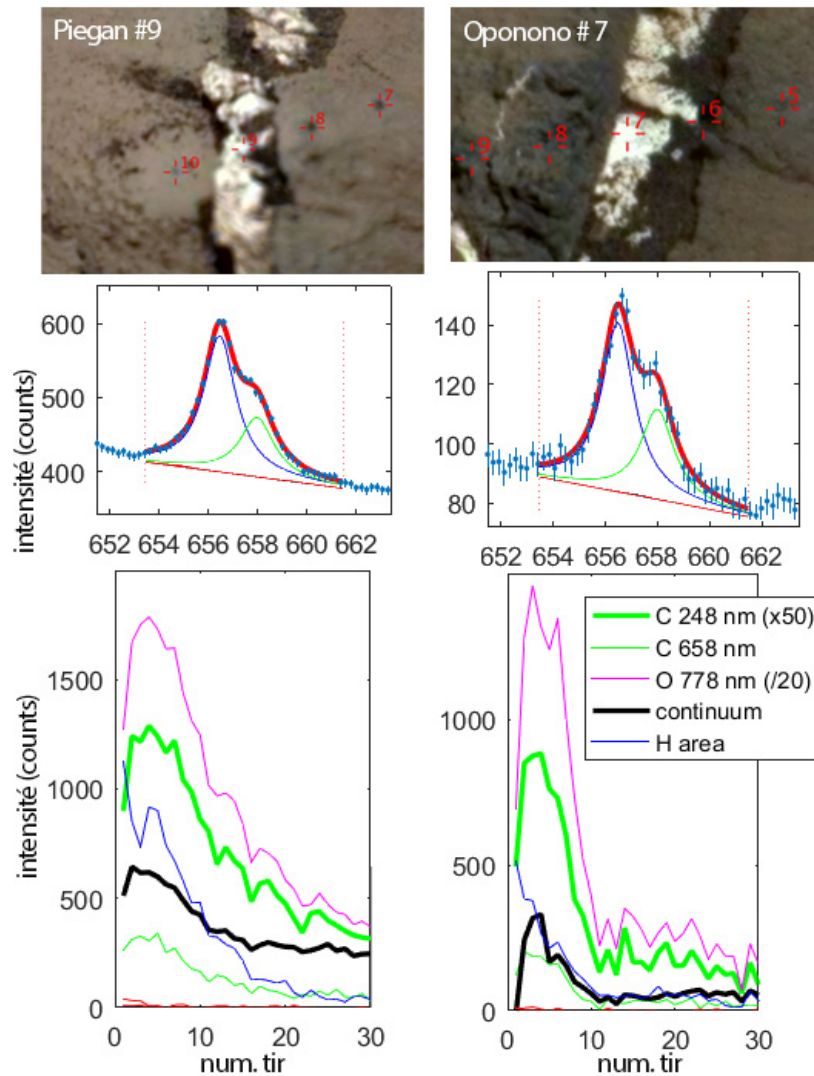


Figure 4-9 : Exemples de deux points de mesure sur sulfate de calcium présentant le signal d'hydrogène le plus élevé. Le couplage laser-cible diminue cependant au fil des tirs. De haut en bas : documentation RMI, spectre moyen du pic d'hydrogène, profil tir-à-tir.

Il est aussi intéressant de noter que le gypse analysé par CheMin s'est transformé progressivement en bassanite dans la cellule d'analyse maintenue à des températures positives, plus élevées que celles de la surface. Ceci suggère que ce sont les températures plus basses à la surface qui ralentissent in fine la déshydratation du gypse en bassanite.

	amorphe	argiles	anhydrite	bassanite	gypse	veines	référence
JK	28	22	2.6	1.0		oui	D. T. Vaniman et al. Science 343, (2014)
CB	31	18	0.8	0.7		traces	D. T. Vaniman et al. Science 343, (2014)
WJ	15	11	0.4	0.5		non	A. H. Treiman et al. JGR Planets 121, 75-106 (2016)
CH	26	10				non	E. Rampe et al., presented at Goldschmidt, 2016.
MJ	53	7				non	E. Rampe et al., presented at Goldschmidt, 2016.
TP	31		limite de détection			traces	E. Rampe et al., presented at Goldschmidt, 2016.
BK	60		0.7			non	R. V. Morris et al. Proc. Natl. Acad. Sci., (2016)
BS	20		0.9			non	A. S. Yen et al., paper presented at the LPSC, 2016
GH	67		5.3	1.3		non	A. S. Yen et al., paper presented at the LPSC, 2016
LB	75		3.1	2.1	0.6	non	communication D. Vaniman
OK	35		0.3	0.7		non	communication D. Vaniman
OU	46		2.8		2.9	non	communication D. Vaniman
MR	71		2.9	0.9	1.8	non	communication D. Vaniman

Table 4-1 : Abondances minérales (en %m) mesurées par CheMin sur les différentes poudres des forages *in situ*, indiquant la présence de gypse sur les derniers échantillons. Voir la position des forages dans la stratigraphie figure 1-8. JK : John Klein, CB : Cumberland, WJ : Windjana, CH : Confidence Hills, MJ : Mojave, TP : Telegraph Peak, BK : Buckskin, BS : Big Sky, OK : Okosuro, GH : Greenhorn, LB : Lubango, OU : Oudam, MR : Marimba.

La composition élémentaire des veines présente également certaines particularités et variations. La présence d'autres éléments majeurs est généralement due à la contribution d'une partie ou d'un fragment de roche environnante sur certains points tels que la documentation RMI le suggère. Parmi les éléments traces, le strontium est identifié pour une teneur maximum d'environ 300-400 ppm, supérieure aux sédiments alentour [Nachon *et al.*, 2014a; Ollila *et al.*, 2014]. Le strontium remplace couramment le calcium dans certains minéraux. Dans le cas des sulfates ce paramètre est principalement contrôlé par la salinité, et les teneurs observées à Gale sont néanmoins faibles comparées à celles sur Terre [Rosell *et al.*, 1998] suggérant une faible salinité pour les veines martiennes.

L'analyse d'une veine plus récente, Khoabendus, observée dans les mudstones enrichies en hématite, montre une composition riche en fer (~9 %m FeO<sub>T</sub>) comparée à la plupart des veines précédentes (figure 4-11 et 4-12). L'enrichissement en calcium et l'absence de silicium et d'autres éléments majeurs dans le signal montre que le fer n'est pas lié à un mélange avec des fragments de la mudstone, mais est plutôt intimement lié au sulfate de calcium de façon homogène. La spectroscopie de réflectance par ChemCam est différente des veines précédentes, et présente des signatures compatibles avec des oxydes de fer, possiblement de l'hématite ou magnétite (figure 4-12). Il n'est pas possible de différencier exactement le type d'oxyde/oxyhydroxydes de fer en présence, mais l'assemblage fin avec le sulfate de calcium qui suppose une co-précipitation interroge à nouveau sur la nature des fluides, bien que cette observation soit un cas récent encore isolé.

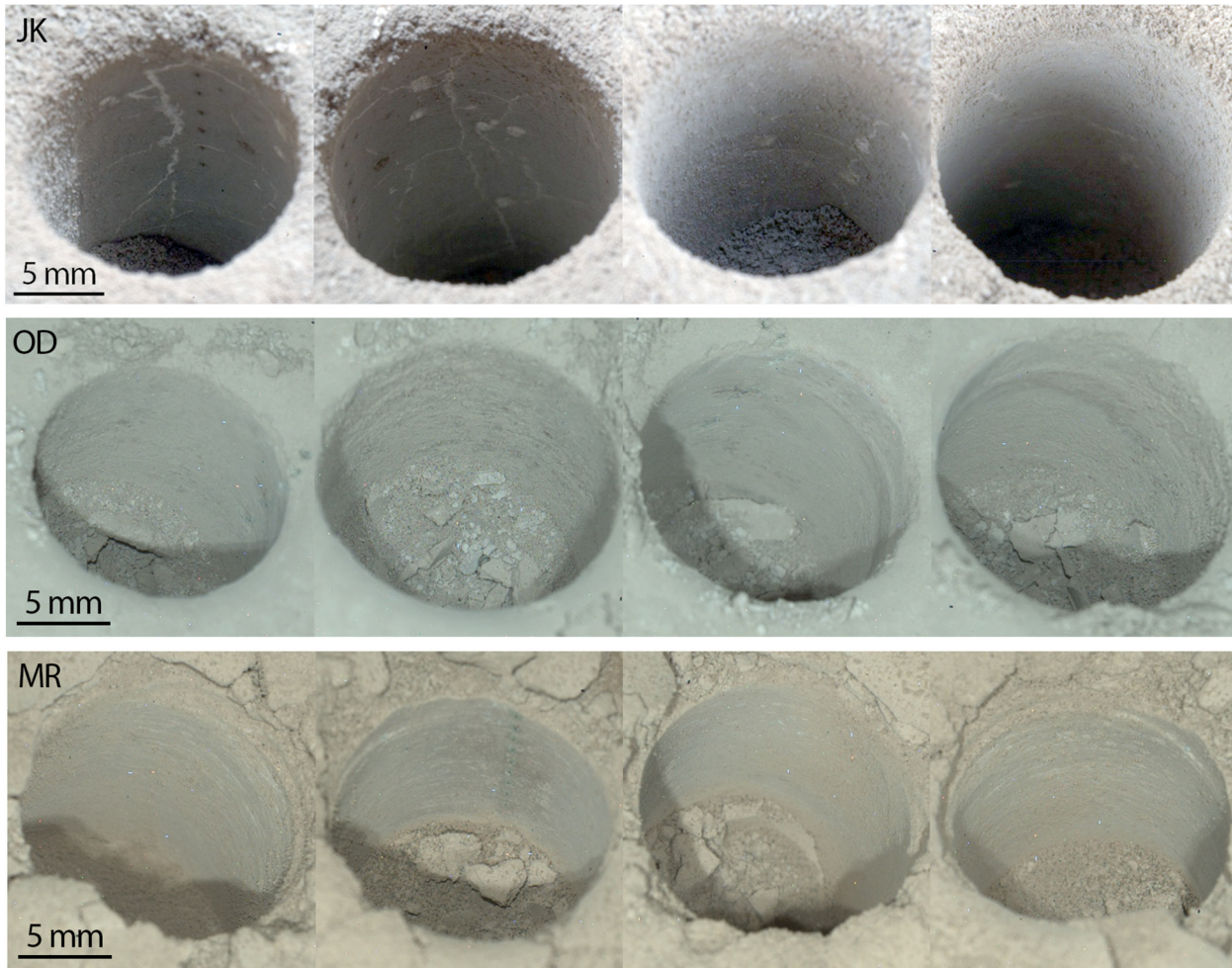
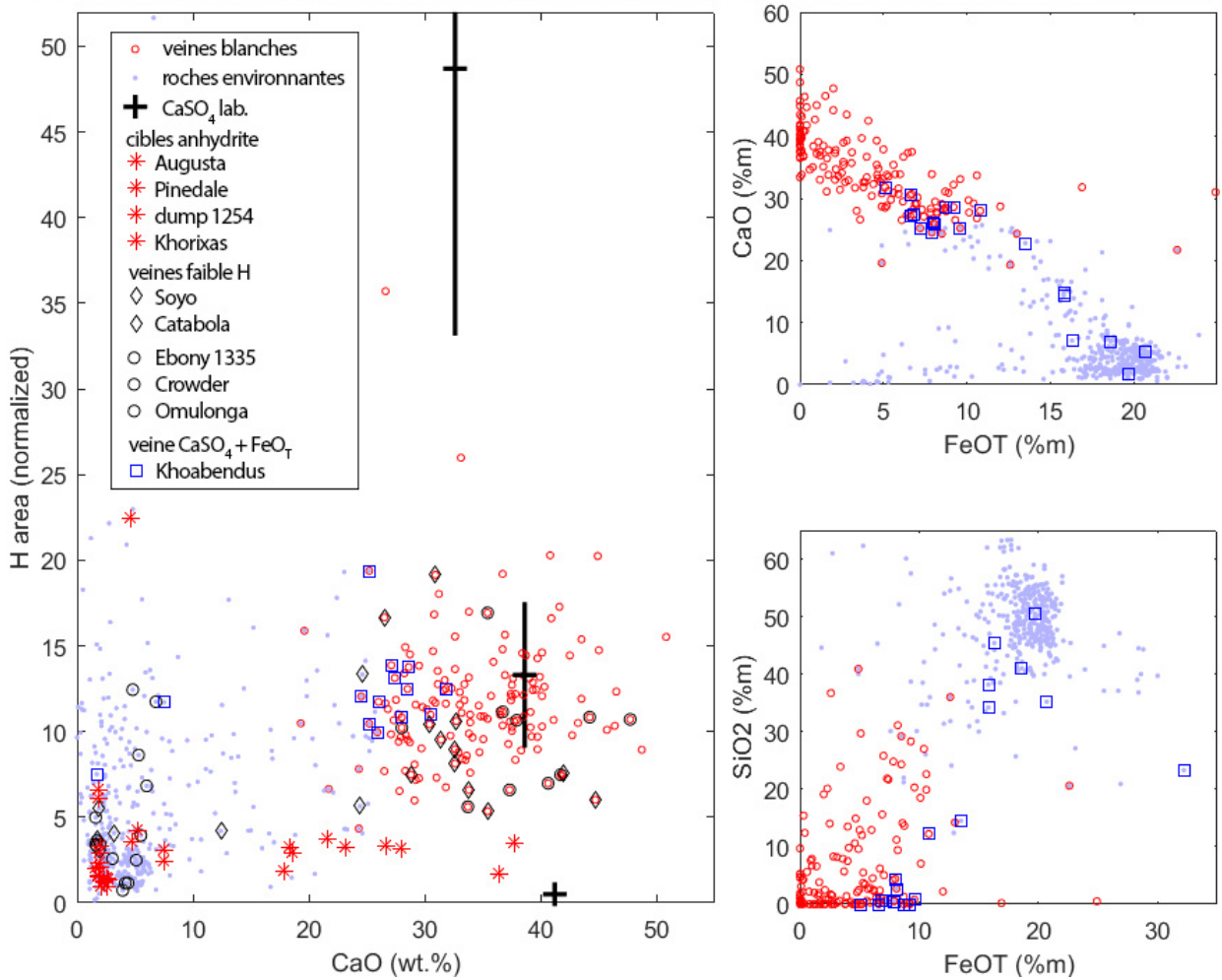
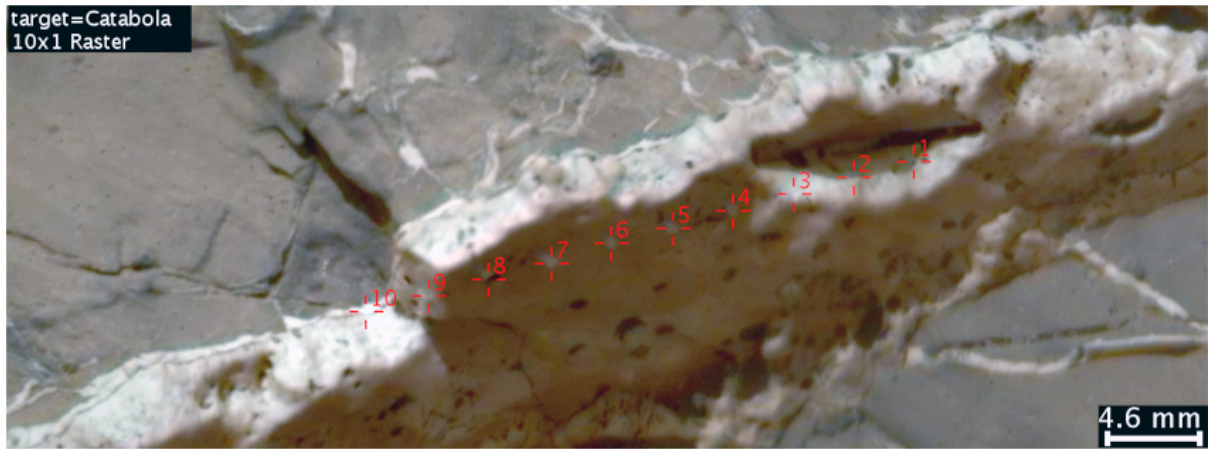
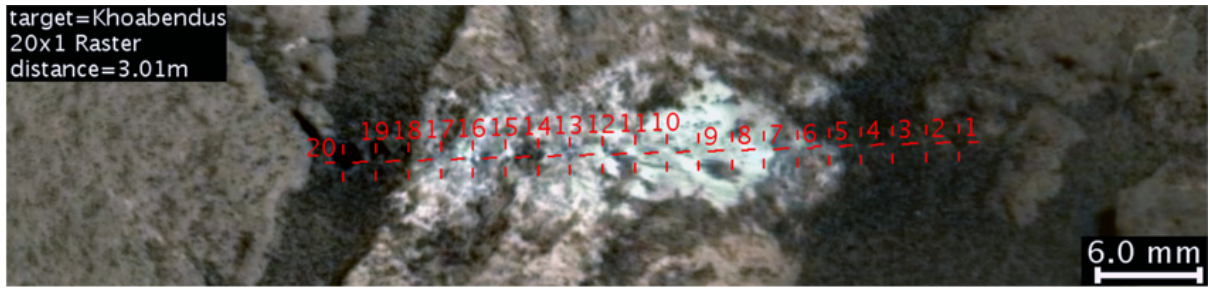


Figure 4-10 : Images complètes sous les 4 angles de vue des trous de forage récents Oudam (OU) et Marimba (MR) avec détection de gypse par CheMin, ne présentant aucune veine visible sur les parois ; en comparaison à John Klein (JK) où les veines sont visibles mais sans détection de gypse.

A proximité de certaines veines, certains points LIBS présentent un enrichissement de  $\text{Na}_2\text{O}$ , jusqu'à  $\sim 10\%$ , combinés à des pics de chlore particulièrement intenses (figure 4-13). Le faible pic de Cl à 837.8 nm étant caractérisé par une limite de détection d'environ  $\sim 5\%$  [Meslin *et al.*, 2016], l'observation de pics intenses suppose la présence d'une forte teneur en chlore. Ces points correspondent donc très probablement à la présence d'halite ( $\text{NaCl}$ ) dans la roche au voisinage des veines de sulfate de calcium. Cela avait déjà été observé en 3 points particuliers, également proches de veines, grâce au pic d'émission moléculaire  $\text{CaCl}$  à 594.6 nm [Forni *et al.*, 2015]. Ces détections d'halite sont situées proches de veines, ou dans la roche environnante mais ne sont pas observées à l'intérieur des veines.

Figure 4-11 : Signal d'hydrogène normalisé au carbone neutre à 248 nm en fonction de la teneur en  $\text{CaO}$ . En plus de certaines cibles (voir légende), les points sur les veines sont représentés (cercles rouges), ainsi que sur les points environnants (points bleu clair) jusqu'au sol 1444. A droite, pour les mêmes mesures, teneurs de  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$  en fonction de  $\text{FeO}_T$ . Au-dessus mosaïque RMI de Catabola.



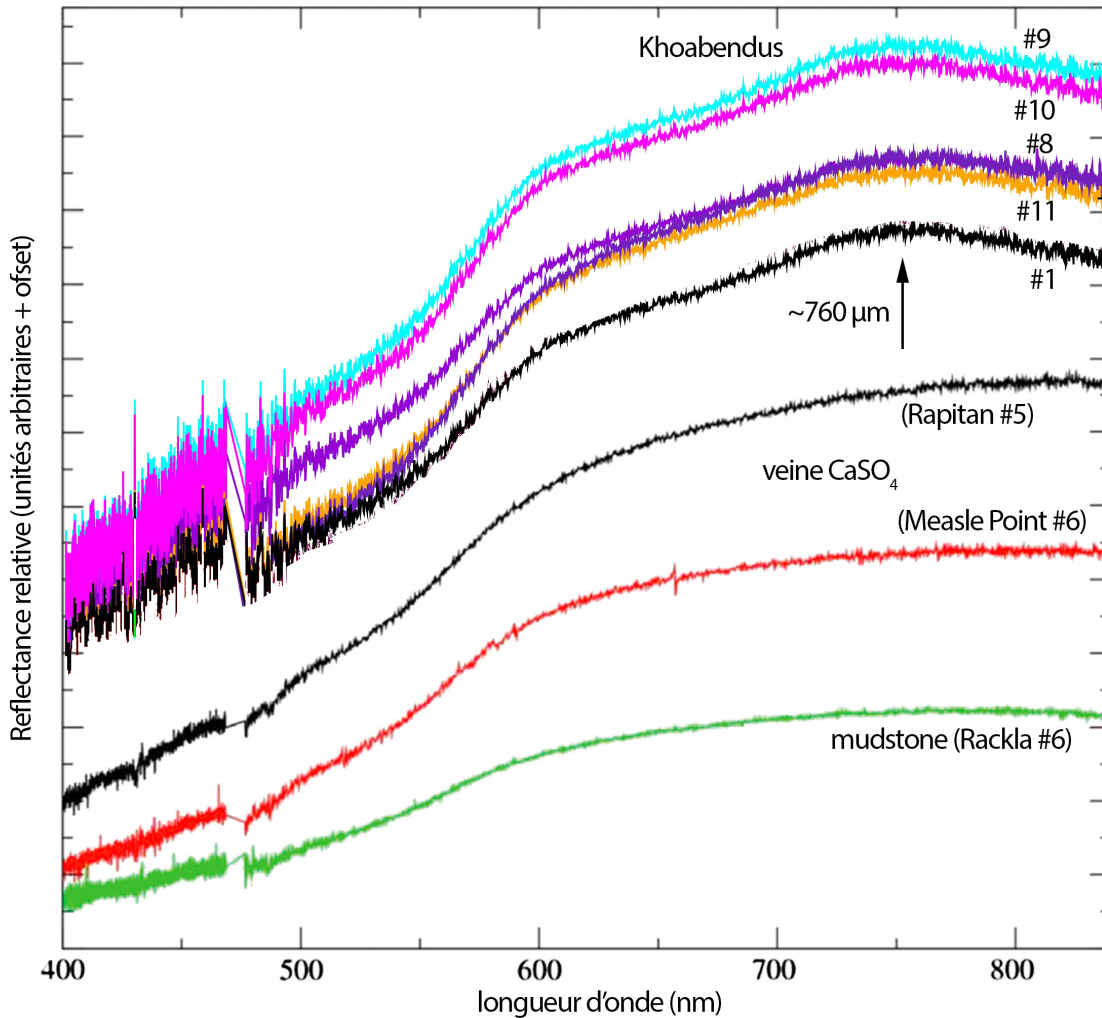


Figure 4-12 : Spectres de réflectance (400-840 nm, spectres passifs de ChemCam) pour certaines veines de sulfate de calcium, comparés à une roche alentour (Rackla) et à l'observation de Khoabendus (mosaïque RMI au-dessus) présentant le pic de réflectance à 760 nm, signature similaire à l'hématite. (Source : J. Johnson ; spectres de Rapitan, Measle Point et Rakla publiés dans Nachon et al. [2014a])

Enfin, lors de l'exploration de sédiments enrichis en silices [Frydenvang et al., 2016], de nombreux enrichissements sporadiques en calcium ont également été observés par ChemCam. Ces sédiments altérés, analysés par CheMin correspondent aux échantillons de Greenhorn (GH) et Lubango (LB) (table 4-1). Ces forages effectués dans la roche révèlent une importante teneur en sulfates de calcium, anhydrite (3.1 – 5.3 %) et bassanite (1.3 – 2.1 %), comparés aux analyses des sédiments non altérés alentour, c'est-à-dire Big Sky (BS) et Okosuro (OK). La figure 4-14 montre le lien entre les fortes teneurs en silice et les enrichissements sporadiques en calcium, correspondant également à de possibles détections de soufre, voire de phosphore. Ces détections correspondent à un mélange entre silice et sulfate de calcium ou possiblement apatite pour certains. Les points de forte teneur en silice présentant par ailleurs un pic d'hydrogène intense,

ce signal peut éventuellement ici aussi contribuer aux mesures effectuées sur les sulfates de calcium mélangés : ils ne présentent néanmoins pas d'augmentation avec la teneur en CaO (voire section 5-6), montrant que ces détections d'enrichissement en calcium sont probablement compatibles avec de l'anhydrite, de la bassanite ou de l'apatite, et non du gypse. La finesse du mélange (la plupart des enrichissements en CaO ne dépassent pas 15-20 %m) avec cette phase de silice hydratée ne permet pas de distinguer clairement entre ces différentes phases, comme cela peut-être le cas pour les exemples isolés d'anhydrite (figure 4-8). Néanmoins la proportion de sulfates de calcium identifiés par diffraction X (table 4-1) et l'absence de phosphates dans les phases minérales suggère plutôt la présence d'anhydrite et de bassanite dans les sédiments altérés.

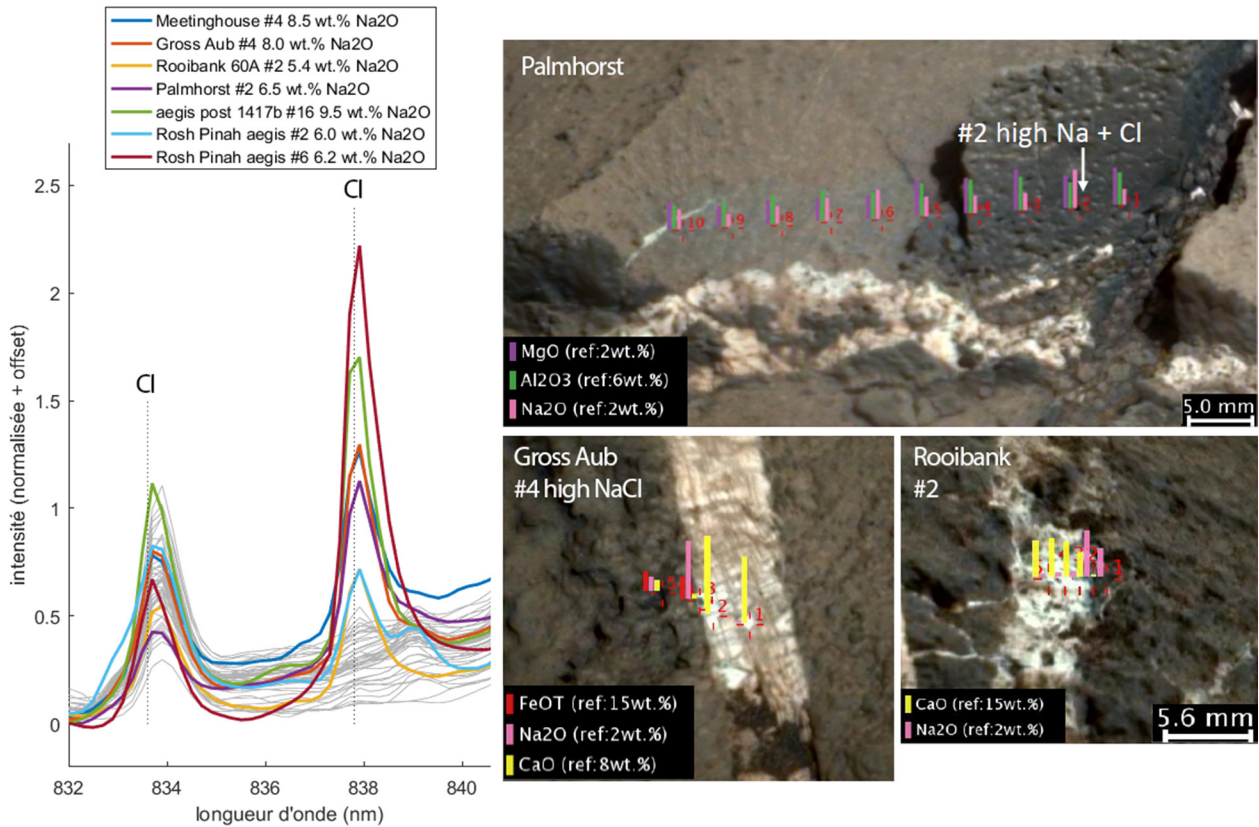


Figure 4-13 : Spectres des points présentant un enrichissement en Cl d'après l'intensité du pic à 837.8 nm (à gauche), en gris les spectres sur des points environnants. A droite exemples de localisation des enrichissements en Na et Cl près des veines de sulfate de calcium.

ChemCam est dans ce cas un outil efficace pour caractériser la distribution de l'anhydrite et de la bassanite découvertes par CheMin. L'observation sporadique, mais étendue à de nombreuses cibles (60 points sur la figure 4-14), d'enrichissements de l'ordre de 10-20 %m suggère la présence de nombreux grains d'une dimension de l'ordre de ~100 µm ou moins mélangés à la silice. La présence de sulfates de calcium de cette dimension, disséminés, est donc probablement liée à l'altération de la sandstone ayant conduit à l'enrichissement en silice puisque ceux-ci ne sont pas observés dans la sandstone non altérée. La figure 4-15 montre que les détections d'enrichissement en calcium dans les sédiments altérés riches en silice peuvent se trouver suivant les plans de stratification horizontaux. Hors de la zone altérée, les sédiments ne présentent pas ce type d'enrichissement particulier le long des strates.



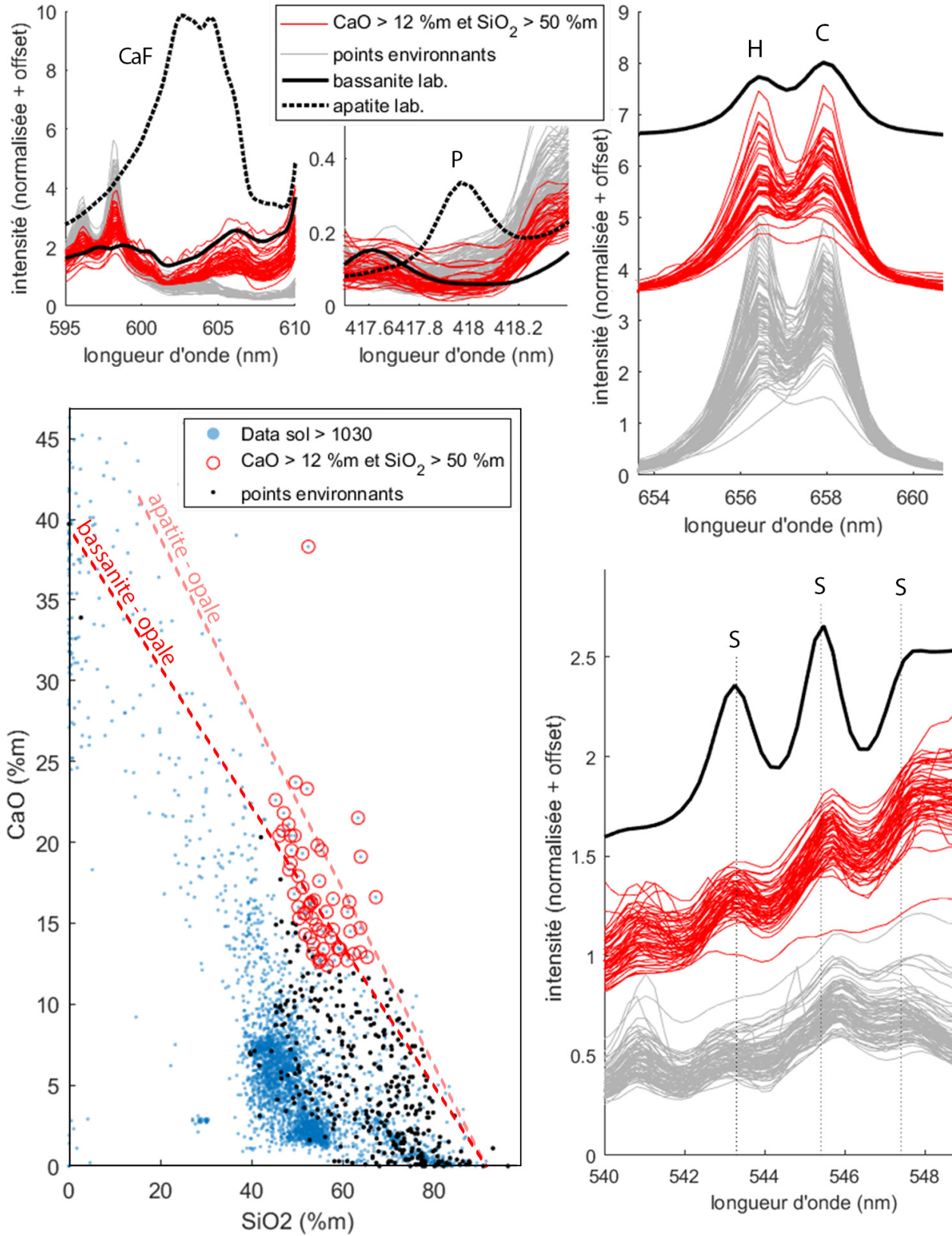


Figure 4-14 : A gauche, teneur en CaO en fonction de la teneur en SiO<sub>2</sub> pour l'ensemble des points mesurés depuis le sol 1030. Les points marqués d'enrichissement en calcium sont sélectionnés pour les teneurs en CaO > 12 %m et SiO<sub>2</sub> > 50 %m (cercles rouges). Les 'points environnants' représentent, pour chacun des points marqués d'un enrichissement en CaO, l'ensemble des autres points acquis sur la même cible dans le même raster. Les lignes rouges en pointillés représentent les droites de mélange entre une silice hydratée et un sulfate de calcium ou une apatite. A droite : exemples de spectres correspondants aux points enrichis en calcium et aux points environnants pour les pics de phosphore (P II à 417.9 nm), bande d'émission moléculaire CaF à 600-606 nm, pics de soufre (S II à 543.3, 545.4 et 547.4 nm) et d'hydrogène.

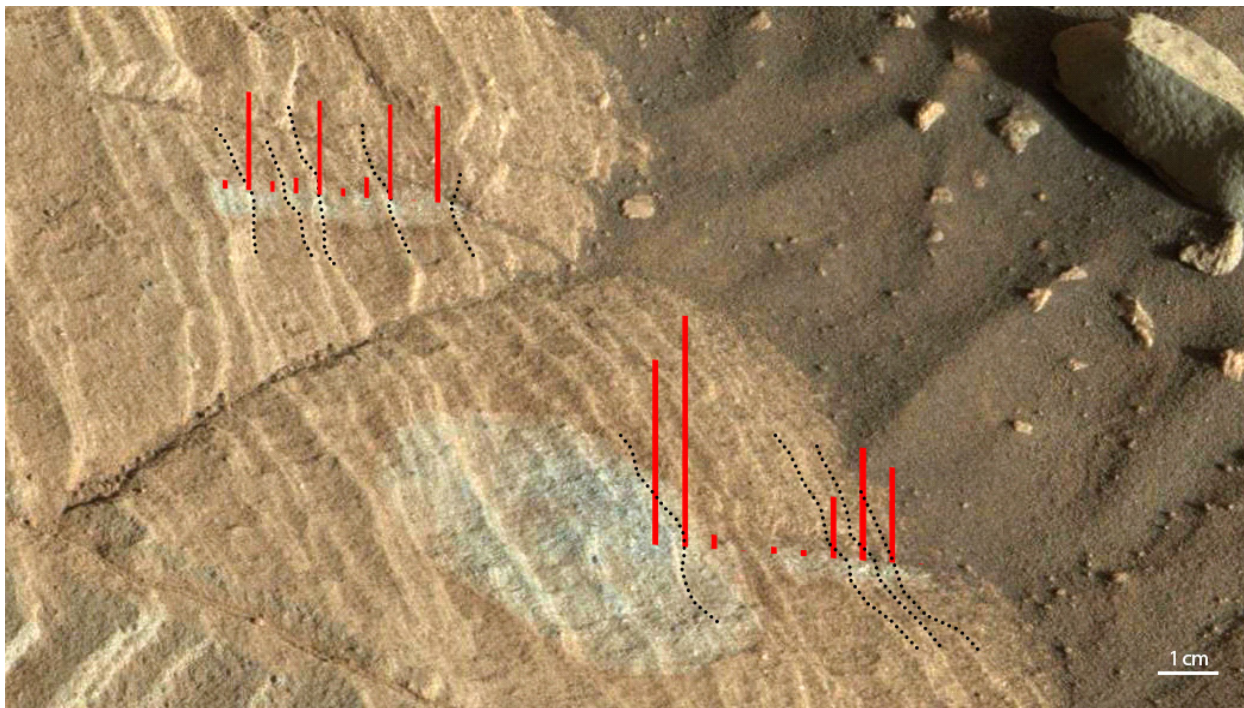


Figure 4-15 : Exemples de rasters LIBS (des cibles Benchmark et Greenhorn, avant forage) effectués sur les sédiments riches en silice marqués des enrichissements correspondants aux sulfates de calcium. Les barres verticales rouges représentent la teneur en CaO mesurée pour chaque point, les traits pointillés illustrent la correspondance avec les stratifications du sédiment altéré.

#### 4-6. Conclusions

Les mesures récentes de sulfates de calcium ne modifient pas les conclusions apportées par la première étude [Rapin *et al.*, 2016] et apportent une diversité supplémentaire de signatures. L'expression complexe de certaines veines, à la fois morphologique et chimique, comme à Garden City (figure 4-2) [Forni *et al.*, 2015; Kronyak *et al.*, 2015], les variations de compositions récentes vers l'hématite (figure 4-11) et les liens avec l'altération de sédiments enrichis en silice (figure 4-14) [Frydenvang *et al.*, 2016] soulignent la possibilité de plusieurs évènements de fluides aux caractéristiques distinctes ayant conduit à la distribution des sulfates de calcium finalement observée à Gale. La découverte de gypse par CheMin dans des mudstones, non identifié à l'échelle des mesures LIBS, montre qu'une fine composante de gypse (<< 100

µm), possiblement présente sous forme de ciment, a résisté aux conditions de déshydratation ayant formé la bassanite sur l'ensemble des veines analysées.

La détection sporadique de grains de halite, répétée en plusieurs points de l'encaissant mais non observée dans les veines, montre la possibilité d'une plus forte salinité des fluides lors de la percolation dans les sédiments. Cette observation conforte l'idée que l'anhydrite observée par CheMin, et identifiée en quelques points par ChemCam, pourrait s'être formée du fait de la plus forte salinité de la solution lors de la dernière présence d'eau dans les sédiments à Gale. Ce scénario implique une température des fluides contrainte à 30-60 °C suivant la salinité. Inversement, l'anhydrite pourrait être déjà présente dans les sédiments et le dernier apport en eau serait limité aux fractures du fait de la suffisante perméabilité de l'encaissant ou d'une présence d'eau sur une durée suffisamment courte.

La détection combinée d'anhydrite, de bassanite et de gypse dans le même échantillon de mudstone, et les détections répétées d'halite, restent difficile à expliquer. Néanmoins, cette combinaison de sulfates de calcium se trouve dans certaines régions arides sur Terre pour lesquelles les faibles apports en eau déclenchent les changements de niveaux d'hydratation des sulfates de calcium, mais dont l'apport limité rend la présence des trois espèces minérale possible [Mees, 1998; Mees and Stoops, 2003; Mees and De Dapper, 2005]. A Gale, l'ensemble de ces observations pourrait signifier que lors des derniers événements aqueux, tard dans le processus diagénétique, la disponibilité de l'eau a pu être le facteur limitant pour les transformations entre les différentes phases hydratées, conduisant également à des activités en eau permettant la précipitation d'halite. Une hydratation partielle, ou une hydrofracturation partielle, pourraient expliquer la présence à la fois de gypse et d'anhydrite dans le même sédiment. Des conditions hyperarides auraient ensuite engendré la formation de la bassanite observée aujourd'hui.





10 m



Vue MastCam des contreforts du Mont Sharp le 25 septembre 2015



## Chapitre 5 Hydratation dans le cratère Gale

Le chapitre 4 montre l'intérêt du LIBS pour la caractérisation *in situ* de l'hydratation par un exemple précis, celui des sulfates de calcium, notamment identifiés dans les fractures des sédiments, d'une composition quasi pure. La découverte de ces sulfates, non identifiés depuis l'orbite, montre l'intérêt des mesures d'hydratation *in situ* pour contraindre notamment les conditions de diagenèse (ici, les veines concernent des processus diagénetiques tardifs). En outre, les données orbitales du cratère suggèrent la présence d'une diversité de phases hydratées : argiles, sulfates, silices et oxydes, réparties sur les grandes unités stratigraphiques [Milliken *et al.*, 2010; Ehlmann and Buz, 2015]. En plus des autres instruments, CheMin et SAM ayant sporadiquement révélé la présence de minéraux hydratés dans les forages et DAN permettant une mesure moyenne de la teneur en eau de la sous-surface, ChemCam a produit un large échantillonnage sub-millimétrique des roches rencontrées. Ce chapitre propose une exploration étendue du signal d'hydrogène correspondant. Les données sont abordées avec la précaution nécessaire liée aux particularités métrologiques du signal d'hydrogène observées expérimentalement (chapitre 2 et 3).

Dans une première partie, ce chapitre expose une méthode fondée sur une classification des données d'imagerie, indépendante du signal spectral, afin de souligner certaines caractéristiques du signal lié à des propriétés physiques établies par l'imagerie ; et, in fine, d'identifier et contraindre les teneurs en eau de phases hydratées contenues dans différents types de roches. Une deuxième partie s'intéresse donc ensuite aux cas de cibles hydratés identifiées dans le cratère Gale en plus des sulfates de calcium : des roches ignées, des sols, des sulfates de magnésium et enfin de la silice amorphe.

### 5-1. Classification des données LIBS

La profusion des données LIBS *in situ* renforce l'intérêt d'une analyse statistique. Ainsi, différentes classifications des données LIBS de ChemCam ont été effectuées en fonction des objectifs de l'étude. Les possibilités sont nombreuses du fait de la complexité des données obtenues, rassemblant des séries de spectres et des images de contexte. Pour l'étude du signal d'hydrogène, Schröder *et al.* [2015] ont effectué une classification par analyse des composantes principales sur les différents éléments majeurs, dans le but d'éviter les effets de matrice chimique sur le signal d'hydrogène. Ce type de classification permet de regrouper les spectres obtenus par similarités spectrales et donc d'évaluer le signal d'hydrogène par groupes ayant une composition chimique homogène. Les résultats de calibration en laboratoire (section 2-6) montrent néanmoins que les effets dits de matrice chimique peuvent être compensés dans une certaine mesure par la normalisation du signal. A l'inverse, certaines expériences présentées aux chapitres 2 et 3 montrent que certains effets ne peuvent être compensés par la normalisation, notamment celui entraînant l'intensité



du signal observé sur les sols, ou encore la contribution d'effets de surface et de proximité. Ces résultats montrent l'intérêt de développer une classification plutôt fondée sur la nature physique de la cible.

L'information du contexte de la cible peut être évaluée grâce à l'imagerie. La documentation RMI permet de localiser systématiquement les points LIBS sur la cible et surtout l'effet des séries de tirs grâce à la prise d'images avant et après les mesures. La résolution des images permet d'évaluer la texture, typiquement à ~500 µm [Le Mouélic et al., 2015], et donc de résoudre les détails à l'échelle de la surface couverte par le faisceau laser (diamètre 300-500 µm). Les cibles sur Mars sont analysées par une série de points espacés suivant une ligne ou une grille couvrant en général plusieurs centimètres. Chacun des points pouvant analyser des phases minérales différentes en fonction de l'homogénéité de la cible, une classification cible par cible n'est donc pas suffisante refléter la réelle diversité des spectres obtenus. Une classification point-à-point a été développée, spécifiquement pour cette étude, sur la base du contexte RMI et d'autres images fournies par les caméras du rover. Pour chaque point localisé sur la RMI, cette documentation permet de déterminer principalement si le point LIBS est effectué sur : une roche (c'est-à-dire une cible consolidée), une veine (catégorie de roche à part du fait des analyses effectuées sur les veines blanches distinctement identifiables), un sol (c'est-à-dire une poudre, un matériau granulaire non consolidé) ou une zone de nature ambiguë (par exemple si le point est effectué à la frontière des différentes catégories). La table 5-1 représente l'ensemble des catégories, incluant les différents détails supplémentaires relevés point-à-point pour cette classification physique.

visibility	nature	nature/state	nature/grain_size	nature/contrast	dust_cover	nature/lib_s_pit
OK	Rock				not_visible	not_visible
Ambiguous		undisturbed	not visible	no_contrast	low	slight
Unfocused		broken by rover	fine (<300µm)	light	high	deep
		brushed	coarse (>300µm)	gray		
		drill hole	porphiritic (>>300µm)	dark		
		drill tailing	conglomerate (>>300µm)	mix		
		dump powder	mix			
		mix	clast			
	Vein					
		undisturbed				
		brushed				
		broken by rover				
		drill hole				
	Soil					
		undisturbed	not visible			
		compacted	fine_grained			
		trench	coarse_grained_disturbed			
		pile	coarse_grained_undisturbed			
		dump	mix			
		mix				
	Ambiguous					
		ambiguous rock				
		ambiguous vein				
		ambiguous soil				
		ambiguous_dump				
		ambiguous_drill				
	Cal Target					
	Other					

Table 5-1 : Différentes catégories pour la classification point-à-point de la nature physique des cibles d'après l'analyse des images RMI.

Pour chaque type de cible (roche ou sol), des sous-catégories permettent de détailler les caractéristiques physiques de la cible pouvant être observées sur l'imagerie. Par exemple, l'état de la roche : les points sont-ils effectués sur une roche exposée naturellement (undisturbed), sur une surface d'une roche brisée et mise à nu par le rover (broken by rover), dans un forage (drill), ou sur les résidus de poudre du forage (drill tailings). Dans le cas des sols, la taille du grain est définie de la façon suivante : 'fine-grained' signifie que la taille des grains est comparable à la résolution de la RMI  $\sim 100 \mu\text{m}$  ou inférieure, 'coarse grained disturbed' signifie que le sol est à grain grossier mais qu'un déplacement des grains lié aux tirs laser est visible d'après la documentation RMI avant/après les tirs, et enfin 'coarse grain undisturbed' représente les sols à grain suffisamment large, pour lesquels aucun déplacement du grain n'est observé sur la RMI. La figure 5-2 illustre les différentes catégories par certains exemples de points correspondants.

Cette première classification sur la nature physique a pour objectif d'éclaircir les données LIBS effectuées sur des échantillons naturels très variés, afin de vérifier *in situ* l'importance des différents effets sur le signal observé en laboratoire. Dans un second temps, l'analyse du signal d'hydrogène pourra ensuite être effectuée par l'usage d'autres classifications. En effet, d'autres classifications ont été établies afin d'aborder les problématiques géologiques du site. Mangold et al. [2017] proposent une classification pétrologique des roches sédimentaires et ignées à partir des observations du rover et des critères utilisés pour la classification des roches sur Terre. Cette classification cible par cible est fondée sur l'information de texture apportée par les imageurs du rover mais aussi les indicateurs géochimiques des abondances en Fe, Si, alcalins et S déterminée par l'APXS et ChemCam. Une autre étude [Cousin et al., submitted] fondée également sur une description pétrologique à partir des informations texturales et chimiques fournies par le rover, détaille une classification des différentes roches ignées rencontrées.

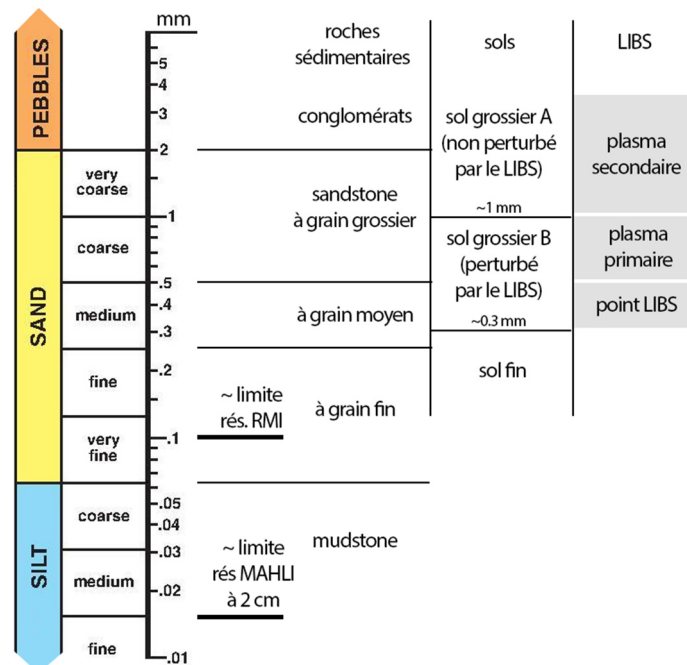


Figure 5-1 : Correspondance entre l'échelle de granulométrie des sols [Wentworth, 1922] (à gauche), les limites de résolution des imageurs, la granulométrie des roches sédimentaires classifiées à Gale [Mangold et al., 2017] et les dimensions caractéristiques liées à la mesure LIBS par ChemCam (section 3-6).

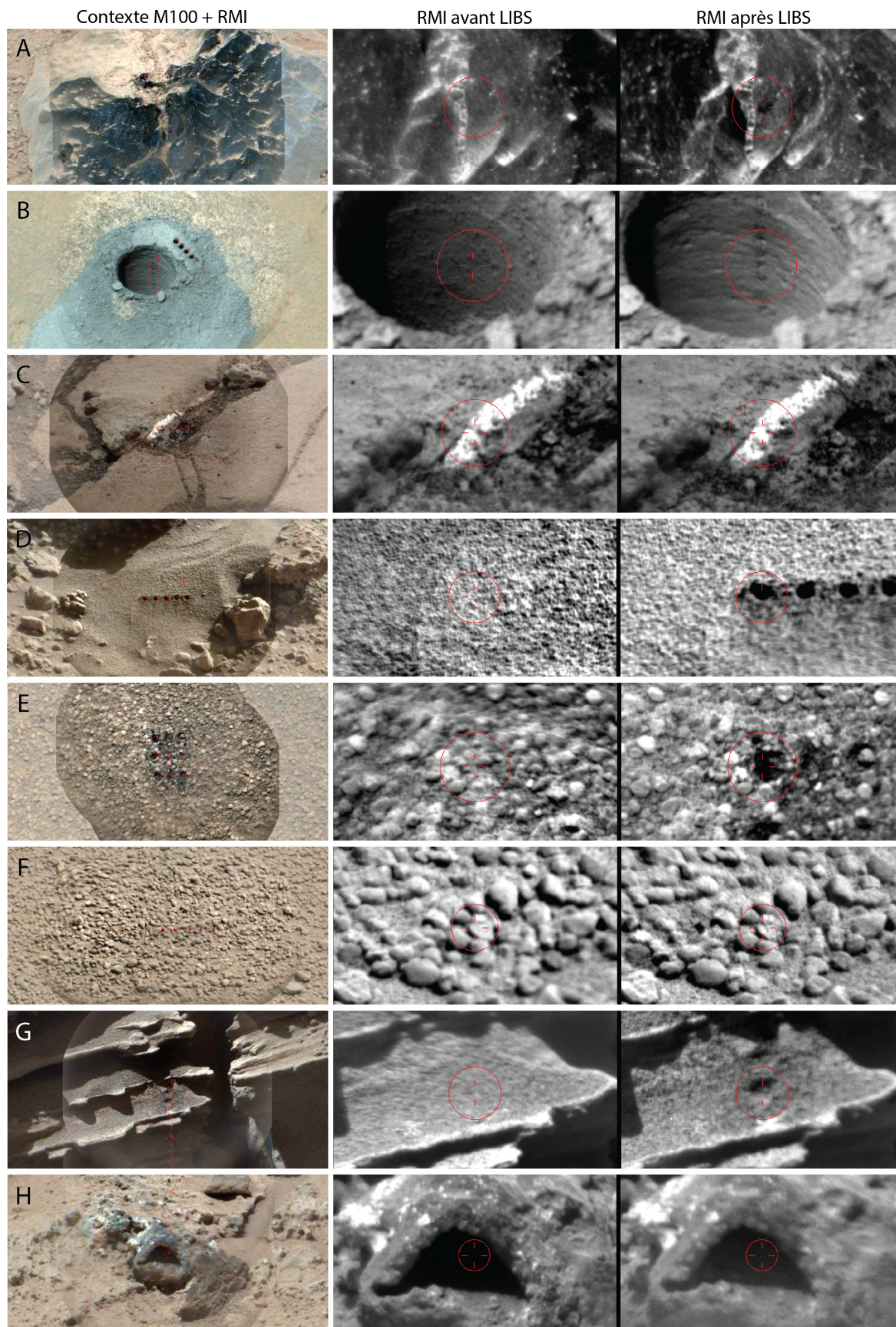


Figure 5-2 : Exemples de points illustrant différentes catégories de classification. A gauche, contexte couleur par une image MastCam M100 combinée à une mosaïque RMI ; à droite images RMI avant et après les tirs centrées sur le point LIBS (réticule rouge). Le cercle rouge représente un diamètre de 5 mm sur la cible. Les exemples correspondent à : une roche (A), une roche sur la paroi d'un forage (B), une veine blanche (C), un sol à grain fin (D), sol à grain grossier (E), un sol à grain grossier non perturbé par les mesures LIBS (F), une roche ambiguë liée à la présence d'un dépôt meuble fin (G) et une faible visibilité ne permettant pas de connaître la vraie nature du point cachée dans l'ombre de la cavité (H).

## 5-2. Classification physique

A l'issue de la classification par catégories de nature physique présentée ci-dessus, sur les 5465 points classés (données jusqu'au sol 801), 69 % correspondent à des roches et 18 % à des sols ; les 13 % restants représentent l'ensemble des points dont la nature ne peut pas être clairement définie d'après l'imagerie. Etant donné le nombre de points de données remplissant les différentes catégories, une étude statistique du signal d'hydrogène devient possible.

### 5-2.1. Caractéristiques générales

La distribution du signal d'hydrogène obtenue en fonction des principales catégories est présentée figure 5-3A par un ensemble de diagrammes en boîte. Le signal est ici normalisé au carbone à 248 nm, mais l'annexe A-4 montre que la distribution observée reste globalement inchangée en utilisant différentes normalisations possibles. Tout d'abord, le résultat statistique confirme que certaines observations déjà effectuées en laboratoire sont également valables sur Mars pour un grand nombre de cibles : le pic d'hydrogène est en moyenne  $\sim 10$  fois plus intense sur les sols que sur les roches ; le pic d'hydrogène sur le premier tir, effectué sur la surface, est également systématiquement beaucoup plus intense que celui du spectre moyen obtenu sur les roches.

La figure 5-3B montre également que les intensités totales des spectres moyens (et des spectres du premier tir) sont similaires et homogènes pour chacune des catégories, soulignant que si les importantes variations d'intensité du pic d'hydrogène observées entre les différentes classes sol, roches, surface sont dues à un phénomène plasma, elles ne sont pas *a priori* liées à un effet de couplage laser/cible évident, et concernent donc principalement le signal d'hydrogène. L'annexe A-4 montre que cela est valable pour les autres indicateurs spectraux du couplage laser/cible comme le pic d'oxygène et l'intensité du continuum. L'intensité du pic d'hydrogène observée sur le premier tir est globalement indépendante de la nature du substrat, *i.e.* roche ou sol, bien que légèrement inférieure dans le cas des parois de forage, probablement du fait de l'absence d'une couverture de poussière (figure 5-3A).

L'intensité du signal d'hydrogène des sols présente une dispersion très élevée, supérieure à la dispersion observée sur les premiers tirs, malgré la normalisation (voir annexe A-4 pour les différentes normalisations), et ce en particulier pour les sols fins. Cette variabilité du signal montre que le phénomène responsable de l'augmentation de l'intensité du signal est très variable. Statistiquement, le signal d'hydrogène des sols diminue avec la taille de grain telle que définie par la classification (figure 5-3A). Le signal d'hydrogène de la classe des grains grossiers A ( $> 1$  mm, grains non déplacés par le plasma des tirs laser) ressemble au niveau d'intensité obtenu sur les roches, et le niveau de signal des sols à grains grossiers B ( $\sim 0.3 - 1$  mm, grains déplacés par le plasma) est intermédiaire avec les sols fins ( $< 0.3$  mm). Cette forte

dépendance à la taille des grains confirme la difficulté de calibrer le signal d'hydrogène des sols, et la présence d'un phénomène particulier responsable de son intensité.

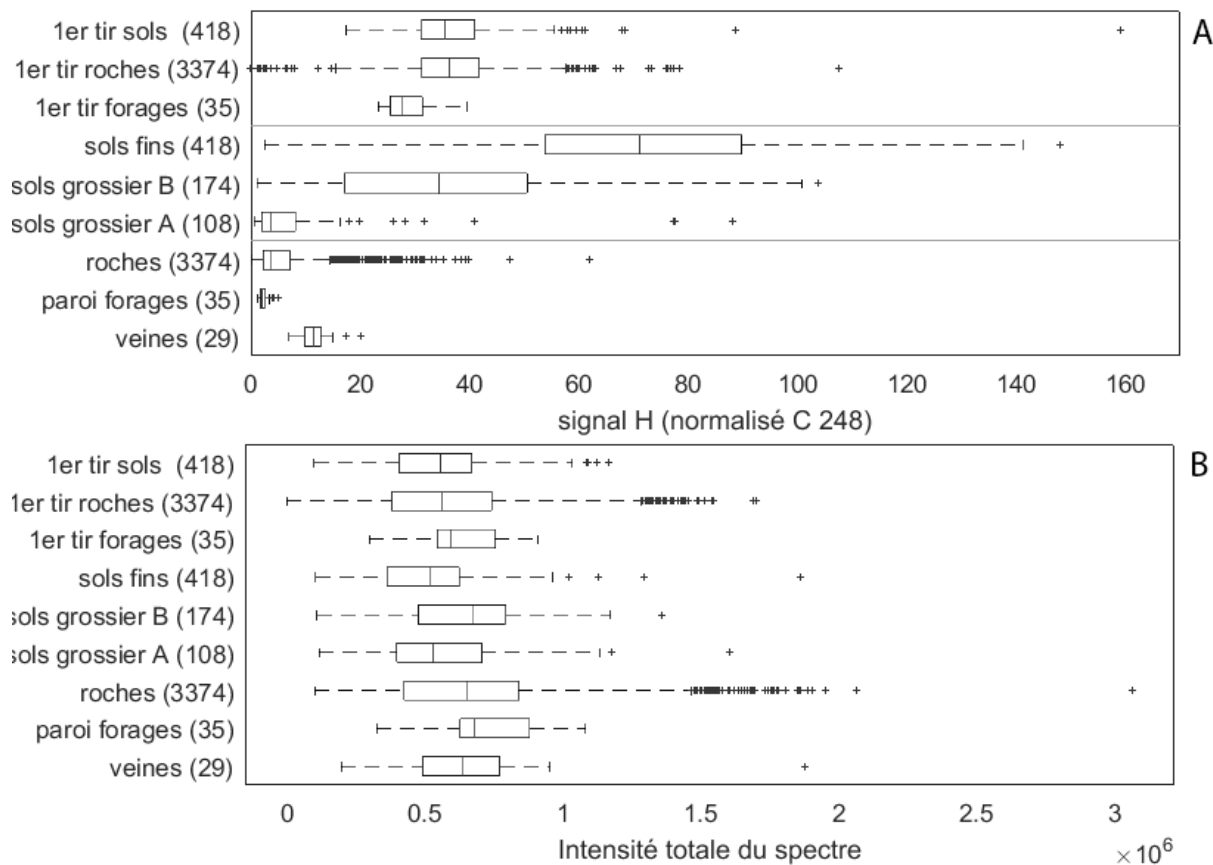


Figure 5-3 : Diagrammes en boîte de Tukey pour (A) l'aire du pic d'hydrogène (normalisée au carbone à 248 nm) et (B) l'intensité totale du spectre, en fonction de la catégorie classifiée pour chaque point des cibles.

Enfin, l'ensemble des points effectués distinctement sur les veines blanches de sulfate de calcium dans cette classification (29 jusqu'au sol 801) est le seul ensemble de spectres moyens montrant un signal d'hydrogène systématiquement élevé (et par ailleurs relativement homogène), correspondant à une phase hydratée (chapitre 4). La dispersion observée sur le signal des roches est relativement importante puisque de nombreux points, au-delà du 3<sup>e</sup> quartile sont comparables aux intensités de pic d'hydrogène mesuré sur les veines correspondant à ~ 6 %m d'eau, et d'autres valeurs extrêmes bien supérieures correspondant à des teneurs en eau irréalistes pour des roches. Ceci est d'autant plus surprenant que ces points ont été sélectionnés afin de correspondre aux roches de façon distincte, les points ambigus ayant été écartés par la classification point-à-point.

La figure 5-4 démontre l'intérêt d'une classification spécifique des points ambigus et l'intérêt de fixer un critère minimum sur l'intensité du signal afin d'éviter les valeurs extrêmes des roches. En effet, le signal d'hydrogène des points ambigus est statistiquement supérieur à celui des roches, suggérant que la contribution même ambiguë d'un sol à proximité peut-être un facteur déterminant sur l'intensité du signal d'hydrogène. La catégorie représentée sous 'résidus de forage' représente les analyses effectuées sur la

poudre de roche exposée à la surface après les forages. Ce matériau possède la même hydratation que celui de la paroi de forage, cependant la figure 5-4 montre que les mesures LIBS sur la poudre entraînent un signal très variable mais surtout environ ~10 fois supérieur à celui obtenu sur la paroi.

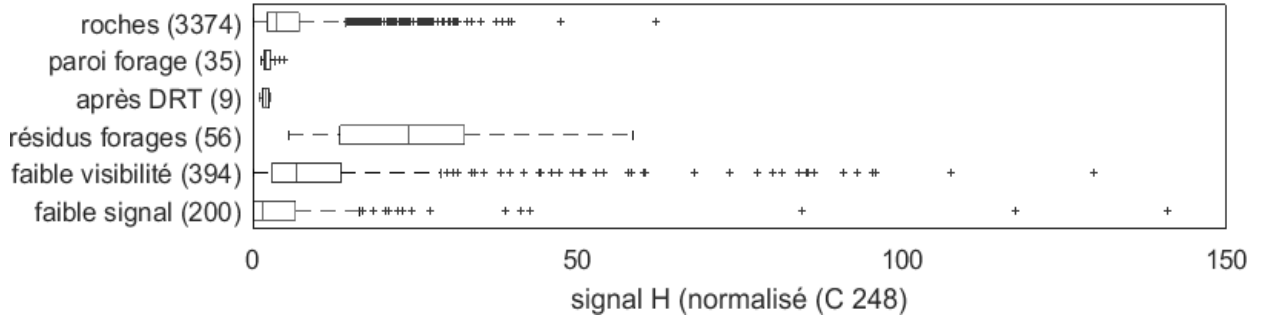


Figure 5-4 : Aire du pic d’hydrogène (normalisée au carbone à 248 nm) sur les roches en fonction des sous catégories et des catégories de roches « ambiguës » (faible visibilité avec 394 points)

D’après la calibration développée en laboratoire, la statistique obtenue sur l’ensemble des roches montre que la valeur médiane correspond à une teneur en eau de  $2.0 \pm 0.5$  %m légèrement supérieure à la mesure effectuée par l’instrument DAN [Litvak et al., 2016]. La distribution statistique observée montre que 25 % des points sur les roches auraient une teneur en eau supérieure à 4.0 %m (d’après la valeur du 3<sup>e</sup> quartile). Du fait de ces valeurs extrêmes, la valeur moyenne sur les roches correspond à une teneur en eau plus élevée que les mesures apportées par les instruments DAN et SAM. Bien que les 50 % de points en dessous de la médiane comportent des valeurs d’avantage cohérentes, il est nécessaire d’analyser plus en détails l’origine de ces valeurs élevées du signal d’hydrogène.

### 5-2.2. Caractéristiques du profil tir-à-tir

Afin de reconnaître les particularités des points élevés en hydrogène, il est possible de filtrer les données selon différentes caractéristiques, à commencer par le comportement tir-à-tir du signal. Une surestimation du signal d’hydrogène peut être liée à la présence d’un matériau meuble à proximité immédiate : la dispersion du signal observée sur les sols pourrait se retrouver sur le profil tir-à-tir si des grains fins non consolidés ont contribué au signal d’un sous-ensemble des tirs de la série. La figure 5-5 montre que la déviation absolue à la médiane (MAD, de l’anglais ‘median absolute deviation’) du signal d’hydrogène normalisé est similaire d’un type de cible à l’autre, avec une légère augmentation pour les sols fins. Néanmoins, la figure montre aussi que le profil tir-à-tir de l’intensité totale du spectre présente une dispersion tir-à-tir beaucoup plus grande dans le cas des sols fins ou grossiers, que sur les roches, bien que le spectre moyen soit homogène à travers les différents types de cibles d’après la figure de la section précédente (figure 5-3A),

La valeur du MAD sur l’intensité totale du spectre pourrait donc être une caractéristique d’un « sol », et donc dans le cas des roches correspondre à la signature de la contribution d’un « sol » qui n’aurait pas été identifiée sur les images. La figure 5-5 montre qu’un critère peut être défini sur le MAD de l’intensité totale à 0.05 pour laquelle plus de 75 % des sols sont supérieures, mais seulement 5 % des roches.

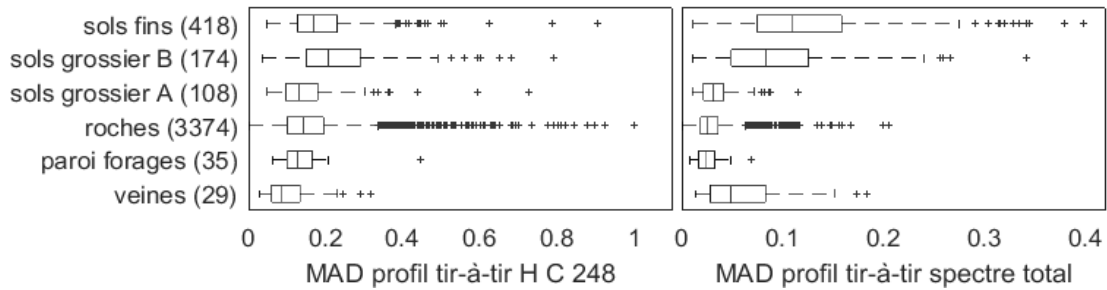


Figure 5-5 : Déviation absolue à la médiane (MAD) sur le profil tir-à-tir, de l’aire du pic d’hydrogène normalisé au carbone à 248 (à gauche) et de l’intensité totale du spectre (à droite) pour les différentes catégories de cibles. Les valeurs de MAD sont exprimées en fraction de la valeur du signal du spectre moyen pour chaque point.

Au laboratoire, les expériences avec vernis contenant de l’hydrogène ont montré qu’un profil tir-à-tir décroissant de l’hydrogène était observé. Un revêtement hydraté comme une surface de poussière induite, ou des revêtements de surface ou croûtes d’altération (appelés ‘coatings’ et ‘rinds’ en anglais) liées à l’exposition prolongée des roches à la surface de Mars pourraient placer la surface des cibles analysées dans des conditions similaires. La figure 5-6 montre que le signal d’hydrogène normalisé diminue en moyenne sur le profil tir-à-tir pour plus de 75 % des roches, mais aussi dans le cas des tirs effectués sur la paroi des forages, où pourtant aucune altération de surface n’est présente. En comparaison, l’intensité totale du spectre ne semble diminuer qu’en bien plus faible proportion, si néanmoins les roches présentent réellement cette diminution. Cela souligne que l’effet de diminution du signal d’hydrogène dans les roches, est bien exclusif à l’hydrogène, et n’est possiblement pas dû à un effet de couplage de surface.

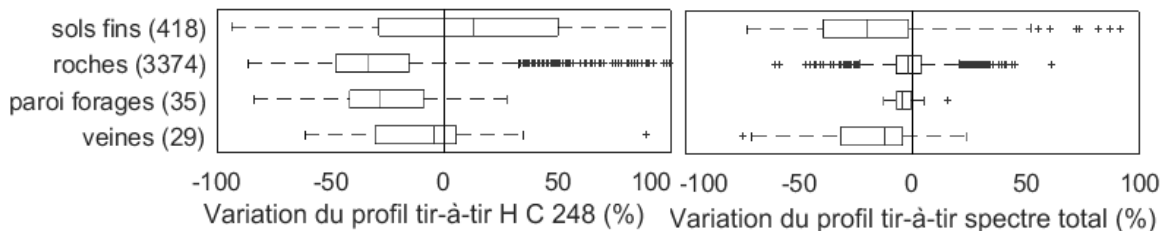


Figure 5-6 : Variation de l’aire du pic d’hydrogène normalisé au carbone à 248 (à gauche) et de l’intensité totale du spectre (à droite) sur le profil tir-à-tir. La variation représente le pourcentage de différence du signal entre les groupes spectres des tirs 5 à 10 et 25 à 30 de chaque série de 30 tirs.

La figure 5-7 montre qu’après application de différents filtres sur les roches, éliminant les points comportant une trop forte dispersion tir-à-tir sur le signal d’hydrogène ou l’intensité du spectre, ou bien une trop importante diminution du signal d’hydrogène sur le profil, le problème de la dispersion et des valeurs extrêmes demeure. Cela montre que certains points obtenus sur les roches avec un signal d’hydrogène élevé ou extrêmement élevé ont un profil tir-à-tir correct vis-à-vis des critères métrologiques et ne présentent pas d’évidence d’une influence d’un sol meuble. L’étude des profils tir-à-tir permet d’identifier un sol d’une roche mais ne permet pas de diagnostiquer un signal d’hydrogène anormalement élevé sur une roche.

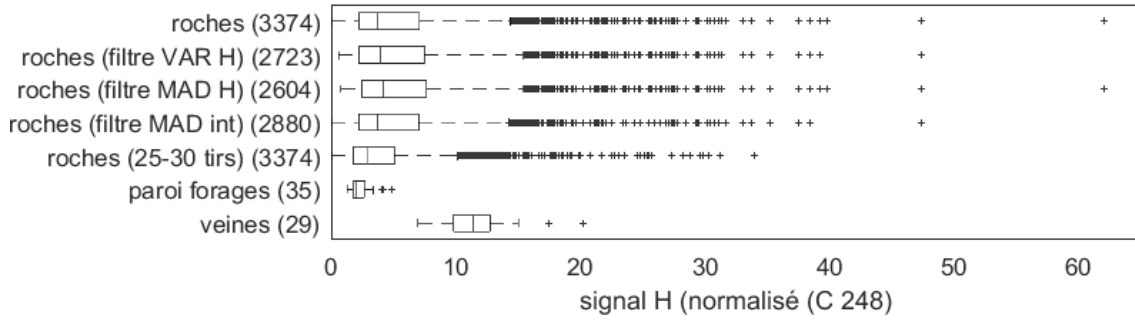


Figure 5-7 : Aire du pic d'hydrogène (normalisée au carbone à 248 nm) sur les roches, et après application de différents filtres permettant de limiter la dispersion tir-à-tir (MAD) et les variations (VAR). Le signal des veines et des forages est indiqué pour référence.

### 5-3. Classification pétrologique

Les affleurements rencontrés dans le cratère Gale par le rover sont tous identifiés d'origine sédimentaire, les roches ignées sont présentes occasionnellement sous forme de blocs qui ne sont pas en place ('floats'), ou intégrés aux conglomérats. La classification pétrologique proposée par Mangold et al. [2017] concerne majoritairement les roches sédimentaires séparées en grands groupes selon leur texture et composition. La figure 5-8 représente l'évolution du signal d'hydrogène à travers les principaux ensembles de roches analysées par ordre de taille de grains croissante (les noms des unités sédimentaires sont indiqués). Elle montre des différences significatives entre les différentes catégories sédimentaires, permettant de tester d'autres effets que la classification précédente (section 5-2).

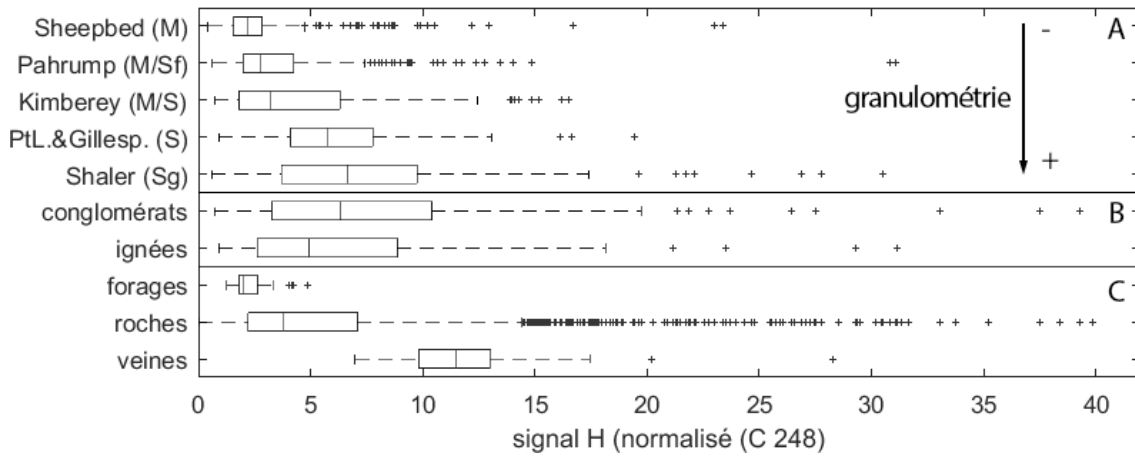


Figure 5-8 : Aire du pic d'hydrogène (normalisée au carbone à 248 nm) en fonction de l'unité sédimentaire par ordre de granulométrie (A) : M = mudstone, Sf = sandstone à grain fin, S = sandstone à grain moyen, Sg = sandstone à grain grossier. Les conglomérats et roches ignées rencontrés sont également indiqués (B), ainsi que les résultats de la classification physique (C) pour référence.



### 5-3.1. Roches sédimentaires

Le résultat principal présenté par la figure 5-8 est la corrélation apparente entre la granulométrie de l'unité sédimentaire analysée (chaque groupe comporte entre 185 et 400 points) et : (i) l'intensité moyenne du signal d'hydrogène, (ii) la dispersion du signal. Une mudstone étant d'un degré d'altération aqueuse *a priori* plus avancé qu'une sandstone ou encore qu'un conglomérat de roches ignées, ces observations sont contradictoires avec la présence de phases hydratées hypothétiquement en proportions plus importantes dans la mudstone que dans les sandstones ou conglomérats.

Vu que l'augmentation de la dispersion du signal coïncide avec l'échelle caractéristique des mesures LIBS (0.3 – 0.5 mm, figure 5-1), une première possibilité serait que les points d'analyse échantillonnent un ciment hydraté dans les sandstones, séparément du fait de la granulométrie des cibles. L'étude de différentes phases minérales identifiées dans les roches sédimentaires suggère la présence d'un ciment enrichi en fer [Rampe *et al.*, 2015; Treiman *et al.*, 2016]. La figure 5-9 montre, avec l'exemple de la sandstone de Kimberley, que le signal d'hydrogène n'est pas particulièrement corrélé avec l'abondance de fer, ni de silicium, bien que les teneurs en ces éléments varient. C'est aussi le cas pour les autres éléments majeurs.

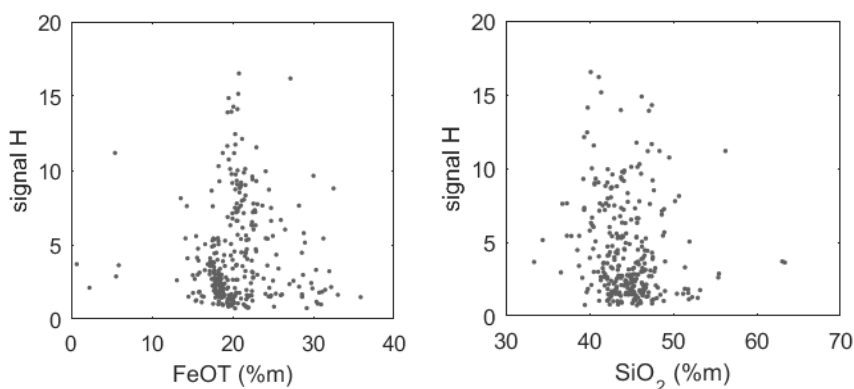
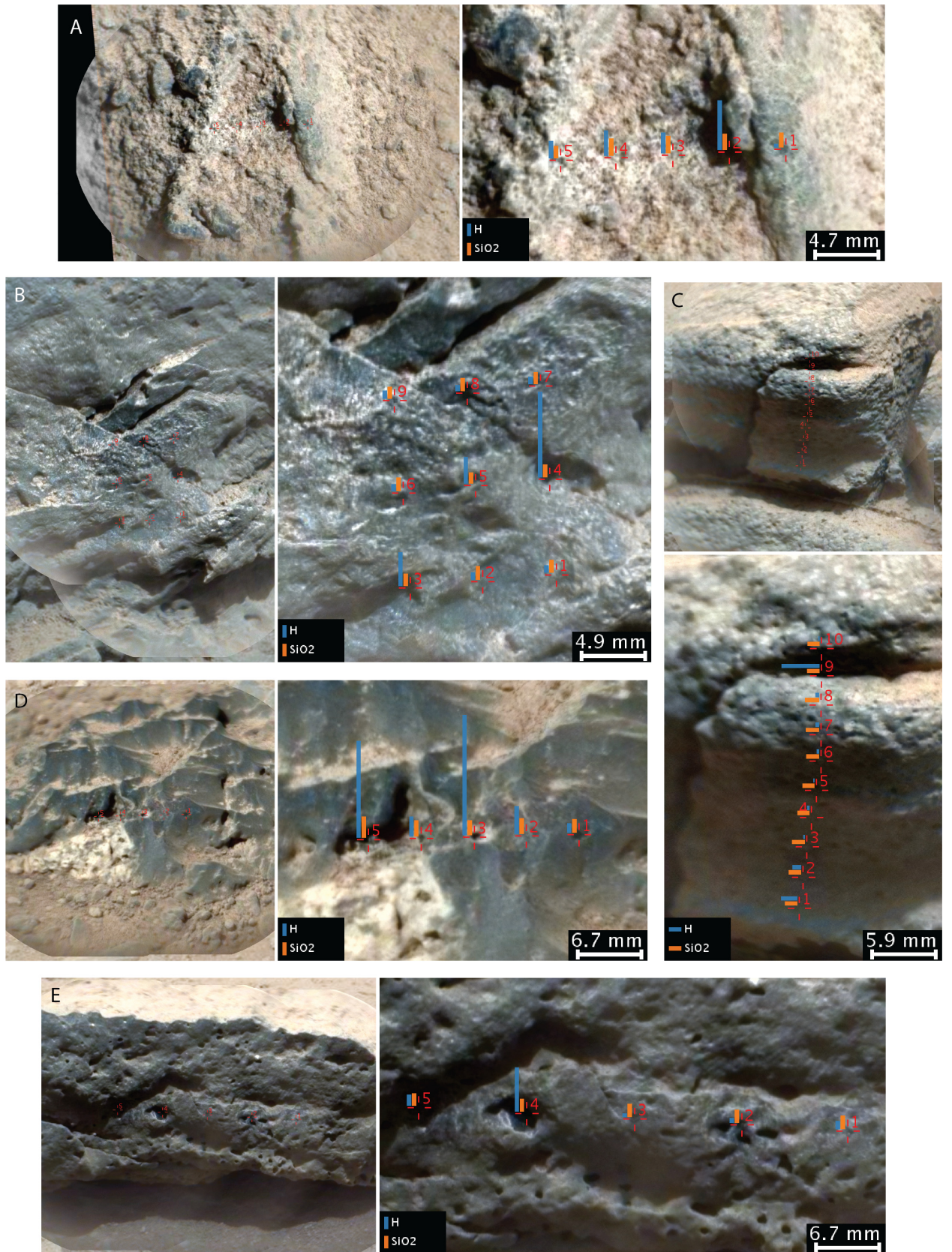


Figure 5-9 : Signal d'hydrogène (normalisé au carbone à 248 nm) en fonction de la teneur en  $\text{FeO}^{\text{T}}$  et  $\text{SiO}_2$  pour les mesures sur les sandstones à grain moyen de Kimberley.

En l'absence de phases hydratées clairement identifiées, et en absence de corrélation visible avec l'abondance des autres éléments chimiques, un autre effet pourrait justifier la distribution du signal d'hydrogène observé : l'« effet de proximité » mis en évidence au laboratoire (section 3-6, figure 3-42). La piste de l'effet de proximité lors des mesures LIBS est difficile à identifier sur les mesures *in situ* car l'imagerie, même à très haute résolution (RMI, ou MAHLI) ne permet pas d'établir toujours clairement la morphologie de la cible de façon relative pour chaque point de mesure LIBS. Néanmoins, l'ensemble des données contient quelques exemples frappants, illustrés figure 5-10.

Figure 5-10 : Exemples de points d'intensité du pic d'hydrogène (ici normalisé au carbone à 248 nm) élevé d'un facteur 2 à 10 par rapport aux autres points de la cible, pour des roches de compositions homogènes d'après les teneurs en éléments majeurs (voir annexe A-5). Pour chaque cible, une image de contexte MastCam et la mosaïque RMI colorisée avec localisation des points par un réticule : les barres verticales (ou horizontales) représentent le signal H (bleu) et la teneur en Si (orange). Les points présentant les valeurs extrêmes de H sont : 'Beacon Heights' #2 (A), 'Ely Springs' #3 et 4 (B), Deadman Pass #9 (C), Tully #3 et 4 (D) et Tihvipah #4 (E).



Pour chacun de ces exemples de roches analysées, le signal d'hydrogène augmente d'un facteur ~3 à 10 lorsque les points sont effectués visiblement dans une dépression proche d'une aspérité ou d'un relief à la surface de la cible, constituant une paroi à proximité du point LIBS et donc potentiellement du plasma. Plus important, la composition chimique, comme illustré sur la figure par l'abondance en Si, ne présente pas de variation significative, suggérant que le phénomène concerne uniquement l'hydrogène, comme dans le cas de l'expérience en laboratoire sur une plaque d'aluminium proche d'une paroi en graisse et oxyde de titane.

La figure 5-11 illustre le phénomène plus généralement en montrant les possibilités de contact du plasma induit avec la surface naturelle d'une roche sédimentaire en fonction de sa granulométrie. La statistique du signal semble se rapprocher de ce type de phénomène : l'intensité de ce phénomène dépend fortement de la position du point ablaté par rapport au relief environnant à l'échelle submillimétrique ; ce caractère aléatoire se voit sur l'augmentation de la dispersion du signal observée avec la granulométrie (figure 5-8). De plus, la statistique sur les profils tir-à-tir indique que les points sur les roches subissant cet effet de texture ont un pic d'hydrogène intense mais stable au fil des tirs et ne présentent pas une diminution particulièrement importante comparé aux roches en général (figure 5-7). Cela suggère que le signal d'hydrogène est donc probablement davantage lié à un effet de proximité qu'à un effet de 'coating', 'rind', ou revêtement superficiel hydraté pour lequel une diminution du signal serait attendue, en plus d'une variation sur le profil des pics d'émission des autres éléments caractéristiques du matériel hydraté. Les cibles étudiées ici sont des roches, donc, à la différence des sols, les conditions géométriques ne changent pas ou très peu pour le plasma, permettant de produire cet effet de proximité de paroi de façon répétable pour chaque tir de la série. Il n'est donc pas étonnant que les profils tir-à-tir correspondants soient stables même si le signal est anormalement élevé. Lors de l'expérience effectuée en laboratoire (figure 3-42) le profil tir-à-tir des points analysés sur l'aluminium proche de la paroi vernie est en effet stable, ne présentant pas de diminution particulière du signal.

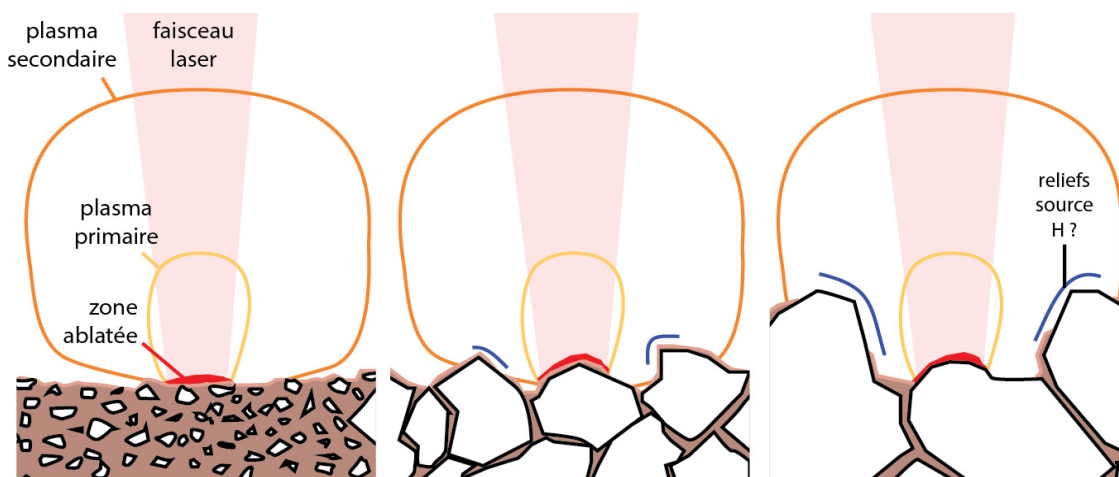


Figure 5-11 : Schéma représentant les possibilités d'une interaction plasma-paroi lorsque la granulométrie de la roche sédimentaire analysée varie autour de l'échelle de mesure LIBS. La roche est constituée de clastes (blanc) dans un ciment (marron) de dimensions variable correspondant de gauche à droite (relativement à l'échelle du plasma) à : une mudstone, une sandstone à grain moyen et à grain grossier ou très grossier. La zone ablatée est indiquée en rouge et les possibilités de contribution additionnelle au signal H sont indiquées en bleu.

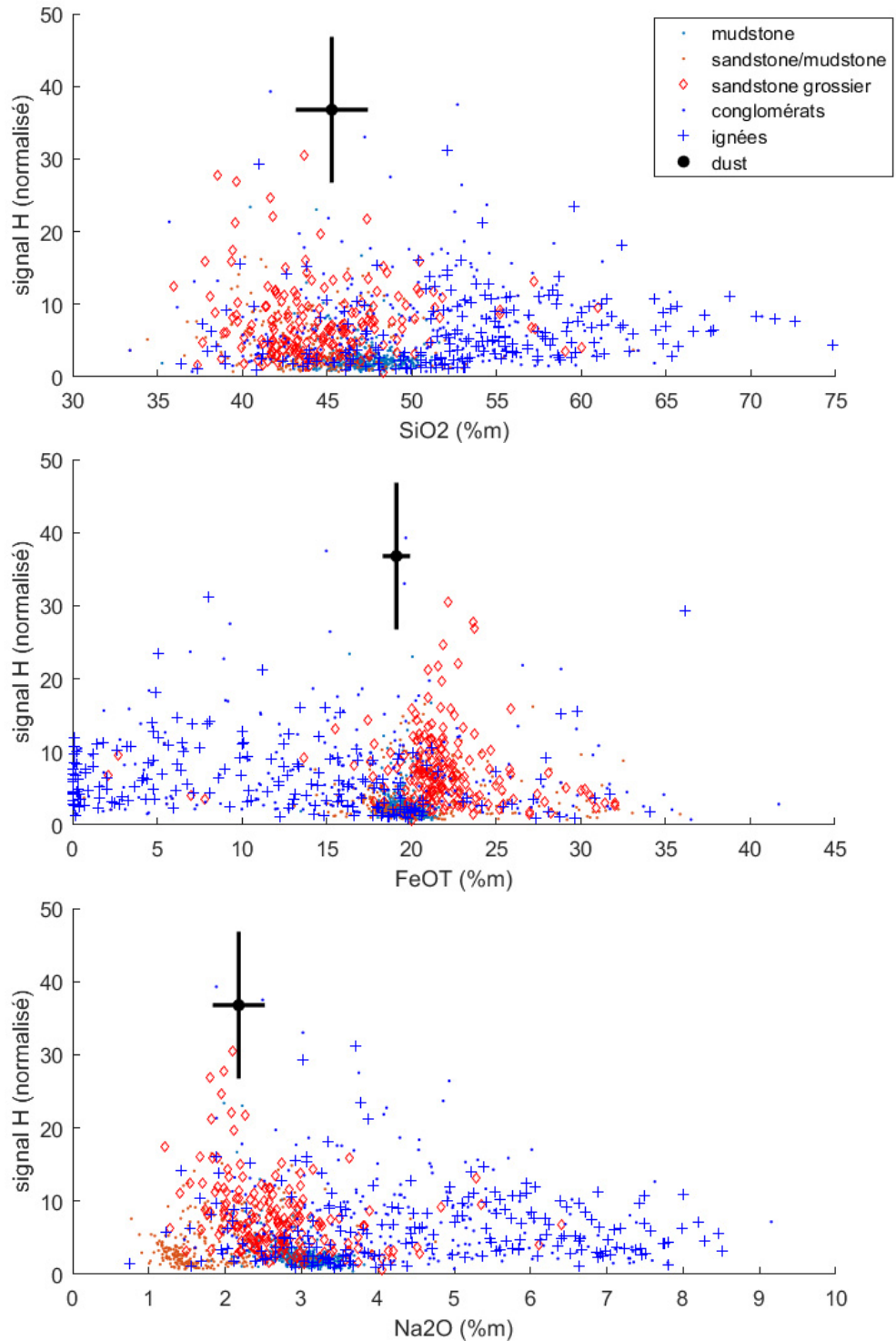


Figure 5-12 : Signal d'hydrogène (normalisée au carbone à 248 nm) en fonction de l'abondance en Si, Fe et Na, pour les différentes roches sédimentaires et les roches ignées. La poussière, résultat moyen du premier tir de chaque point, est également représentée en référence, les barres d'erreur représentent l'écart type sur l'ensemble de ces premiers tirs.

La figure 5-12 montre qu'une contribution de la poussière n'est pas non plus à exclure, en effet les valeurs extrêmes en intensité du pic d'hydrogène mesurées sur les différents types de roches sont obtenues pour des compositions qui tendent vers celle de la poussière. Une explication possible serait la présence d'un coating de poussière indurée à la surface de la roche affectant fortement le signal sur certaines mesures.

Si ces phénomènes sont en effet responsables d'une augmentation du signal d'hydrogène, c'est un facteur limitant important pour la mesure de la teneur en eau des roches exposées naturellement. Néanmoins, la calibration effectuée en laboratoire (section 2-6) montre l'excellente linéarité du signal en fonction de la teneur en eau dans le cas de pastilles, c'est-à-dire d'échantillons homogènes et de surface plane à l'échelle de la mesure LIBS. Cet effet de proximité est un effet augmentant 'artificiellement' le signal d'hydrogène, conduisant à une surestimation de la teneur en eau déduite. Comme l'indique la figure 5-13, cela démontre l'intérêt des mesures LIBS effectuées dans les trous de forage pour lesquels la surface échantillonnée est abrasée par l'action du foret. En effet, alors que le signal d'hydrogène augmente statistiquement avec la granulométrie des sédiments de Sheepbed à Kimberley, les résultats obtenus à l'intérieur des forages effectués dans ces différentes unités, diminuent au contraire légèrement avec la granulométrie. Ces données n'existent pas pour les autres unités sédimentaires Point Lake, Gillespie, Shaler, constituées de sandstones plus grossières, ou encore pour le groupe des conglomérats et des roches ignées car elles n'ont pas été analysées par forage. Les données ChemCam reposent donc uniquement sur des analyses de surface pour ces catégories.

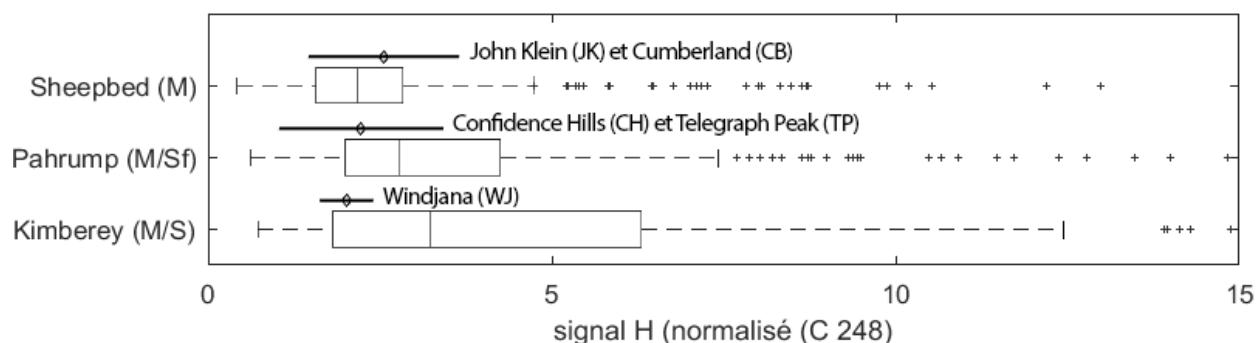


Figure 5-13 : Zoom à partir de la figure 5-8 montrant également les résultats dans les forages de chaque unité sédimentaire (losanges gras), la barre d'erreur représente l'écart-type sur chaque ensemble de points effectués dans les forages.

La teneur en eau des roches analysées par forage peut être contrainte indépendamment à partir des différentes analyses effectuées par les autres instruments. Les mesures de DAN indiquent une teneur moyenne de la sous-surface, de sorte que si l'unité est suffisamment homogène, elles permettent d'estimer une valeur moyenne pour l'échantillon analysé par forage. Par ailleurs, les pyrolyses effectuées par l'instrument SAM permettent une mesure de l'eau totale de l'échantillon mais restent limitées par plusieurs incertitudes : (i) la masse totale de l'échantillon analysé n'est pas mesurée mais seulement estimée par des tests au sol, (ii) l'eau adsorbée, ou faiblement liée, peut être déstabilisée lors des manipulations et pré-conditionnements dans l'instrument pouvant durer jusqu'à plusieurs jours à pression martienne et température positives avant la pyrolyse qui débute à une température de 35 ou 75 °C, (iii) la température maximale atteinte est de ~860 °C, certains hydroxyles structuraux peuvent résister à ces températures [Mahaffy et al., 2012; Ming et al., 2014]. Néanmoins, la figure 3-44 illustre la bonne correspondance, en termes d'ordres

de grandeur, entre les mesures de ChemCam et les teneurs en eau estimées par SAM et DAN. Cela supporte l'idée que les mesures LIBS effectuées sur les parois des trous de forage ne sont pas soumises à l'effet de proximité décrit ci-dessus.

Les mesures de diffraction X par l'instrument CheMin ont révélé les compositions minérales des échantillons des différents forages. Ces analyses permettent d'établir un bilan des proportions de phases anhydres, de phases cristallines hydratées et de phases amorphes pour chaque échantillon. Les phases cristallines hydratées permettent de déduire la teneur en eau ou en hydroxyles de la structure des minéraux; dans le cas des argiles, les dimensions de l'espace interfoliaire, où molécules d'eau, espèces ioniques et hydroxyles peuvent se trouver, sont mesurables par diffraction X. Néanmoins, les conditions de basse pression et de très faible humidité relative présentes à la surface Mars et dans l'instrument à une température supérieure peuvent déstabiliser les molécules d'eau pouvant se trouver dans cet espace, réduisant l'hydratation des argiles [Bish *et al.*, 2003]. L'analyse de la signature de cet espace interfoliaire sur les argiles de Sheepbed montre, dans le cas du forage de John Klein (JK), une structure effondrée mais à Cumberland (CB) un espace plus important correspondant à la présence de groupes métal-hydroxyles [Vaniman *et al.*, 2014; Bristow *et al.*, 2015]. Bien que la teneur en eau équivalente ne soit pas directement mesurable par les mesures de diffraction X, ces observations montrent que l'argile de CB est vraisemblablement davantage hydratée que celle de JK [Schröder *et al.*, 2015].

La composante amorphe, par nature complexe et difficile à caractériser, peut être un vecteur important de l'hydratation des cibles observées. L'étude détaillée de la composante amorphe à JK et CB, montre que, par bilan chimique et minéralogique, elle serait enrichie en fer et les composantes plausibles sont des verres volcaniques, de l'hisingérite, des sulfates amorphes et des nanophases d'oxydes ferriques [Dehouck *et al.*, 2014a]. Si elle est principalement un produit d'altération, comme la présence d'hisingérite ou de sulfates le suggère, elle peut être aussi associée à une importante surface spécifique retenant potentiellement d'avantage d'eau adsorbée que d'autres composantes [Eggleton and Tilley, 1998]. Alors que les manipulations d'échantillons pour l'analyse par SAM ou CheMin à température plus élevée que la surface de Mars puissent déstabiliser l'eau adsorbée dans la phase amorphe, l'analyse LIBS effectuée par ChemCam sur les parois de forage constitue une mesure submillimétrique directe, qui n'est donc pas affectée par ce possible biais.

La table 5-2 montre une correspondance intéressante du signal d'hydrogène en fonction de ces observations sur les phases hydratées, malgré le peu de points de mesures obtenus sur les parois. Notamment la différence entre John Klein et Cumberland sur le type d'argile observé, déjà observé plus tôt par Schröder *et al.* [2015] avec une normalisation du signal au continuum. A Telegraph Peak, la mesure de l'hydrogène est possiblement biaisée vers le haut par la présence d'une veine située à l'intérieur de la paroi spécifiquement ciblée par l'observation (figure 4-4). Les points sont néanmoins sélectionnés en fonction de : (i) leur localisation confirmée sur la paroi, (ii) la bonne focalisation du laser c'est-à-dire un niveau de signal LIBS suffisant, (iii) l'absence d'irrégularités sur le profil tir-à-tir pouvant être la signature d'une contribution des résidus de poudre lors de la mesure.

	JK	CB	WJ	CH	TP
unité	Sheepbed		Kimberley	Pahrump	
classe	mudstone		mudstone / sandstone	mudstone / sandstone à grain fin	
amorphe	28	31	15	26	31
jarosite				1.1	1.5
bassanite	1	0.7	0.5		
argiles	22*	18	11	10	
SAM H <sub>2</sub> O	2.1 ± 1.5	2.1 ± 1.7	1.8 ± 0.4	1.8 ± 0.7 <sup>a</sup>	1.1 ± 0.7 <sup>a</sup>
ChemCam H <sub>2</sub> O	0.9 ± 0.4	1.5 ± 0.8	1.3 ± 0.4	1.0 ± 0.4	1.0 ± 0.5
nb. points	7	9	7	4	11

Table 5-2 : Résultats des mesures de phases hydratées par CheMin (en %m), de teneur en eau par SAM, et ChemCam sur les forages des unités sédimentaires. Les incertitudes SAM correspondent aux valeurs publiées ou préliminaires<sup>a</sup> JK: John Klein, CB: Cumberland, WJ: Windjana, CH: Confidence Hills, TP: Telegraph Peak. \*structure interfoliaire effondrée [Bristow et al., 2015], <sup>a</sup> valeurs non publiées.

### 5-3.2. Roches ignées

En fonction de leur histoire magmatique, les roches ignées sont composées de minéraux principalement anhydres, ou contenant une certaine proportion de groupes hydroxyles dans leur structure cristalline, comme dans les amphiboles. La teneur en eau équivalente pour ces minéraux est généralement de l'ordre de 0.1 - 2 %m, mais peut être plus élevée dans certains cas, comme les apatites dont la teneur équivalente peut monter jusqu'à ~1.7 %m dans le cas de l'hydroxyapatite, ou 3.5 %m pour la biotite. Les minéraux des roches du manteau peuvent aussi contenir une certaine proportion d'hydrogène. Il s'incorpore en tant que groupes hydroxyles aux minéraux nominale-ment anhydres du fait des défauts cristallins ponctuels ; la teneur en eau correspondante est généralement de l'ordre de 10 à 1000 ppm [Ingrin and Skogby, 2000; Pesslier, 2010; Ohtani, 2015]. D'après ces études, ce phénomène joue un rôle important dans le stockage et l'évolution du réservoir d'hydrogène terrestre ; malgré les plus faibles pressions dans son manteau, il pourrait également l'être pour Mars.

Les roches volcaniques, à texture microlitique voire porphyrique, contiennent une mésostase plus ou moins importante, faite de microlites qui ont cristallisé pendant la montée du magma, et de verre formé lors du refroidissement rapide en surface. Dans les verres, de l'eau moléculaire peut être piégée, c'est-à-dire qu'elle ne fait pas partie de la structure du minéral. Les verres peuvent contenir une certaine teneur en eau jusqu'à ~6 %m [Stolper, 1982] qui est fonction de la teneur en eau dissoute dans le magma initial mais aussi des conditions de pression et de formation.

D'après les résultats de la calibration (section 2-6) suggérant une limite de détection inférieure à ~0.18 %m, l'eau contenue dans la plupart de ces minéraux pourrait donc être identifiée en LIBS par ChemCam. La classification pétrologique des données obtenus par Curiosity [Mangold et al., 2017] montre que 202 points LIBS ont été obtenus sur des roches ignées principalement sous forme de 'floats', et 264 sur des conglomérats dont la plupart des clastes sont identifiés comme étant d'origine ignée. Néanmoins, la figure 5-8 montre que le signal d'hydrogène est particulièrement dispersé pour ces deux types de roches et présente

un signal moyen élevé, la moyenne étant comparable à une teneur en eau de plus de 2.5 %m d'après la calibration.

Cousin et al. [submitted] montre les différentes classes de roches ignées identifiées, correspondant à des basaltes, des trachytes et trachyandésites, mais aussi à des roches intrusives de type gabbro, norite ou granodiorite. Une proportion non négligeable de roches ignées présentent une texture porphyrique ou de grains grossiers (~5 mm). Le relief sur ces cibles peut être responsable des valeurs dispersées vers le haut du signal d'hydrogène.

Une population particulière de roches effusives analysées, de composition basaltique, sont aphanitiques, avec des fractures conchoïdales, et contiennent probablement une large fraction de verre. Bien que le phénomène lié aux textures grossières soit limitant pour l'identification de minéraux contenant de faibles proportions d'hydroxyles, les verres sont un type de cible qui présente l'avantage d'être homogène à l'échelle LIBS. Nous avons de plus une calibration linéaire obtenue spécifiquement sur des verres basaltiques en laboratoire (section 2-5.6). Il est donc possible d'utiliser un ensemble de points effectués sur la surface dégagée d'un verre *a priori* homogène pour apporter une contrainte sur la teneur en eau.

La cible appelée Pisolet est un exemple de cible présentant des fractures de forme conchoïdales typique des matrices vitreuses (figure 5-14). Sa composition chimique, homogène, est basaltique. Le signal d'hydrogène minimal est obtenu sur le point #5 et correspond à une teneur en eau de  $1.2 \pm 0.4$  %m. A noter que les points 3, 7 et 9 fournissent un résultat très similaire, alors que les autres points affichent un signal d'hydrogène plus élevé de façon hétérogène, pour une composition chimique très homogène. Les points 1, 3 et 4 dégagés en apparence des reliefs de plusieurs millimètres, indiquent un signal paradoxalement plus élevé, correspondant à une teneur en eau de l'ordre de  $2.9 \pm 0.9$  %m. Cela peut montrer que l'identification d'un point 'dégagé' d'après la texture visible sur la RMI n'est pas tout à fait fiable, ou que ce verre est en effet plus hydraté localement.

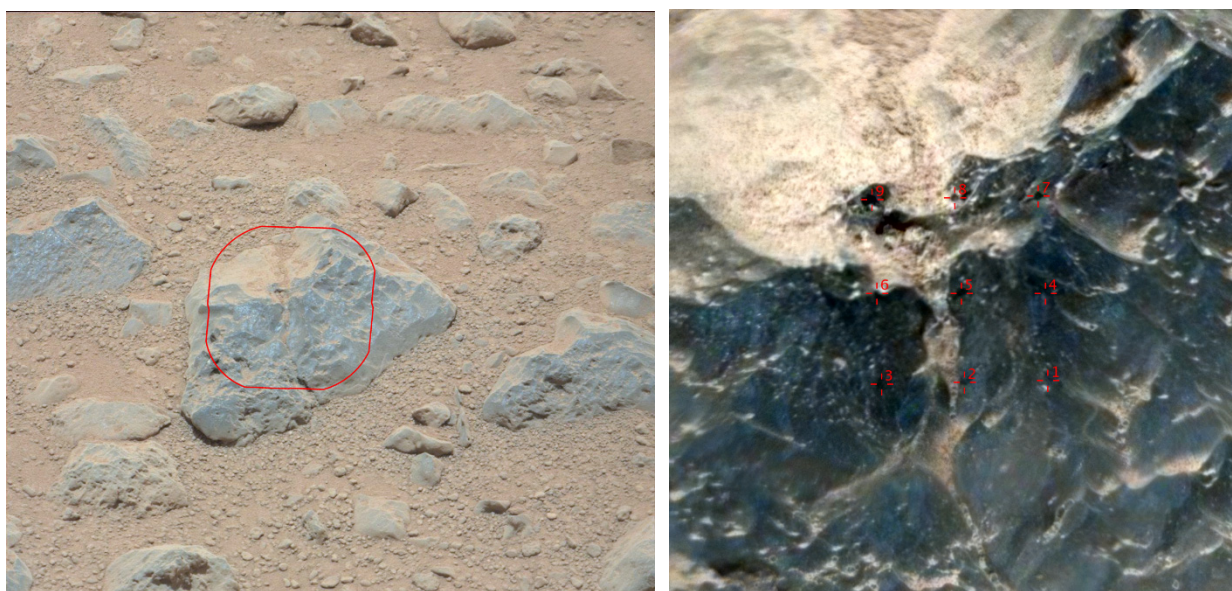


Figure 5-14 : Contexte MastCam et mosaïque RMI du verre basaltique Pisolet (sol 332).



Un plus grand nombre de points de mesure à la surface de ce type de roche aurait pu permettre de mieux contrôler le comportement du signal d'hydrogène avec la texture car le résultat sur les 9 points reste ambigu. D'après les autres informations pétrologiques l'origine volcanique de ce type de verre n'est pas définitivement établie, il pourrait s'agir également d'un verre formé par impact.

#### 5-4. Sols et poussière

La composition, la minéralogie et la teneur en éléments volatiles des sols martiens sont un enregistrement moyen de l'histoire ignée de la croûte martienne, son bombardement météoritique, et les processus d'altération dont ils résultent [McGlynn *et al.*, 2012]. Les sols présents dans le cratère Gale ont été analysés par différents instruments. Sur un dépôt éolien proche du site d'atterrissage, des mesures de SAM et ChemMin ont enregistré une composition minérale cristalline et anhydre proche des roches basaltiques analysées par Spirit à Gusev et des météorites martiennes [Bish *et al.*, 2013], et une teneur en eau de 1.5 – 3 %m [Leshin *et al.*, 2013]. La phase amorphe comprendrait entre 21 et ~40 %m de l'ensemble. Sa nature n'est pas très bien définie, mais elle pourrait contenir de l'hisingérite ou de l'allophane [Leshin *et al.*, 2013; Dehouck *et al.*, 2014a] et, enrichie en soufre et chlore, elle contient aussi environ 4.5 à 9 %m d'eau. D'après sa libération en pyrolyse à des températures autour de 300°C, cette eau est fortement adsorbée à la phase amorphe.

Les mesures de ChemCam sur les sols offrent une méthode inédite de mesure sur Mars. Les nombreuses observations effectuées par LIBS ont permis de révéler l'existence de différentes compositions de grains mafiques et felsiques, variant probablement d'après les influences de sources locales et régionales voire globales (pour la composante la plus fine) le long de l'itinéraire du rover [Meslin *et al.*, 2013]. D'après les résultats en laboratoire, et les observations martiennes, la mesure de l'hydrogène sur les sols est différente des roches et se caractérise par un signal particulièrement intense en fonction de la granulométrie. Le signal d'hydrogène en laboratoire est peu affecté par la teneur en groupes hydroxyles et la granulométrie des grains pour les fractions testées, inférieures à 500 µm (figure 2-11). Sur Mars, la classification correspond à des tailles de grain supérieures : fins (< 0.3 mm), grossiers perturbés par le plasma (0.3 – 1 mm) et grossiers non perturbés (environ supérieures à 1 mm) (figure 5-1) et le résultat montre une variation importante du signal d'hydrogène (figure 5-15).

La figure 5-16 montre les groupes identifiés par [Meslin *et al.*, 2013], en particulier, la composante felsique grossière et locale au cratère Gale (légende : sols coarse et pebble), enrichis en Si et appauvris en Mg, et mafique fine plus globale (légende : sols fins) appauvrie en Si et enrichie en Mg, de composition distincte des roches basaltiques et sédimentaires. D'après la figure, le signal d'hydrogène obtenu sur les sols fins est plus intense que la poussière qui est déjà bien plus intense que le signal des roches (figure 5-3A et 5-12). La calibration linéaire obtenue sur les échantillons de roches (section 2-6) donne une valeur aberrante entre 80 et 130 %m d'eau pour cette intensité de signal d'hydrogène obtenue sur les sols fins. D'après la figure 5-17, les expériences en laboratoire semblent reproduire visuellement la morphologie des perturbations vues sur Mars. Elles montrent que les séries de tirs sur les sols fins en basse pression créent rapidement une cavité jusqu'à quelques millimètres de profondeur au fond de laquelle le plasma se produit. Cette configuration crée des conditions *a priori* très propices à l'effet de proximité décrit précédemment et affectant spécifiquement le signal d'hydrogène (figures 3-42 et 5-11).

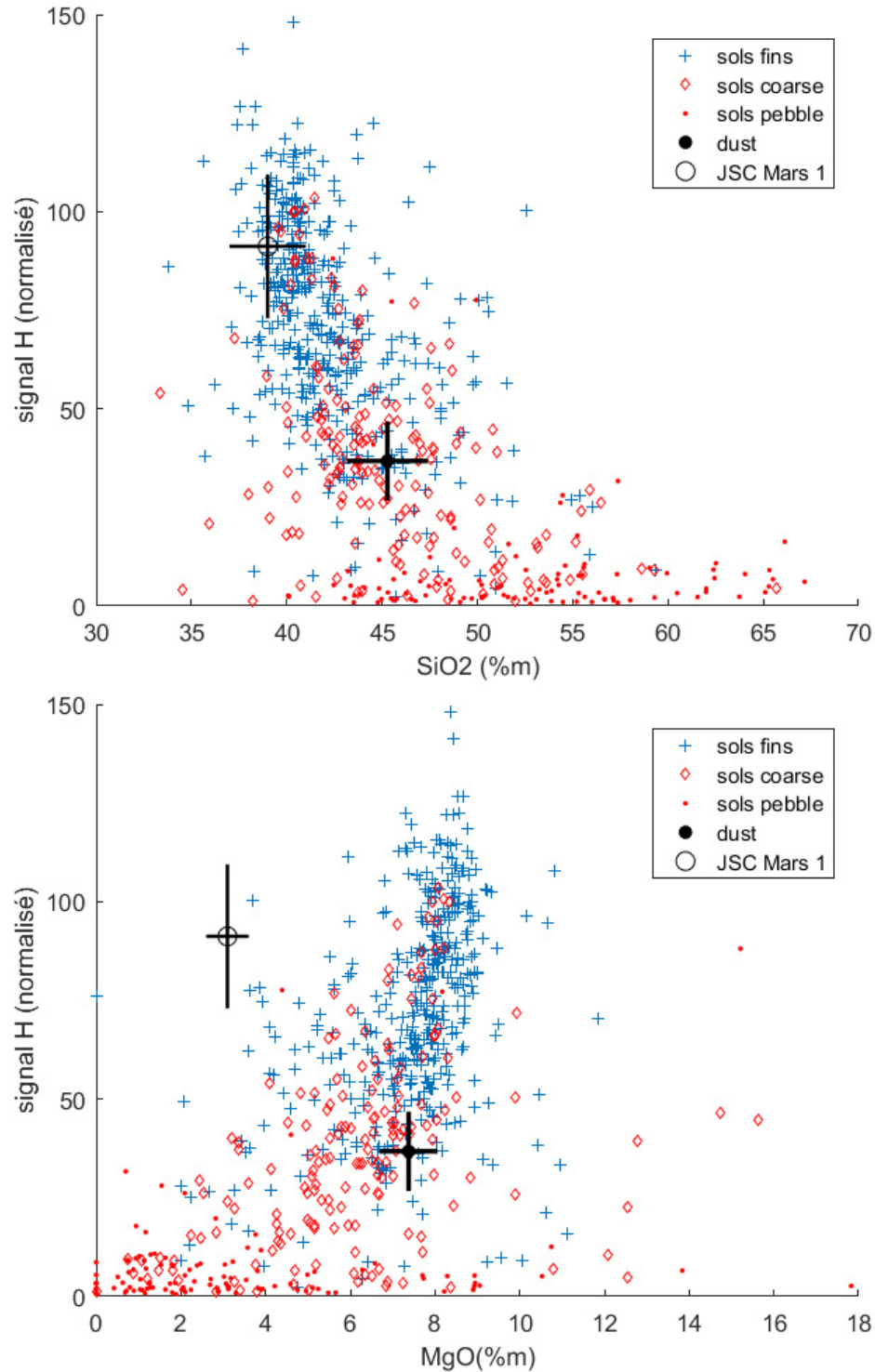


Figure 5-16 : Signal d'hydrogène LIBS (normalisé au carbone à 248 nm ou annexe A-6) des sols sur Mars en fonction de la teneur en SiO<sub>2</sub> et MgO (spectre moyen pour chaque point) pour différentes catégories granulométriques. Le résultat de la poussière (moyenne et écart-type des premiers tirs), et du JSC Mars 1 analysé au laboratoire (moyenne du signal d'hydrogène, figure 2-12) d'après la composition de [Allen *et al.*, 1997] sont indiqués pour référence. La barre d'erreur verticale correspond à l'incertitude sur la réponse instrumentale.

En plus de cet effet de proximité, la mesure perturbatrice sur les sols fins renouvelle systématiquement les grains sous le faisceau d'un tir pour le suivant, forçant la série de plasma à subir l'effet du premier tir lié à l'hydratation superficielle des surfaces d'échantillons non préalablement nettoyés par une ablation laser (section 3-5). L'effet combiné de surface et de proximité justifie vraisemblablement l'intensité du signal obtenu, à la fois supérieure à celle obtenue pour la poussière et les roches. La bonne correspondance entre le signal d'hydrogène obtenu sur le JSC Mars 1 et sur les sols fins du cratère Gale (figure 5-16) suggère que l'expérience de laboratoire reproduit fidèlement le phénomène observé sur Mars.

La teneur en silice des cendres volcaniques du cône de cendres Pu'u Nene d'Hawaï correspond à celle de la composante mafique martienne, mais les écarts sur d'autres éléments, par exemple en Mg (figure 5-16), reflète les différences entre les deux sols. Bien que le signal d'hydrogène soit *a priori* dominé par un effet de surface et de proximité, la corrélation avec certains éléments chimiques (dont une anti-corrélation avec Si) vue sur les sols martiens montre qu'une partie de la variation de l'intensité du signal d'hydrogène peut correspondre à une réelle variation de l'hydratation de la phase observée. Des essais en laboratoire seraient nécessaire afin de tester davantage la sensibilité des mesures LIBS dans ces conditions à l'hydratation réelle des sols.

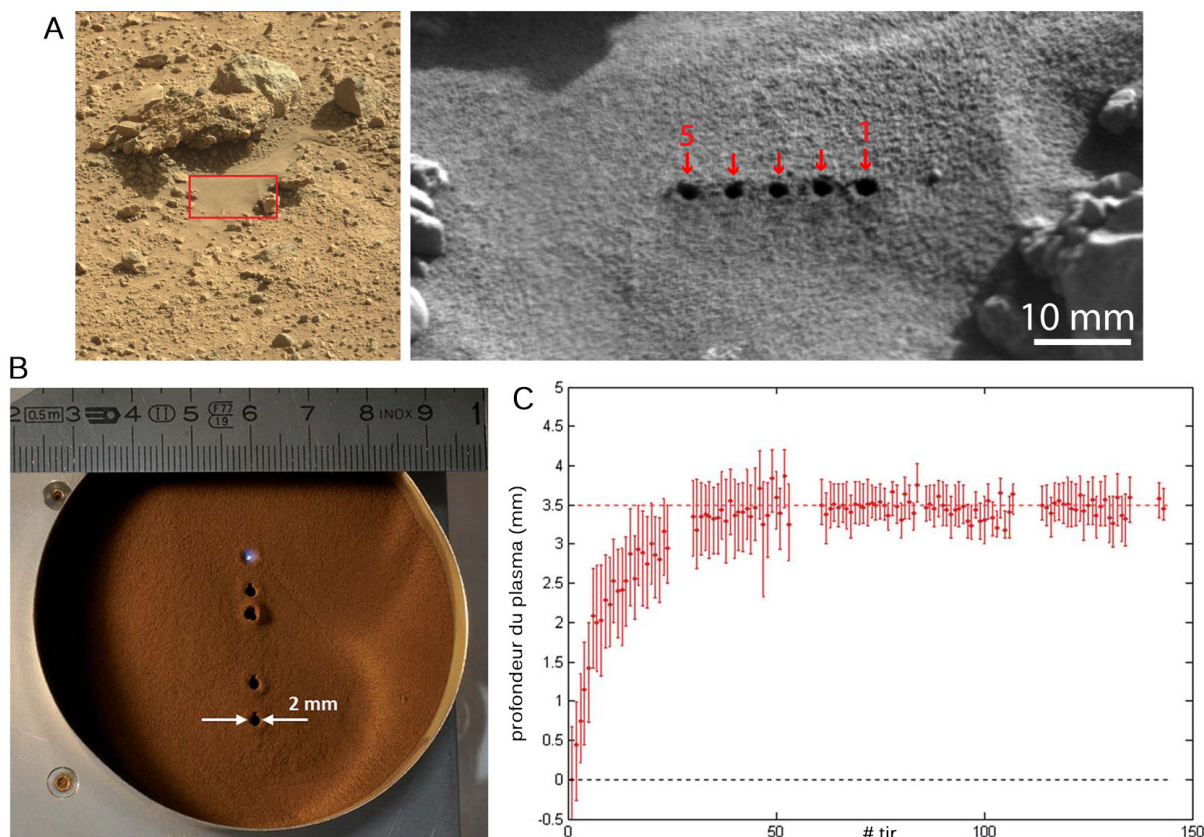


Figure 5-17 : Exemple de sol fin analysé sur Mars (cible ‘Sandy Dam’, sol 544, voir d’autres types de sols et exemples figure 5-2) (A). Mesures au laboratoire en conditions martiennes sur le sol simulant JSC Mars 1 (voir section 2-5.2) fraction 40-80  $\mu\text{m}$  contenant entre 4 et 10 %m de groupes hydroxyles et d’eau (B). Estimation de la profondeur du plasma au cours d’une série de 150 tirs en laboratoire sur le même sol simulant, la profondeur de 2.5-3.5 mm est atteinte en 10-30 tirs.

La variabilité point-à-point observée en laboratoire est très faible comparée à celle sur les sols fins martiens. Même si une partie de la variabilité sur Mars peut être attribuée aux incertitudes sur le dark, l'amplitude des variations observées et sa corrélation avec certains éléments suggère qu'un phénomène encore différent est à l'œuvre sur Mars possiblement lié à la distribution de l'hydrogène dans les composantes des sols.

### 5-5. Sulfates de magnésium

Parmi les marques d'altération aqueuse lors de la diagenèse des sédiments à Gale, certains enrichissements en magnésium ont été observés sur diverses morphologies en saillie à la surface des mudstones. Les formations linéaires appelées, 'raised ridges' ont été remarquées tôt dans la région de Sheepbed ; ils comportent 1.2 à 1.7 fois la teneur en magnésium des sédiments environnants mais ne présentent pas de corrélation évidente avec d'autres éléments. Leur présence suggère l'action d'un fluide légèrement basique sur des argiles pour mobiliser le magnésium, mais la nature des phases précipitées reste encore inconnue [Léveillé *et al.*, 2014]. Plus loin, des formations dendritiques sont observées dans les mudstones de Pahrump et correspondent à des enrichissements de Mg, Ni et S d'après les mesures de ChemCam et APXS. Cette combinaison d'éléments, associée à une diminution des éléments majeurs, indique la présence de sulfates de magnésium accompagné de nickel [Nachon *et al.*, 2016; VanBommel *et al.*, 2016]. L'assemblage minéralogique analysé par CheMin, révélant la présence de jarosite, suggère une altération acide possiblement liée à l'apparition des dendrites, mais cependant limitée du fait de la présence continue des feldspaths et de magnétite dans les sédiments [Rampe *et al.*, 2016].

Les sulfates de magnésium retiennent l'eau, depuis la solution dans laquelle ils précipitent ou depuis l'air ambiant, suivant des structures minérales variées en fonction de la température et de l'humidité relative. Les domaines de stabilité (figure 5-18) des différentes espèces, bien que ceux-ci restent encore limités par des effets de métastabilité ou de cinétique à basse température encore peu connus [Chipera and Vaniman, 2007; Chou *et al.*, 2013], montrent que la teneur en eau peut contraindre les conditions de température ou d'humidité prévalant depuis la formation des sulfates ou lors de la diagenèse des sédiments. A la lumière de la calibration du signal d'hydrogène (section 2-5.4), l'hydratation des sulfates de magnésium analysés dans le cratère Gale peut être étudiée.

Les points effectués sur les dendrites coïncident avec l'enrichissement en Mg (figure 5-20), à la détection de soufre d'après les pics d'émission visibles sur les spectres (figure 5-19) et à la réduction d'autres éléments majeurs. Le relief sur la cible étant important, il est nécessaire de suspecter un effet de proximité sur le signal d'hydrogène correspondant. La figure 5-21 montre que le signal d'hydrogène est élevé sur les points particuliers Quartz Spring #3 et Morrison #1 mais ne correspondent pas à une augmentation de Mg. D'après la figure 5-20 ces points sont ceux situés dans une dépression et l'ombre sur la cible rend la caractérisation du contexte à l'échelle du point difficile. L'ensemble des autres points sur une localisés sur une surface plus dégagée vis-à-vis des reliefs et affichent un signal d'hydrogène bien plus faible, soulignant la possibilité d'un effet de paroi pour les deux points particuliers.

La figure 5-21 montre que malgré les possibles effets de texture, aucune augmentation significative du signal d'hydrogène avec la teneur en MgO n'est mesurée sur les formations dendritiques. Cela indique que les sulfates de magnésium en présence dans la formation sont probablement anhydres ou peu hydratés, vraisemblablement au niveau de la kieserite ou inférieur.

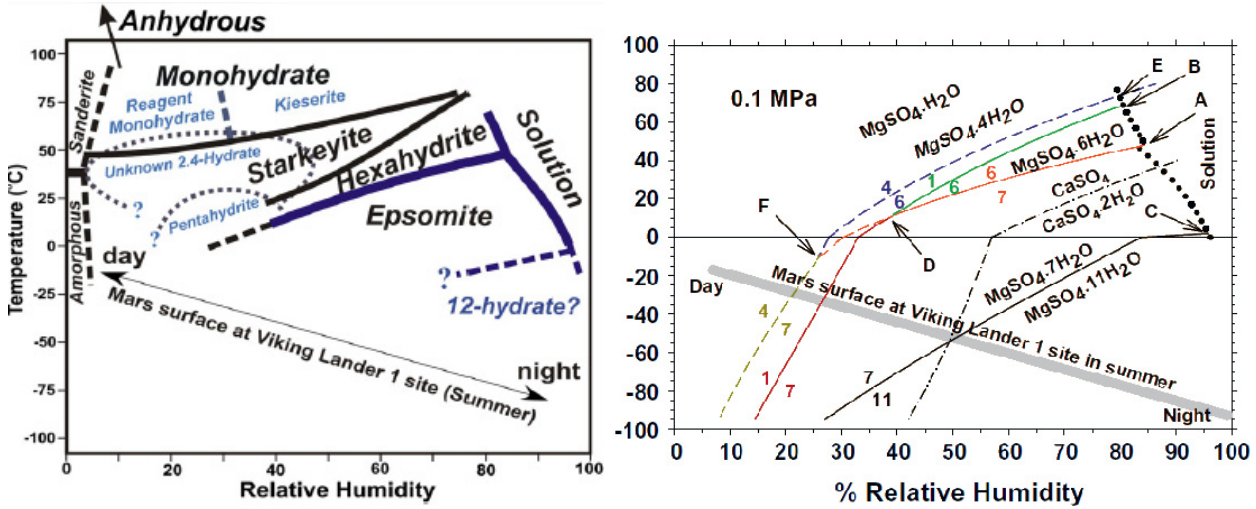


Figure 5-18 : Stabilité des différentes espèces minérales du sulfate de magnésium en fonction des conditions de température et d’humidité relative (sources, à gauche : [Chipera and Vaniman, 2007], à droite : [Chou et al., 2013]).

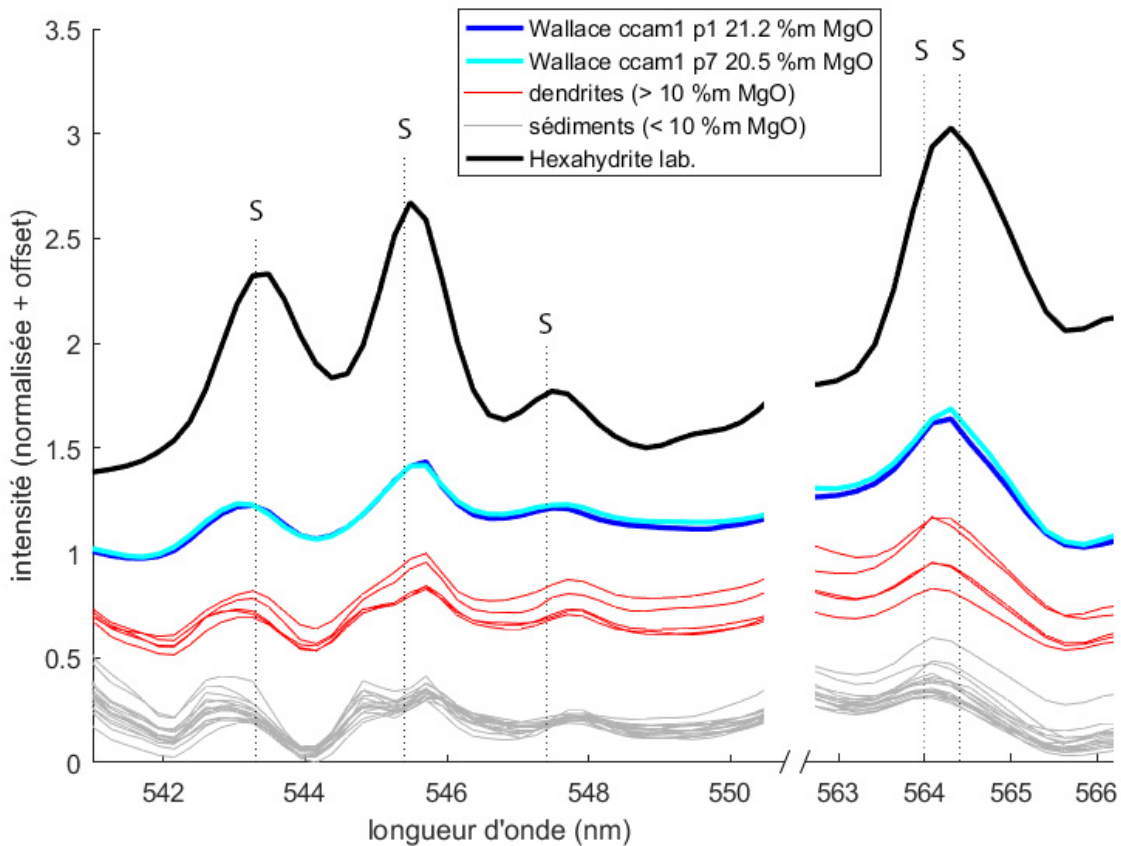


Figure 5-19 : Ensemble de spectres normalisés obtenus sur différentes cibles : les dendrites (rouge), les sédiments environnements des dendrites (gris) et des points de la cible ‘Wallace ccam’. Un spectre correspondant à l’hexahydrate en laboratoire est indiqué en référence des pics de soufre (traits pointillés verticaux) : S II à 543.3, 545.4, 547.4, 564.0 et 564.4 nm.

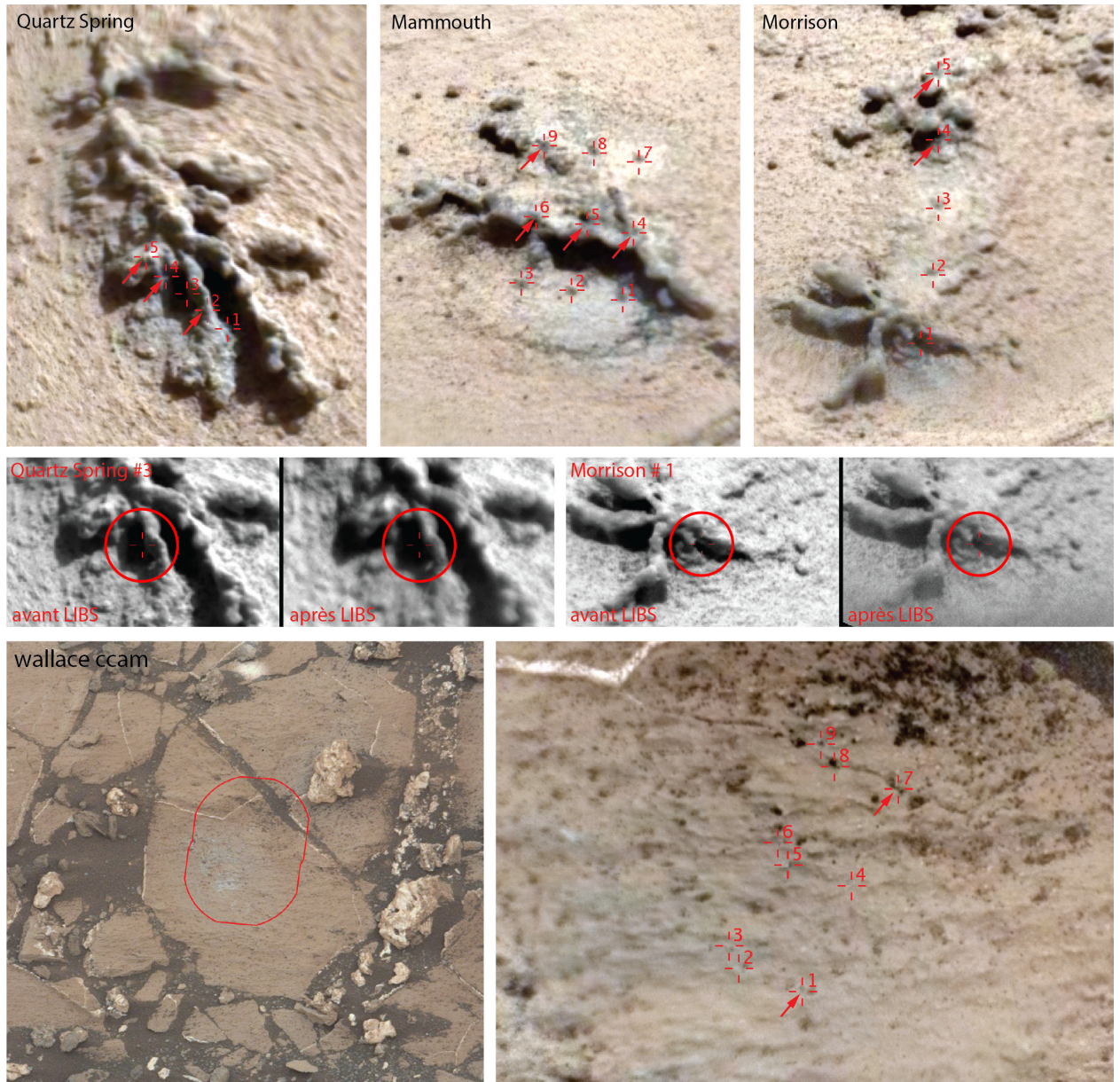


Figure 5-20 : En haut, exemples de dendrites analysées par ChemCam ; mosaïques RMI de : 'Quartz Spring', 'Mammoth' et 'Morrison', coloriées et annotées ; les flèches indiquent la position des enrichissement de Mg. Au milieu, vue rapprochée des points Quartz Spring #3 et Morrison #1 (réticules), le cercle rouge représente un diamètre de 5 mm sur la cible. En bas, contexte et mosaïque RMI de 'Wallace'.

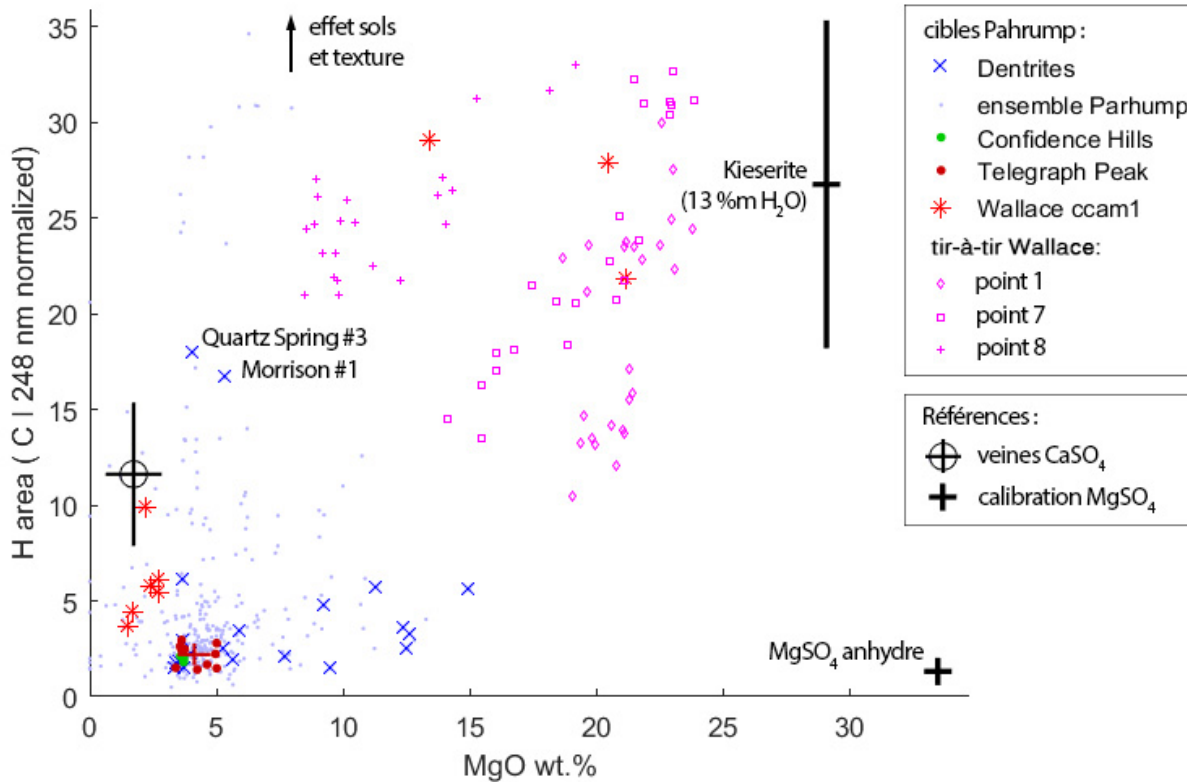


Figure 5-21 : Aire du pic d'hydrogène (normalisé au carbone à 248 nm) en fonction de la teneur en MgO, pour des cibles enrichies en magnésium indiquant une détection de soufre : les dendrites et un autre exemple de cible 'Wallace'. Le niveau de signal correspondant à la kieserite est indiqué avec une barre d'erreur correspondant à l'incertitude sur la calibration en laboratoire. Les points obtenus sur les veines de bassanite (chapitre 4) sont indiqués en référence.

Bien que de nombreux autres enrichissements en MgO détectés par ChemCam sur d'autres cibles comme les 'raised ridges' ne soient pas liés à une détection de soufre [Nachon *et al.*, 2016], un exemple d'observation de MgSO<sub>4</sub> dans une roche sédimentaire nommée 'Wallace' est discutée ici également. Sur l'ensemble des points dépassant 20% de teneur en MgO, les points 1 et 7 sur la cible Wallace, située haut dans la stratigraphie des mudstones dans une unité enrichie en silice, se démarquent car ils correspondent également à des détections de soufre (figure 5-19). La figure 5-20 montre que la surface de la cible est relativement lisse à l'échelle de la mesure, suggérant que le signal d'hydrogène mesuré n'est probablement pas affecté par un effet de texture. D'après l'intensité du pic d'hydrogène, ces points correspondent donc à une possible détection de sulfate de magnésium hydraté à un niveau comparable à la kieserite. Bien que la teneur en autres éléments majeurs diminue, elle reste non négligeable pour les deux points suggérant une forte proportion des sédiments environnants sous l'exposition du laser.

La corrélation tir-à-tir entre le MgO et l'hydrogène renforce l'idée que le sulfate de magnésium est la phase porteuse de l'hydrogène. La figure 5-22 souligne la corrélation entre la teneur en hydrogène et le MgO marqués par une décroissance tir-à-tir particulièrement pour les points 7 et 8, tandis que les autres éléments évoluent dans l'autre sens. Néanmoins, les expériences en laboratoire ont montré que malgré la normalisation le signal d'hydrogène présente dans certains cas une décroissance du signal au fil des tirs

encore inexplicée (section 3-4) ; une contribution de ce phénomène aux profils d'hydrogène observés ne peut donc pas être exclue. Les variations sur les données tir-à-tir représentées figure 5-21 semble indiquer différents niveaux d'hydratation pour les sulfates de magnésium en présence, notamment point-à-point, ce n'est pas étonnant d'après la diversité des formes minérales observées en laboratoire à faibles humidités relatives (figure 5-18). La présence continue du fer sur les points 1, 7 et 8 montre que la présence d'un sulfate de fer (possiblement hydraté également) n'est pas à exclure.

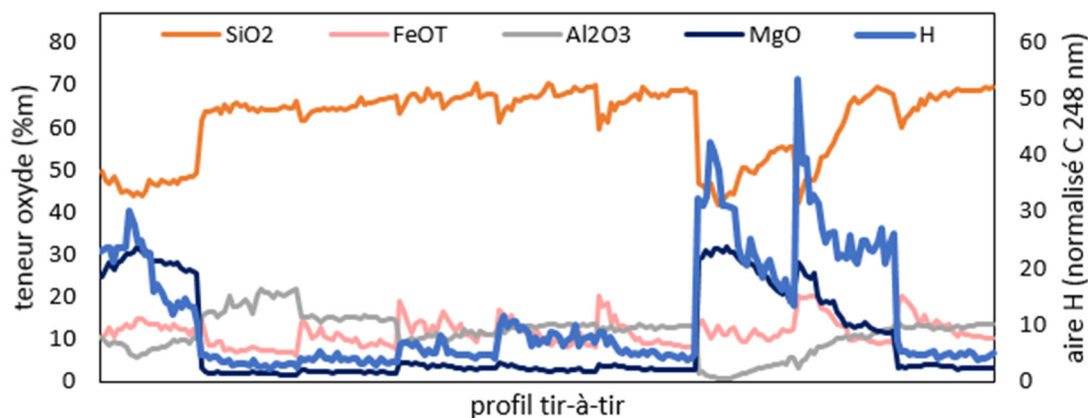


Figure 5-22 : Abondances en oxydes et signal d'hydrogène (normalisé au carbone à 248 nm) tir-à-tir pour la série de points effectués sur 'Wallace'. On remarque des corrélations entre Mg et H, mais aussi entre Fe et H.

Sur la cible Wallace, l'absence de morphologie particulière du sédiment associée au magnésium et le caractère hydraté sont inattendus étant donné l'observation des formations dendritiques plutôt anhydres (ou d'un mélange kiesérite-anhydre) dans une unité sédimentaire proche. Cela suggère que ces deux occurrences de sulfates de magnésium sont issues d'évènements distincts.

D'après Wang et al. [2012] et Chipera and Vaniman [2007], les sulfates de magnésium hydratés ont un domaine de stabilité plus étendu à basses températures pour les conditions de faible humidité relative ; et la modélisation de leur cinétique de déshydratation montre que les sulfates formés en sous surface proche de l'équateur lors de la présence d'eau, de glace ou de plus grandes humidités relatives (par exemple lors de la dernière période de grande obliquité) retiennent probablement encore une majorité de leur eau structurale. Ces études proposent que les fortes abondances en eau équivalente mesurées en sous surface proche de l'équateur par le détecteur à neutrons de Mars Odyssey [Feldman et al., 2004a, 2004b] soient due à la présence de sulfates hydratés, tels que ceux identifiés dans les sols *in situ* par Spirit (essentiellement Mg, mais aussi Fe et Ca). Néanmoins, la signature de leur niveau d'hydratation n'est pas distinctement identifiable par les instruments Mini-TES et PanCam [Wang et al., 2008].

Les sulfates de magnésium identifiés ici dans les sédiments du cratère Gale sont associés à des formations diagénétiques, et non de sols, donc très probablement authigéniques. Bien que la détection sur Wallace soit isolée, et aurait mérité d'autres mesures pour confirmation, un sulfate de magnésium d'un niveau d'hydratation proche de la kiesérite à la surface montrerait la possibilité pour ces sels de retenir l'eau structurale malgré les conditions hyperarides proches de l'équateur. Cela pourrait indiquer que la présence de sulfate de magnésium anhydre dans les dendrites soit liée à un phénomène diagénétique à température



suffisamment élevée (figure 5-18) puis à l'absence d'eau ou de fortes humidités relatives dans ces unités sédimentaires jusqu'à présent, plutôt qu'une déshydratation dans les conditions actuelles. Etant donnée les incertitudes sur le comportement du sulfate de magnésium anhydre (amorphe) à basses températures, un scénario de déshydratation sur le long terme à basse température ne peut pas être exclu (figure 5-18).

## 5-6. Silice hydratée

L'exploration des mudstones à proximité du contact entre les unités Murray et Stimson dans le cratère Gale a conduit à la découverte d'une zone enrichie en silice par rapport au reste des sédiments. Cet enrichissement étendu en silice est également observé dans les sandstones probablement d'origine éolienne [Banham *et al.*, 2016] qui recouvrent ces mudstones en formant une discordance, mais s'exprime dans celles-ci sous forme de halos d'altération suivant certaines fractures (figure 5-23). En plus des mesures de ChemCam permettant d'évaluer l'étendue de cet enrichissement en silice, une campagne de forages a été effectuée sur les différents sites afin d'apporter une contrainte minéralogique. La mudstone enrichie en silice, analysée par un forage à 'Buckskin' révèle une importante proportion de tridymite dans la phase cristalline mélangée avec des plagioclases, ainsi qu'une phase amorphe plus importante (table 5-3). En comparaison à ses occurrences terrestres, la tridymite est probablement la signature d'un volcanisme silicique dans la région de Gale [Morris *et al.*, 2016].

Dans la sandstone de Stimson (voir stratigraphie du chapitre 1 figure 1-8), les forages dans les halos enrichis en silice effectués dans les cibles Greenhorn (GH) et Lubango (LB) révèlent à nouveau une importante phase amorphe mais une absence de silice cristalline. Comparés à la sandstone non altérée analysée par les forages Big Sky (BK) et Okoruso (OK), les halos sont aussi enrichis en sulfates de calcium (anhydrite et bassanite) et appauvris en plagioclases. La composition de la phase amorphe peut être contrainte en retranchant les mesures moyennes effectuées sur les poudres par l'APXS, des teneurs associées aux phases cristallines déterminées par CheMin. Cette analyse indique que la phase amorphe est composée essentiellement de silice dans les sédiments altérés. L'enrichissement en silice des halos d'altération pourrait être dû à un apport par des fluides en provenance des couches détritiques siliceuses inférieures [Frydenvang *et al.*, 2016], néanmoins la corrélation positive observée entre les teneurs en Si et Ti, élément peu soluble, suggère davantage un enrichissement passif lié à une dissolution des sandstones en conditions acides mobilisant les autres éléments majeurs [Yen *et al.*, 2016]. Les enrichissements sont limités spatialement à certaines fractures se dissipant graduellement avec la distance sur plusieurs centimètres, ou parfois interrompus par les veines de CaSO<sub>4</sub> (figure 5-24). Outre la présence de sulfates de calcium dans la minéralogie des forages, ces délimitations spatiales montrent que l'enrichissement de la silice en halos est un événement tardif progressif, possiblement contemporain ou postérieur au remplissage de certaines fractures en sulfates de calcium.

Les données de diffraction X (figure 5-25) ne permettent pas de distinguer clairement le type de phase amorphe, à savoir un verre volcanique ou une opale-A, composant plus de 65 %m des échantillons analysés dans les halos. La présence d'opale dans les halos est *a priori* fortement probable du fait de l'association à une circulation de fluide, par dépôt de silice ou altération acide. Néanmoins, à Buckskin, dans la mudstone contenant de la tridymite, la présence d'opale n'est pas forcément indiquée ; du fait de l'origine volcanique de la tridymite, une large proportion d'un verre rhyolitique (> 69 %m SiO<sub>2</sub>) est tout à fait probable [Morris *et al.*, 2016]. Déterminer l'hydratation de la silice permet de différencier le verre de

l'opale ; et en présence d'opale, la teneur en eau peut être une contrainte supplémentaire sur les conditions de formation et de diagenèse [Jones and Renaut, 2004].

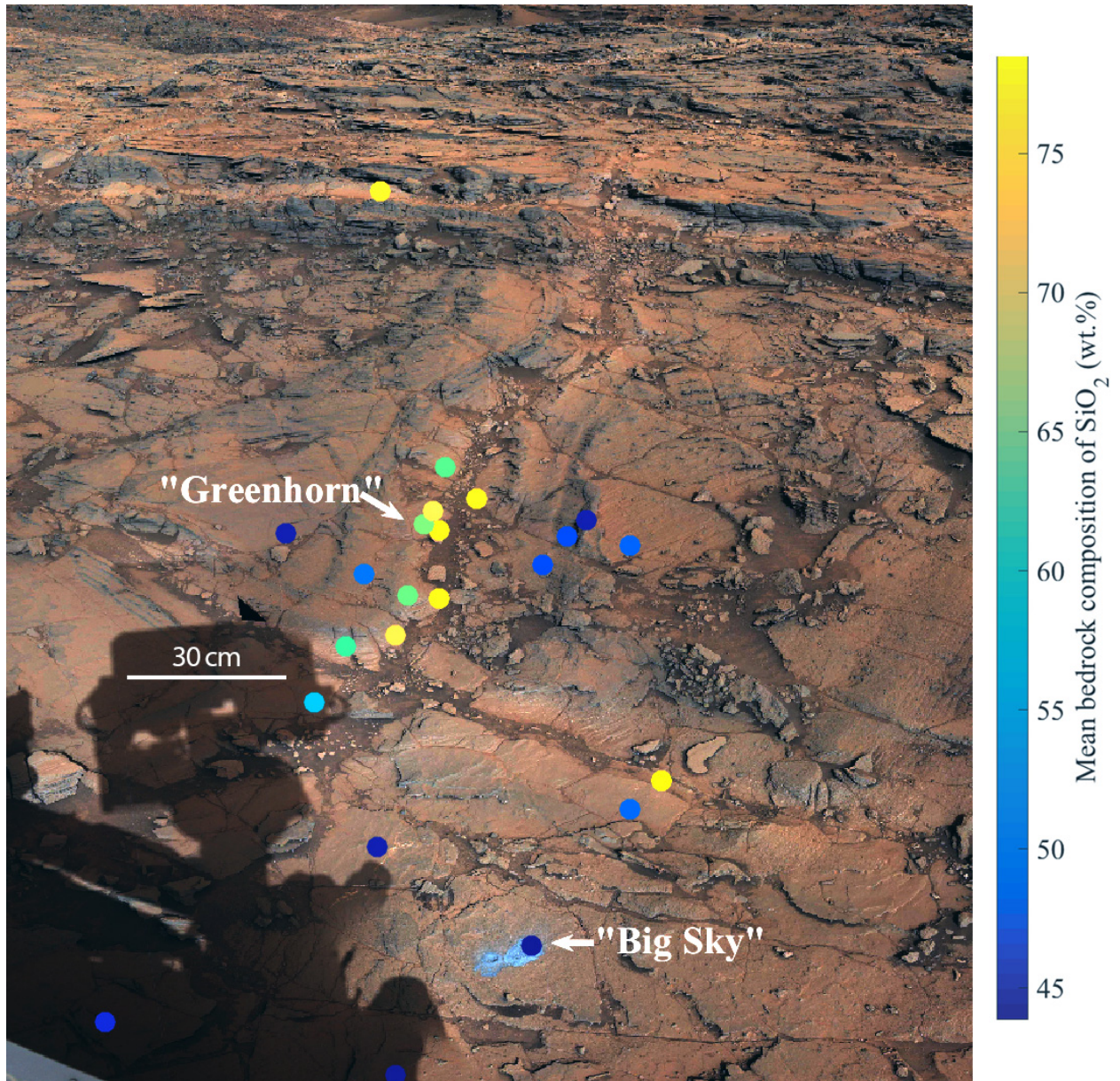


Figure 5-23 : Image des halos d'altération dans la sandstone 'Stimson' examinée par Curiosity entre les sols 1120 et 1145. La position des forages Big Sky (à l'extérieur du halo) et Greenhorn (à l'intérieur) est indiquée, ainsi que les teneurs moyennes en silice mesurées par ChemCam sur différents points de la zone (Source : [Frydenvang et al., 2016]).

Les mesures répétées par ChemCam à la surface des différents sites et dans les trous de forages sont un moyen d'estimer la teneur en eau par le signal d'hydrogène, et donc de contraindre ce problème. La figure 5-24 montre un exemple de cible dans les halos de silice et montre que l'augmentation de la teneur

en  $\text{SiO}_2$  est corrélée au signal d'hydrogène et à une diminution de la teneur en  $\text{FeO}_T$ . L'ensemble des données obtenues sur les différents sites, et dans les différents forages, représenté figure 5-26, montre une corrélation globale positive entre teneur en  $\text{SiO}_2$  et signal d'hydrogène.

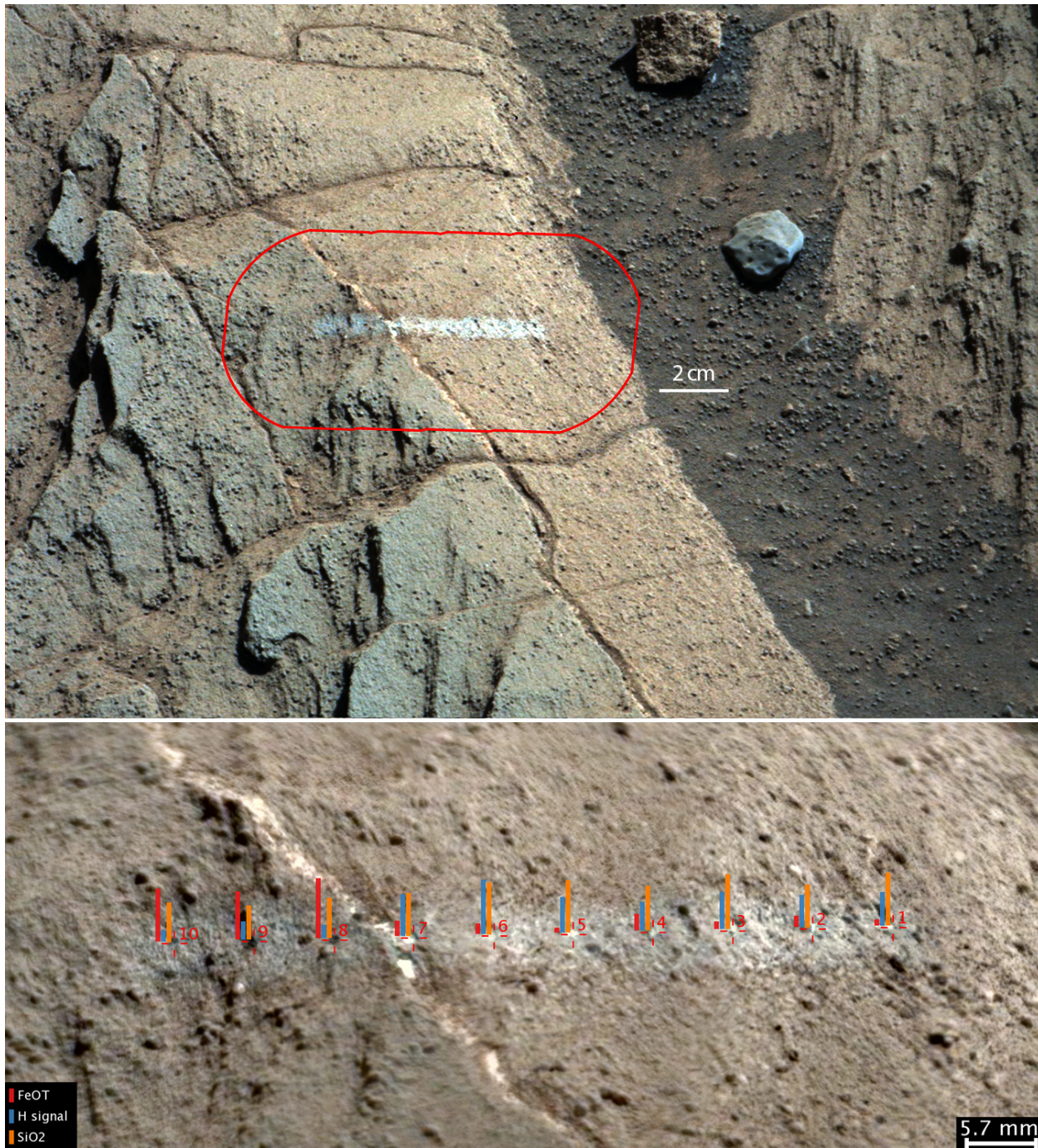


Figure 5-24 : Image MastCam du contexte de la cible Iona (en haut), en bas mosaïque RMI colorisée et annotée de la position des points LIBS. Les barres verticales indiquent les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{FeO}_T$  ainsi que l'intensité du signal d'hydrogène (échelle arbitraire).

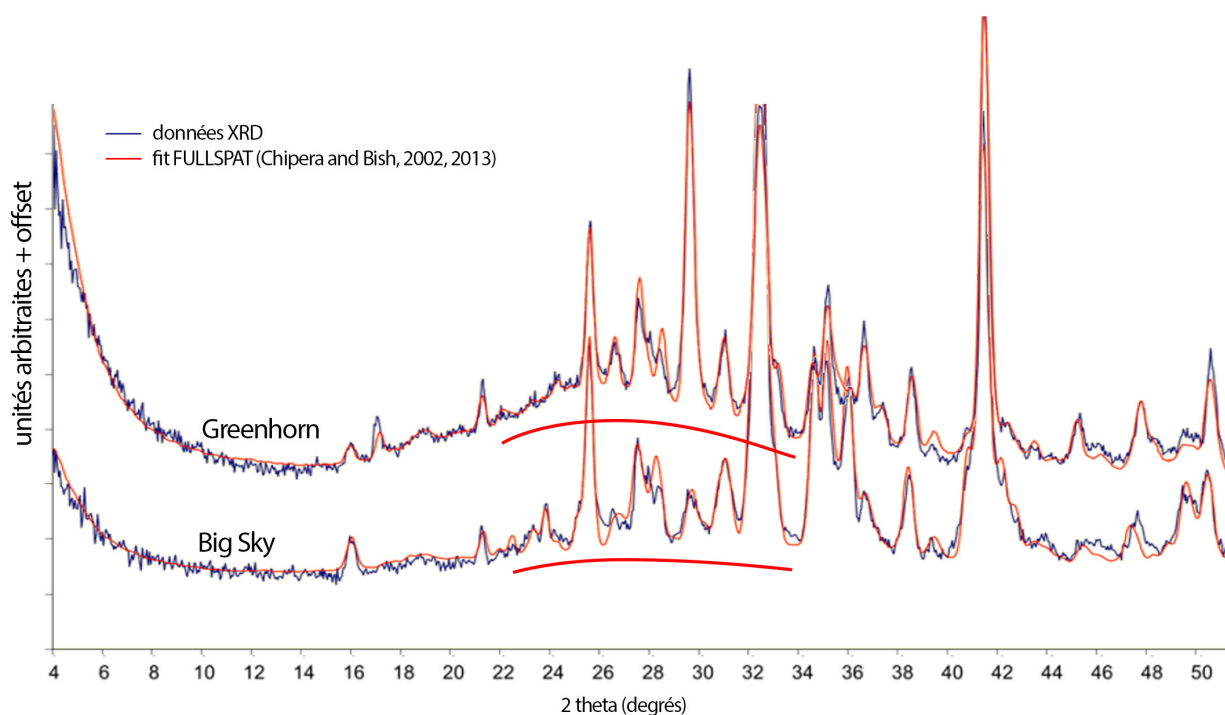


Figure 5-25 : Diffractogrammes obtenu par l'instrument CheMin sur les échantillons de Greenhorn et Big Sky. La signature de la matière amorphe est représentée par le continuum de diffraction souligné en rouge grâce auquel son abondance est estimée (données : D. Vaniman).

	BK	BS	OK	GH	LB
unité	Murray	Stimson		Stimson altéré	
classe	mudstone	sandstone			
tridymite	17.1	1.4 <sup>a</sup>			
cristobalite	3.0				
anhydrite	0.9	0.9	0.3	5.3	3.1
bassanite			0.7	1.3	2.1
gypse					0.6
amorphe	60	20	35	67	75
SiO <sub>2</sub> amorphe	77.5	28.9	46.2 <sup>b</sup>	70.8	72.6 <sup>b</sup>
APXS SiO <sub>2</sub> total	73.9	42.9	44.7	53.3	63.6
SAM H <sub>2</sub> O	1.8 ± 0.6	1.1 ± 0.4	-	0.9 ± 0.3	-
ChemCam H <sub>2</sub> O	4.0 ± 1.3	1.4 ± 0.5	2.9 ± 1.3	3.2 ± 1.0	4.0 ± 1.2
nb. points	7	10	9	18	20

Table 5-3 : Abondances cristallines, amorphes, répartition de la silice et signal d'hydrogène pour les différents forages (en %m). La teneur en SiO<sub>2</sub> de la phase amorphe est calculée en retranchant l'abondance en silice de la phase cristalline à la mesure de APXS sur les poudres de forage [Yen *et al.*, 2016] (<sup>b</sup> estimation préliminaire). BK : Buckskin, BS : Big Sky, OK : Okosuro, GH : Greenhorn, LB : Lubango. <sup>a</sup> possible contamination d'échantillon après Buckskin.

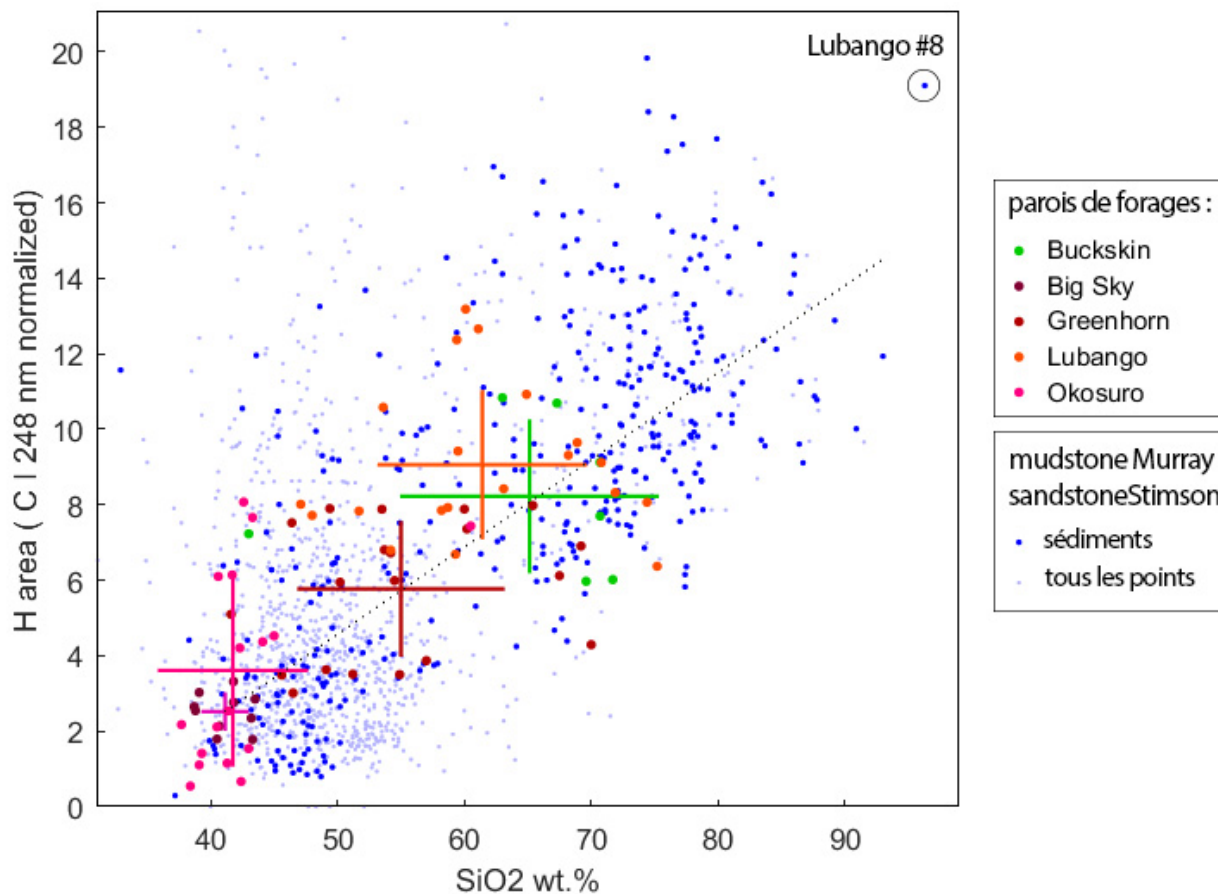


Figure 5-26 : Signal d'hydrogène (normalisé au carbone à 248 nm) en fonction de la teneur en silice pour l'ensemble des cibles analysées lors de l'exploration des sédiments enrichis en silice. Les données obtenues sur les parois de forages sont également indiquées, les barres d'erreur centrées sur la valeur moyenne représentent l'écart-type point-à-point.

Bien que l'effet de texture identifié sur les roches sédimentaires (section 5-3.1) et expérimentalement en laboratoire (section 3-6) puisse expliquer une partie des variations observées, il ne peut pas justifier la corrélation spécifiquement observée avec la silice. Pour les données exclusivement obtenues dans la sandstone de Stimson, la figure 5-27 montre bien une corrélation avec l'hydrogène, sur un domaine large de teneurs en silice, à texture constante. En effet, comme illustré sur l'exemple de l'image RMI de la figure 5-24, la granulométrie, et la texture en général, sont très similaires à l'intérieur et à l'extérieur des halos. De plus l'effet de texture augmente la dispersion du signal en ajoutant un signal d'hydrogène aléatoire : il provoque l'augmentation de la valeur moyenne mais modifie peu le minimum du signal si un nombre suffisant de points sont effectués. Ici, les points d'une teneur en silice > 75 %m ont un signal d'hydrogène minimum bien supérieur aux valeurs moyennes obtenues sur la sandstone non altérée.

Les mesures effectuées dans les forages, où l'effet de texture est minimisé, montrent une hétérogénéité importante du signal d'hydrogène et des teneurs en oxydes (figure 5-26). Dans Stimson, les sédiments étant composés d'une sandstone à grain moyen voire grossier, certaines variations sont peut-être liées à la présence de différentes tailles de grains, mais dans la zone des halos les enrichissements sporadiques en calcium s'ajoutent, marquant la présence des sulfates de calcium, ou possiblement de phosphates (section

4-5), en grains ou ciments à une échelle comparable aux mesures LIBS (~300 μm). Cette composante potentiellement hydratée, car anhydrite et bassanite sont détectées par CheMin dans les forages, complique la distribution du signal d'hydrogène (figure 5-27). La figure 5-28 montre bien les enrichissements sporadiques en CaO dans les forages, plus importants dans Greenhorn et Lubango, là où les sulfates sont détectés par CheMin, et moins importants dans Buckskin, où seulement 0.9 %m d'anhydrite est mesurée par diffraction X. La figure montre que l'hydratation des sulfates de calcium n'est pas claire du fait de l'absence d'une phase pure sous le faisceau laser, mais reste compatible avec la présence de bassanite ou d'anhydrite, par opposition au gypse.

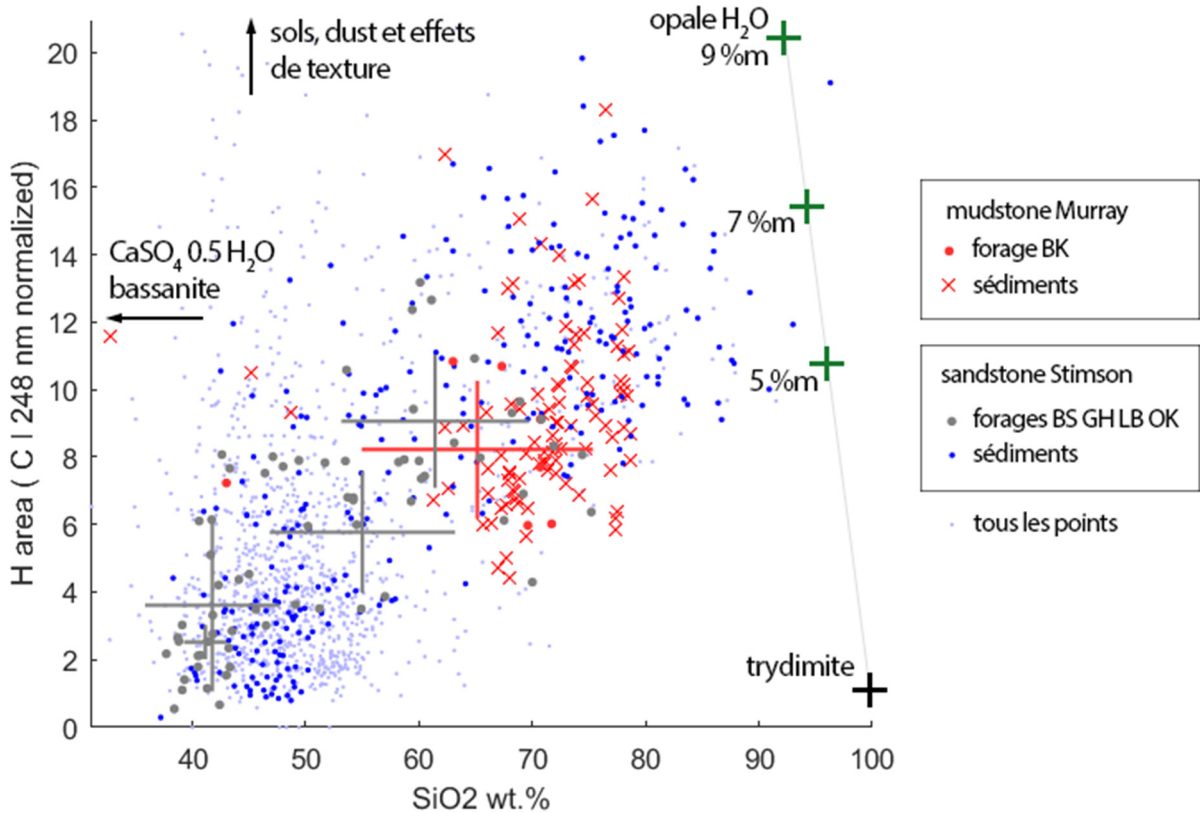


Figure 5-27 : Mêmes données que la figure 5-26 représentant, en plus les références d'opales, la tridymite et les autres possibles influences sur le signal d'hydrogène.

Les enrichissements corrélés de l'hydrogène et de la silice à texture constante montrent bien que la signature d'hydratation est réelle, et d'après la figure 5-27, le signal d'hydrogène pourrait correspondre à une phase pure d'opale d'une teneur en eau comprise entre 5 et 7 %m, disséminée dans les halos d'altérations pour une proportion de 50 - 70 % à une échelle similaire ou inférieure à la mesure LIBS (< 300 μm).

Dans Lubango, une série de points effectués sur la surface avant le forage a révélé la présence d'un enrichissement en silice particulièrement élevé sur le point 8 avec  $96.3 \pm 6.2$  %m SiO<sub>2</sub> (figure 5-29). Ce point coïncide avec un grain d'apparence blanche visible sur les plans rapprochés, et montre ainsi que l'opale peut être présente sous forme de grains purs d'une dimension de l'ordre de ~500 μm. Cette obser-

vation supporte l'idée d'un certain niveau de transport de la silice dissoute avant sa précipitation, notamment dans le cas d'un scénario d'altération acide. Cette observation montre que les phases de silice ont pu croître à l'échelle de plusieurs centaines de microns.

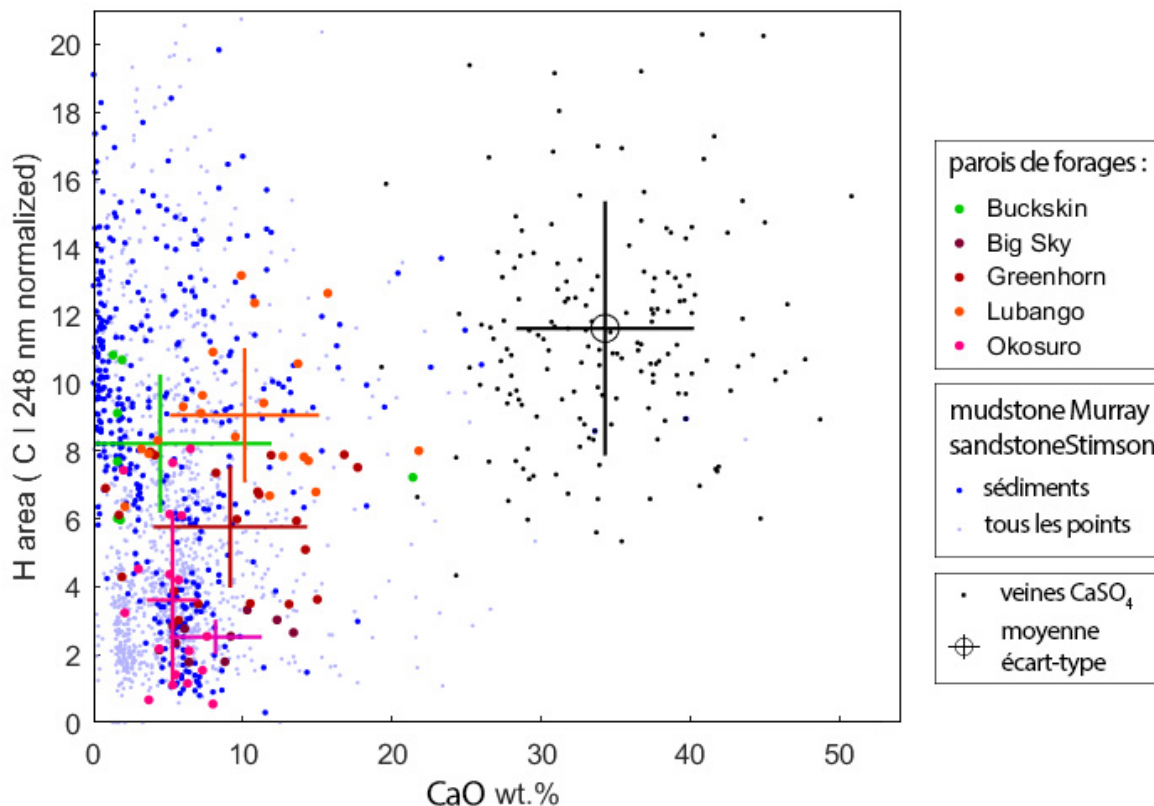


Figure 5-28 : Signal d'hydrogène (normalisé au carbone à 248 nm) en fonction de la teneur en CaO. Mêmes axes que la figure 4-11 et mêmes groupes de données LIBS que la figure 5-26, en plus des points sur les veines (chapitre 4).

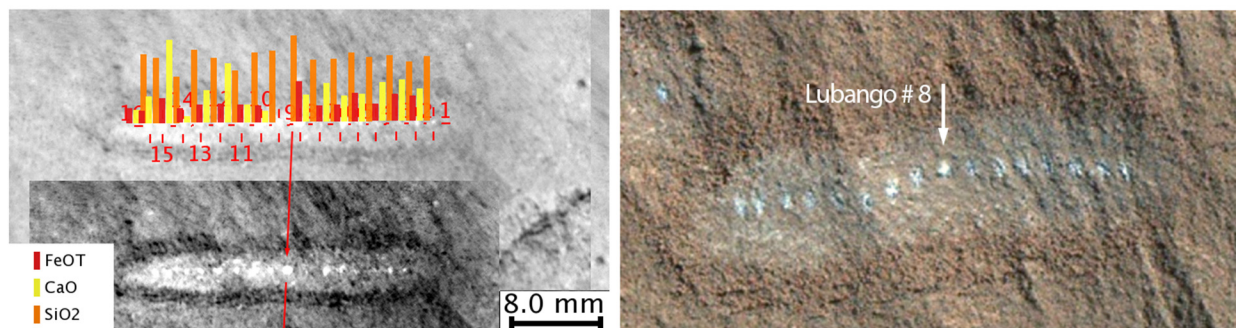


Figure 5-29 : Mosaïque RMI annotée des 16 points LIBS en ligne effectués à la surface de la sandstone à proximité du forage Lubango avant son execution. Les barres représentent les teneurs en FeO<sub>T</sub>, CaO et SiO<sub>2</sub>, échelles arbitraires (à gauche). Image MAHLI de la même cible soulignant la position du point #8 présentant une signature de silice quasi pure coïncidant avec un 'grain' blanc (à droite).

Les résultats obtenus par les pyrolyses de SAM indiquent une faible teneur en eau pour la mudstone ou la sandstone altérée, entre 1.8 et 0.9 %m (table 5-3), supportant plutôt l'hypothèse d'un verre peu hydraté dans la phase amorphe à la fois de la mudstone et dans les halos d'altération de la sandstone [Sutter *et al.*, 2016]. Ce résultat est effectivement peu compatible avec la présence d'opale-A dont la teneur en eau des occurrences terrestres varie entre 4 et 10 %m [Gaillou, 2006], en plus du fait que la teneur en eau ne change pas, voire diminue, avec l'échantillon altéré :  $1.1 \pm 0.4$  pour Big Sky (sandstone non altérée) et  $0.9 \pm 0.3$  pour Greenhorn (dans le halo d'altération). Une possibilité est ici que l'eau présente dans l'opale soit déstabilisée lors des manipulations avant la pyrolyse, pouvant soumettre l'échantillon à une température de 35 °C en conditions de pressions martiennes. Les expériences en laboratoire ont montré que certaines opales ont perdu une majorité de l'eau moléculaire lors de la mise en basse pression à température ambiante à 20 °C (section 2-5.5).

Des échantillons d'opales ont été échangées avec l'équipe SAM afin d'évaluer les possibilités de perte en eau lors du conditionnement. Néanmoins, la stabilité de l'eau adsorbée dans les opales variant fortement d'un type d'opale à l'autre, il est impossible de reproduire le comportement précis de l'opale présente dans le cratère Gale. L'ensemble des mesures LIBS montre cependant que l'opale est nettement hydratée, à hauteur de 5 %m d'eau équivalente minimum, mais serait déstabilisée probablement lors des manipulations pour les analyses de pyrolyse.

Les observations du cratère Gale complètent les précédentes observations de silice hydratée à la surface de Mars. De l'opale a en effet été observée avant MSL par les précédents rovers et grâce aux moyens orbitaux. L'opale a été identifiée pour la première fois depuis l'orbite dans des affleurements stratifiés à l'intérieur et autour du canyon de Valles Marineris grâce aux bandes d'absorption à 2.21~2.23  $\mu\text{m}$  spécifiques aux groupements silanols (Si-OH), combinées à la bande d'eau moléculaire à 1.91  $\mu\text{m}$ , visibles sur les spectres de l'instrument CRISM [Milliken *et al.*, 2008]. Par spectroscopie dans l'infrarouge thermique, fournie par l'instrument TES, une forte proportion de silice a été identifiée sur une région étendue à l'ouest du Bassin de Hellas, probablement sous forme amorphe [Bandfield, 2008]. Des observations par CRISM sur le même site ont permis ensuite de confirmer une signature d'opale grâce aux bandes d'absorption dans le proche infrarouge [Bandfield *et al.*, 2013]. La spectroscopie de réflectance dans le proche infrarouge est particulièrement intéressante dans la caractérisation des opales car les rapports de certaines bandes d'absorption à 2.2 et 1.9  $\mu\text{m}$  permettent de distinguer la température de formation des opales, et donc de favoriser une formation hydrothermale ou plutôt liée à une altération à basse température [Chauviré *et al.*, submitted]; néanmoins cette technique reste biaisée par la couverture de poussière et des effets de taille de grains [Rice *et al.*, 2013].

*In situ*, Opportunity a identifié une certaine proportion de silice amorphe, probablement sous forme d'opale d'après les spectres dans l'infrarouge thermique de Mini-TES, à hauteur de ~25 %m, dans un affleurement de Meridiani Planum contenant également les sphérules d'hématite [Glotch *et al.*, 2006]. L'identification d'opale la plus probante est peut-être celle de Spirit à proximité de la formation volcanoclastique 'Home Plate', où des enrichissements en SiO<sub>2</sub> jusqu'à des teneurs de 92 %m sont enregistrés par l'APXS sur des affleurements et dans certains sols d'apparence blanchâtre. La phase la plus probable d'après les données de Mini-TES est ici encore l'opale A, les signatures de l'eau moléculaires (bandes à 1630  $\text{cm}^{-1}$ ) et des groupements silanols (à 900  $\text{cm}^{-1}$ ) étant visibles sur les spectres des affleurements les plus



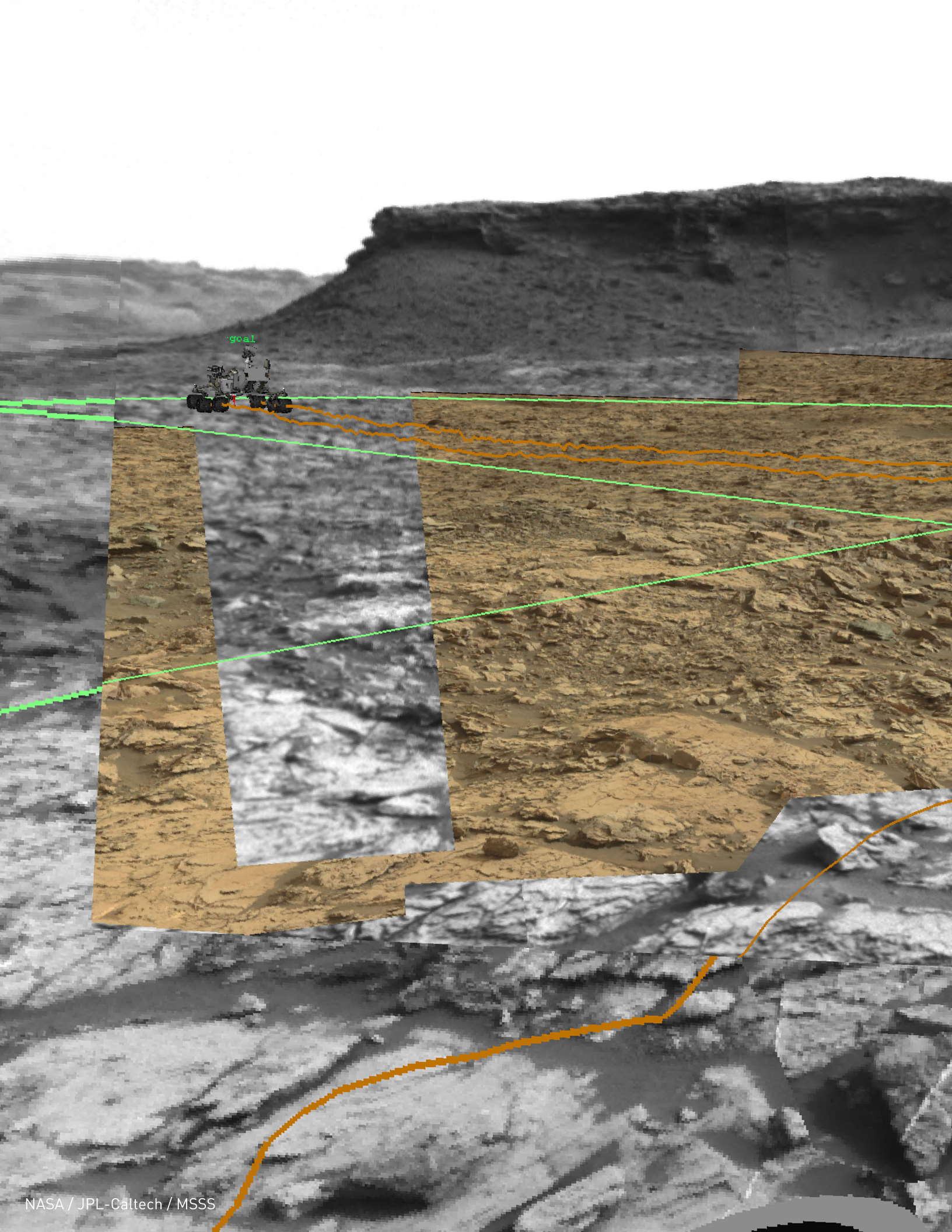
clairs. Mais aucune relation simple n'existe encore permettant d'en déduire la teneur en eau sur la cible [Squyres et al., 2008; Ruff et al., 2011].

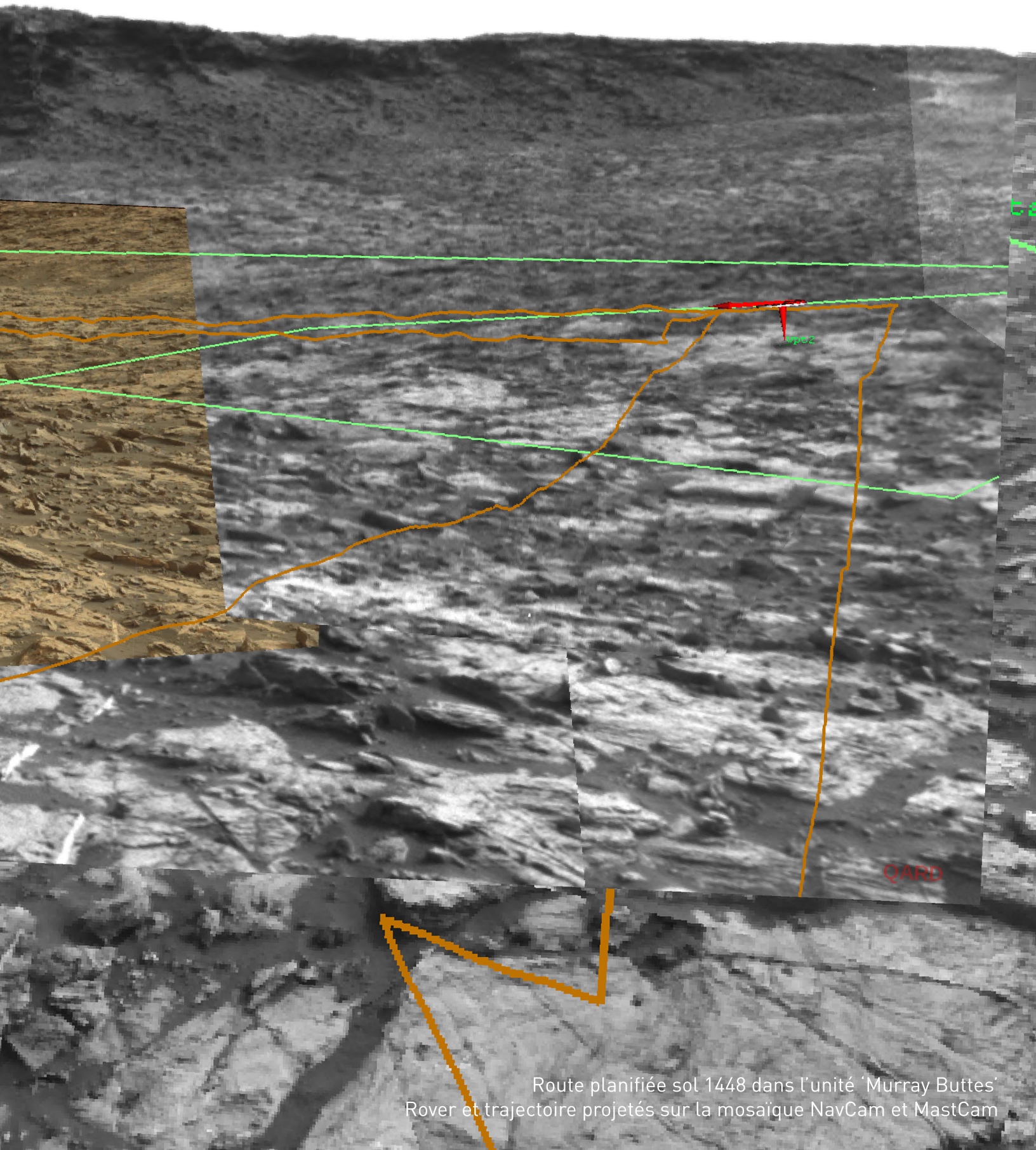
A Meridiani Planum, la silice est vraisemblablement intimement associée à la roche altérée et l'enrichissement combiné avec les sulfates et la jarosite suggère une formation d'opale liée à une altération en milieu acide. Dans le cas de Home Plate, bien que certains sols contenant une forte proportion de silice soient également enrichis en S et Ti marquant la possibilité d'un lessivage acide, l'absence de corrélation avec des sulfates ou le titane, et les teneurs quasi pures enregistrées, suggèrent un dépôt probablement en contexte hydrothermal [Ruff et al., 2011]. La découverte de silice hydratée au cratère Gale, dans le contexte d'un possible lessivage d'une mudstone sous-jacente localement riche en trydimite [Frydenvang et al., 2016] et d'un dépôt le long de fractures, ou bien d'un lessivage en conditions acides le long de ces fractures [Yen et al., 2016] constitue une occurrence encore inédite.

Sur Terre, l'opale est une forme de silice rare car la diagénèse engendre inévitablement une transformation de l'opale-A vers l'opale CT, puis vers le quartz microcristallin ; néanmoins, en plus de la dépendance en température, la présence d'eau liquide est essentielle pour initier ces transformations [Williams and Crerar, 1985]. Dans certains exemples terrestres à hautes températures, de telles transformations de l'opale convergeant vers la phase anhydre du quartz peuvent être très rapides, de l'ordre de quelques milliers d'années [Lynne et al., 2005], comparées aux temps géologiques de l'Amazonien sur Mars. [Tosca and Knoll, 2009] ont proposé un équivalent temps-température permettant de contraindre l'avancée des processus diagénétiques sur Mars, et concluent que l'absence d'eau liquide depuis le dépôt et un enfouissement seulement très limité peuvent expliquer les occurrences d'opales âgées de plusieurs milliards d'années.

Les précédentes études n'ont pas permis d'évaluer la teneur en eau de ces opales exposées à la surface, limitées par l'instrumentation des rovers et la technique de spectroscopie infrarouge orbitale. Les données apportées par Curiosity montrent que la silice est non seulement restée sous forme amorphe d'après les mesures de diffraction X, mais a vraisemblablement conservé une majeure partie de son eau moléculaire d'après les mesures directes ChemCam indiquant une teneur de ~5 - 7 %m ; et que cette eau est peut-être déstabilisée lors des manipulations à ~35 °C pour le pré-conditionnement des pyrolyses. Ces observations apportent de nouvelles données sur la sensibilité de l'opale et ses conditions de préservation ; d'après les connaissances actuelles, elles concordent avec l'hypothèse que la formation des halos est un événement tardif, rapide, suivi d'un enfouissement seulement limité dans des conditions hyperarides (absence d'eau liquide).







Route planifiée sol 1448 dans l'unité 'Murray Buttes'  
Rover et trajectoire projetés sur la mosaïque NavCam et MastCam



# Chapitre 6 Outils pour l'exploration et l'analyse

Contrairement aux observatoires astrophysiques spatiaux ou aux sondes orbitales pour lesquels la plupart des observations peuvent être planifiées longtemps à l'avance ; l'exploration *in situ* est un saut physique vers l'inconnu qui requiert une attention continue. Derrière les données et les résultats obtenus par le rover Curiosity, une large équipe s'active quotidiennement pour opérer à la surface de Mars. Les données martiennes présentées dans ce manuscrit sont, par nécessité, le fruit de décisions, parfois rapides, concertées en équipe quotidiennement. Ce chapitre présente le fonctionnement des opérations martiennes et les différents rôles relatifs à l'instrument ChemCam, où je discuterai de ma contribution personnelle. Des détails seront également apportés sur les outils que j'ai développés, servant aux analyses tactiques des cibles et notamment aux classifications présentées en chapitre 5, mais qui sont aussi utilisés quotidiennement par l'équipe ChemCam dans le cadre des opérations martiennes.

## 6-1. Opérations martiennes

### 6-1.1. De l'intention à la donnée scientifique

Dans l'exploration robotisée de Mars, environ 200 millions de kilomètres séparent le géologue de son terrain de recherche. Lors des opérations du rover Curiosity, l'organisation et les moyens déployés se sont perfectionnés pour « réduire » cette distance, notamment grâce à l'héritage humain et matériel des missions précédentes. Des outils permettent à une communauté internationale de chercheurs et d'ingénieurs de se réunir chaque jour afin de définir le plan d'activité du rover pour la journée suivante. Les opérations effectuées au jour-le-jour relèvent certes d'une part de décision à très court terme car la découverte des images de nouveaux terrains présente souvent des surprises, mais l'équipe scientifique suit néanmoins, et c'est essentiel, une planification à plus long terme, principalement guidée par les observations orbitales ou des campagnes de terrain en cours.

Ces deux perspectives sont bien distinguées dans l'organisation des opérations par la distribution équilibrée de rôles 'tactiques', c'est-à-dire focalisés sur les opérations quotidiennes et l'analyse de son lot de données scientifiques, et les rôles 'stratégiques' centrés sur l'organisation des activités d'après les objectifs fixés sur le long terme. Chaque jour d'opération, les rôles tactiques se divisent en deux tâches également importantes lors des opérations, correspondant à : une collecte et analyse des images et données reçues (on parle de 'downlink') et à la conception des activités du jour suivant ('uplink').

Le 'downlink' dépend du passage des sondes martiennes servant de relai au-dessus de la position de Curiosity pour l'envoi des données au réseau d'antennes du Deep Space Network. Cela se produit généralement 4 fois par jour. Ce volume est limité : les données critiques sont envoyées en priorité comme la télémétrie sur la progression des activités et la santé du rover puis généralement les images permettant de choisir les cibles à analyser, et enfin les données des instruments. Une première analyse rapide des données instrumentales est réalisée afin d'effectuer un éventuel retour tactique aux équipes scientifiques, puis une analyse plus détaillée de ces données est ensuite présentée chaque semaine.

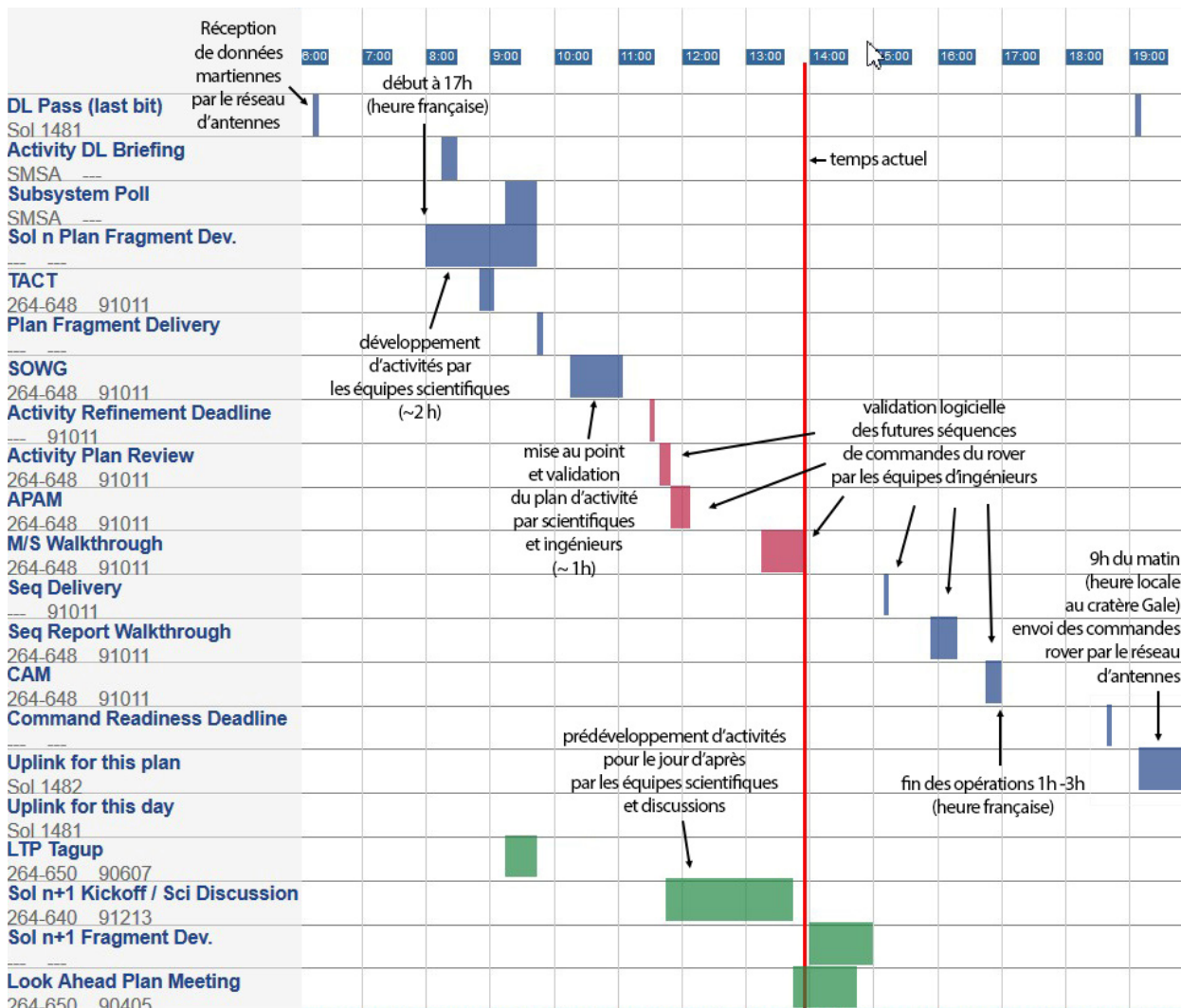


Figure 6-1 : Planning quotidien de téléconférences suivies par les équipes des scientifiques et ingénieurs de MSL afin d'aboutir à un programme de commandes envoyée sur Mars en fin de journée.

Pour chaque instrument, des rôles de spécialistes apportent l'expertise sur les capacités instrumentales lors de la conception des activités par les groupes scientifiques. L'élaboration des détails des activités et leur communication s'effectue à travers le 'Mars Science Laboratory Interface' (MSLICE), un outil connecté essentiel. Cette interface utilisée par tous les membres de MSL permet un partage d'informations clés en temps réel sur la proposition et la sélection des cibles à partir des images reçues, et les détails des activités

proposées. Le logiciel modélise les ressources demandées et permet ainsi aux scientifiques d'anticiper la faisabilité des observations proposées.

L'efficacité de cette interface est cruciale à l'exécution du programme journalier des téléconférences, qui aboutit in fine aux séquences envoyées pour Curiosity sur Mars (figure 6-1). Les scientifiques disposent d'environ 2 heures pour proposer ensemble des cibles, des activités supplémentaires, des modifications importantes à un plan prédéfini en fonction des données reçues dans la journée. Bien que des personnes soient en charge de rôles spécifiques, ce processus est totalement transparent et ouvert à l'ensemble de l'équipe MSL.

### 6-1.2. ChemCam, l'instrument éclairneur

ChemCam est un instrument très sollicité pour les opérations. Il retourne en moyenne 300 spectres LIBS par jour [Maurice *et al.*, 2016]. Il est tout d'abord impliqué dans de nombreuses décisions tactiques ou stratégiques en tant qu'éclairneur. Le pointage des cibles est défini à partir des images des caméras de navigation (figure 6-2). A l'arrivée sur un nouveau site ChemCam offre la possibilité de sonder économiquement une série de cibles, et d'effectuer une décision le jour suivant à partir des compositions chimiques obtenues, sur le souhait de déployer les instruments de contact comme l'imageur du bras (MAHLI) et l'APXS plus coûteux en temps et en énergie.

Les objectifs principaux de MSL étant en dehors de son ellipse d'atterrissage, la mission privilégie souvent le déplacement afin de progresser vers ces zones identifiées depuis l'orbite (figure 1-7). Lorsque la priorité est donnée à la mobilité, ChemCam permet d'effectuer des observations opportunistes entre deux déplacements. Ces données de composition chimique représentent donc un enregistrement continu sur le trajet du rover là où l'APXS serait trop coûteux à déployer. Par exemple de nombreuses roches ignées floats, rencontrées seulement occasionnellement dans les terrains sédimentaires, n'ont été analysées le long du trajet que par ChemCam et ont conduit à la découverte d'une nouvelle composante ignée de la croûte martienne [Sautter *et al.*, 2015]. Ce type d'analyse 'sur le départ' a également conduit à des surprises, comme la découverte des enrichissements de silice, ayant poussé la mission à effectuer des demi-tours rapides afin d'étudier ces sites plus en détails. Cela a même pu conduire à une campagne de forage, comme cela fut le cas pour Lubango, un enrichissement en silice observé en amont par l'instrument (figure 6-3).

Lors de l'étude plus détaillée des sites, ChemCam est un outil de caractérisation géochimique étendue avec la possibilité d'analyser des dizaines de cibles à l'échelle submillimétrique sur, typiquement, une semaine d'opérations ; c'est un rythme sans précédent dans la télé-exploration de Mars. La figure 6-4 montre un exemple de couverture, par les différents instruments, de cibles analysées récemment dans les mudstones près des Murray Buttes (figure 1-7). ChemCam est utilisé à la fois pour des analyses géochimiques fines, afin de compléter les résultats de l'APXS et les échantillons de CheMin, mais aussi sur un certain nombre de cibles particulières alentour, jusqu'à 5-6 mètres de distance.

De façon plus anecdotique, ChemCam est utilisé pour la reconnaissance des terrains à longue distance, où sa résolution est supérieure aux autres caméras et en particulier à l'imagerie orbitale dans certains cas (*e.g.* figure 6-5). ChemCam est aussi sollicité occasionnellement pour le diagnostic du matériel, par exemple l'usure du foret, ou l'état de propreté des tamis, indispensables à la collecte et au conditionnement des échantillons pour la diffraction X et les pyrolyses (figure 6-5).



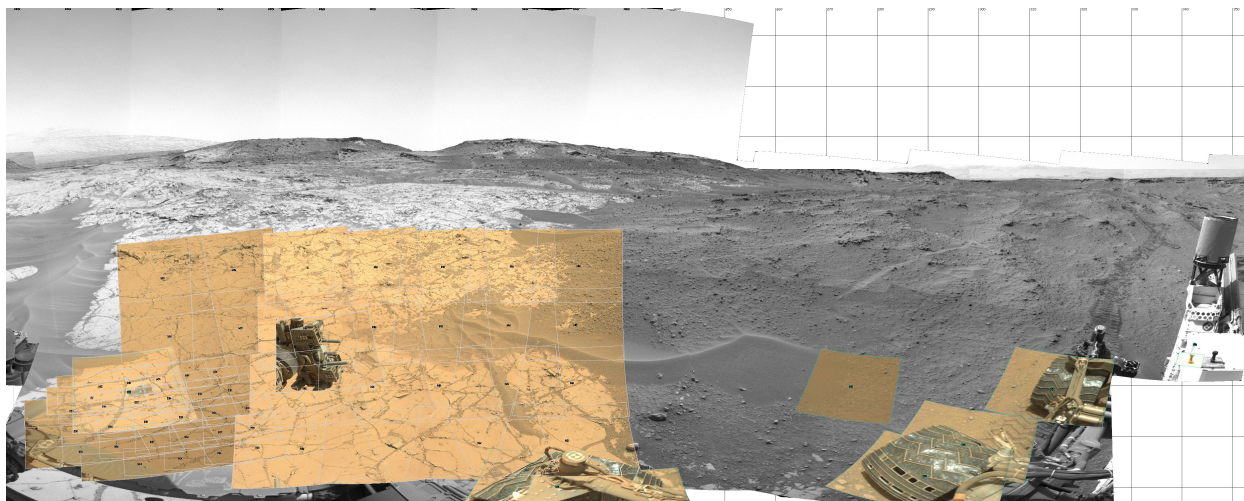


Figure 6-2 : Exemple de mosaïque des caméras de navigation obtenue à l'arrivée sur un nouveau site et utilisées en opération afin de définir le pointage des cibles pour l'instrument.

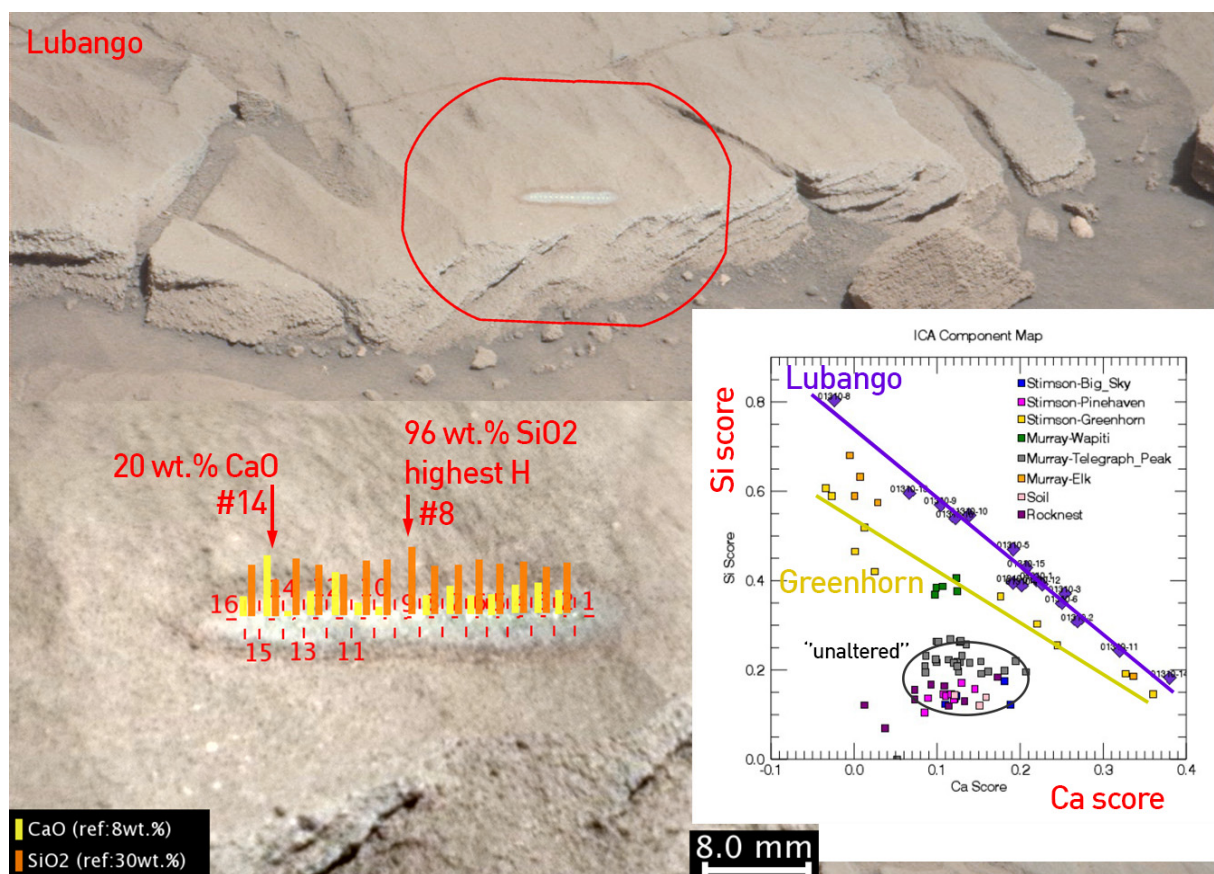


Figure 6-3 : Exemple d'illustration échangée lors du planning tactique sur des données Chem-Cam présentant un intérêt : ici, Lubango marque un niveau d'enrichissement en silice plus important que précédemment observé.

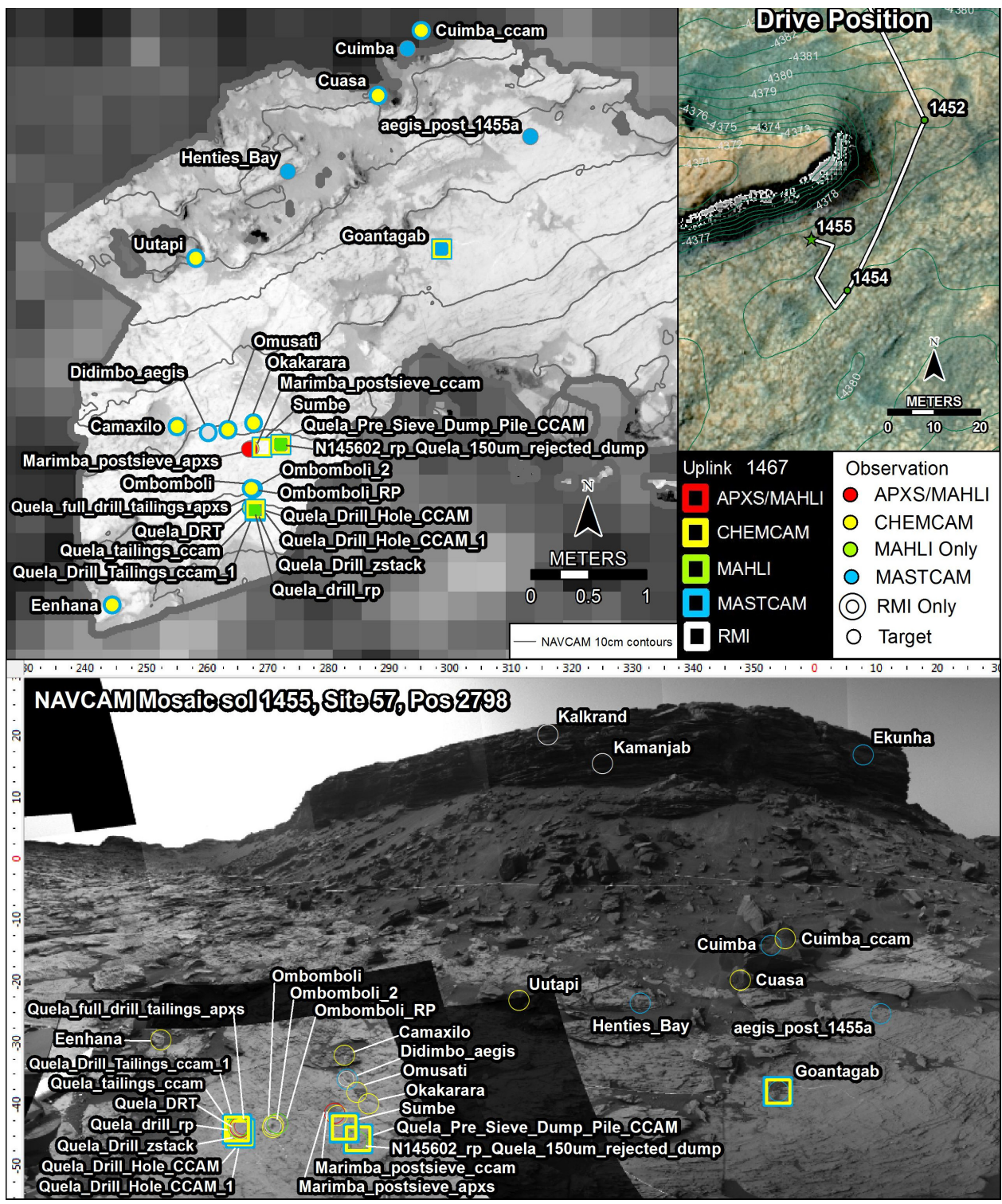


Figure 6-4 : Exemple de cibles couvrant un site analysé par la suite instrumentale de Curiosity (voir légende), ChemCam est utilisé à tous les plans : imagerie RMI sur la falaise à distance (Kalkrand, Kamanjab), composition chimique d'éboulis à 3-4 mètres de distances et caractérisation des mudstones exposées et forées sur l'espace de travail proche.

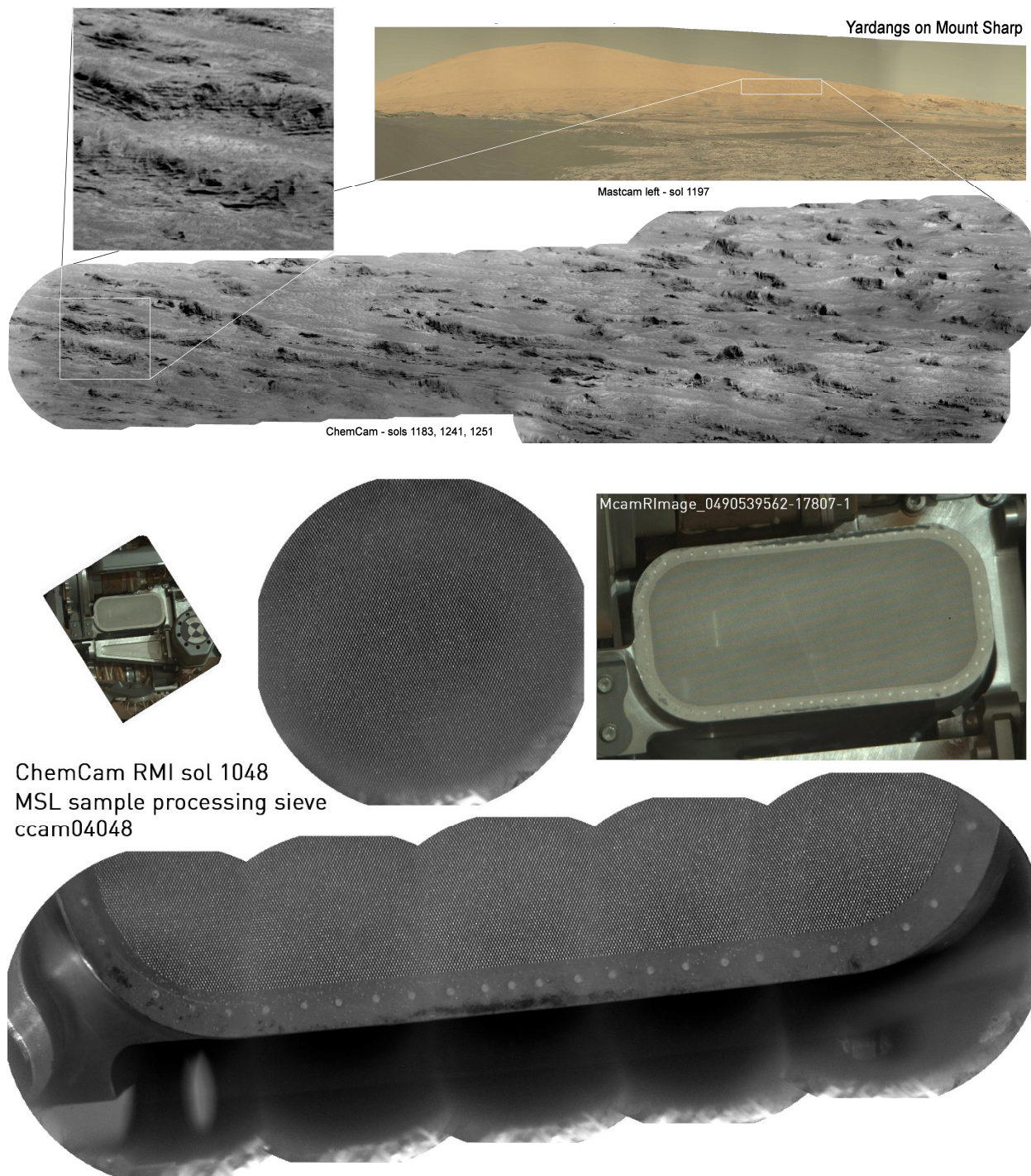


Figure 6-5 : En haut, exemple de RMI à longue distance sur les formations sédimentaires du mont Sharp. En bas, imagerie du tamis principal dans le système de prélèvement et conditionnement des poudres d'échantillons intégré au bras. Les imageurs sur le mât de navigation sont les seuls capables de documenter d'éventuels problèmes sur ces systèmes. Parmi ceux-ci, ChemCam offre la meilleure résolution.

### 6-1.3. Une équipe opérationnelle flexible

L'équipe franco-américaine de ChemCam se relaye aux opérations chaque jour de la semaine. L'instrument étant très sollicité il n'y a que très peu de jours où les équipes sont libérées. En opérations, le responsable ChemCam est le PEL (Payload Element Lead) qui dirige l'ensemble des activités et décisions tactiques autour de l'instrument. Il est épaulé par un SPUL (Science Payload Uplink Lead) qui gère l'élaboration des activités en amont. C'est à travers le rôle de ChemCam SPUL que j'ai participé aux opérations de MSL.

C'est un intermédiaire important lors de la conception des activités. Son rôle clé se joue dans la discussion avec l'équipe scientifique où il renseigne les intentions de mesures, et propose activement des activités réalisables avec l'instrument. Il contrôle en amont la faisabilité des observations, avec ChemCam ce paramètre est important car il dépend de la sécurité de l'instrument. Outre le contrôle des ressources disponibles, le PUL vérifie que l'observation ne met pas en danger l'instrument par un risque d'exposition direct au soleil, ou par un usage hors de son domaine de fonctionnement.

Le SPUL est également responsable du pointage, il corrige la position des cibles afin de s'assurer que l'observation correspondante couvrira les objectifs souhaités. Le pointage dépend du calcul d'attitude du rover qui peut induire des biais et conduire ChemCam à manquer des cibles de petites échelles. Lorsque les observations sont effectuées sur plusieurs jours, il est possible de compenser les erreurs de pointage en corrigeant les analyses suivantes à partir du résultat obtenu sur les premières (e.g. figure 6-6).



Figure 6-6 : Exemple de correction de pointage : la consigne de pointage pour la position de départ du raster diagonal (point vert) a été volontairement décalée de la cible (flèche rouge), en connaissance d'un offset systématique sur ce site lors de la planification des opérations.

Pour vérifier que l'observation correspond à ce qui est souhaité, le SPUL propose un 'footprint', c'est-à-dire une empreinte du résultat projeté sur l'image des caméras de navigation qui permet de discuter certains détails avec les équipes scientifiques. La figure 6-7 montre un exemple de footprint sur une observation et le résultat obtenu le lendemain. Dans ce cas particulier, l'observation a permis de mettre en évidence une fracture enrichie en silice, correspondant à l'effleurement de ton clair.

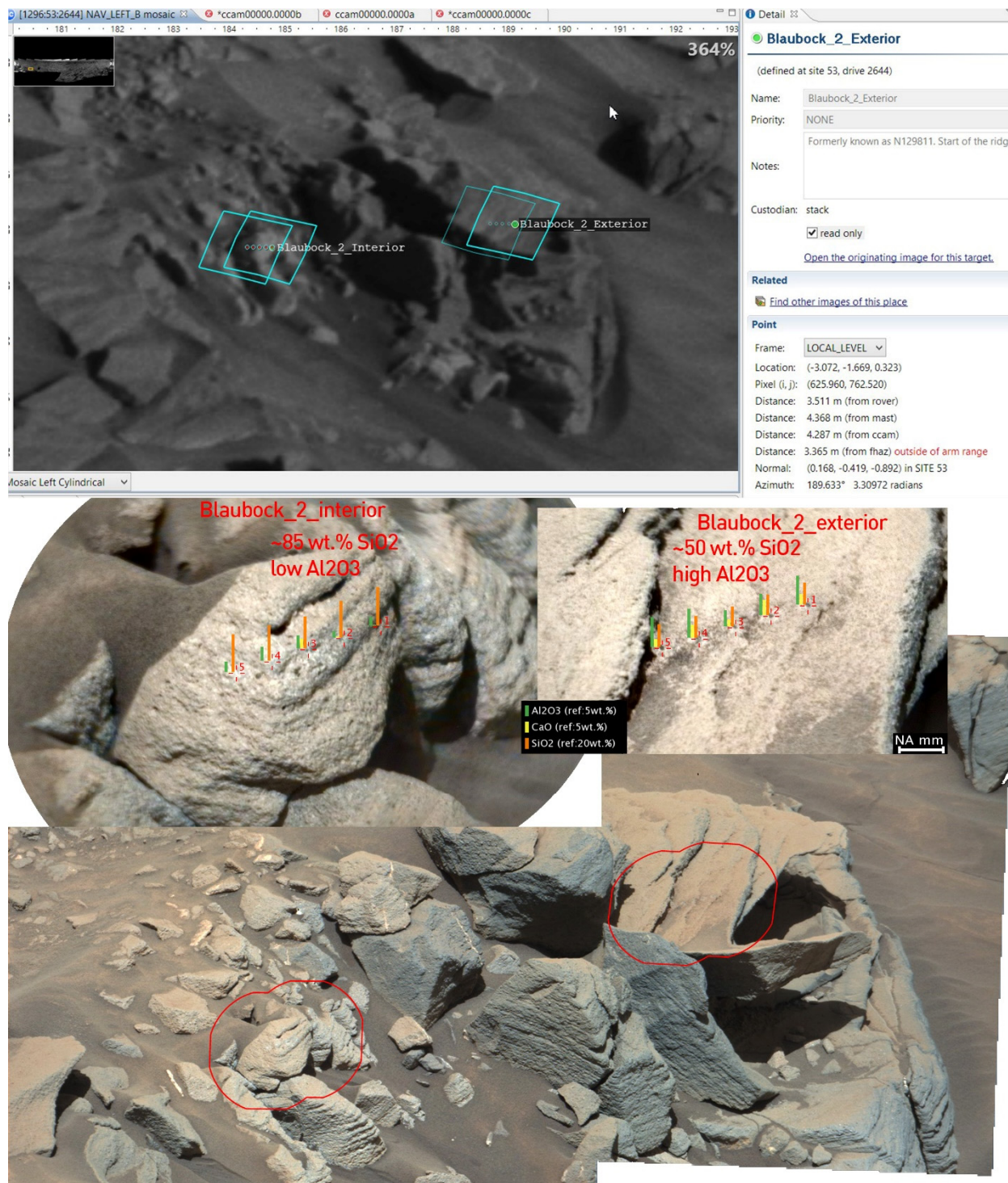


Figure 6-7 : Exemple d'observation : le SPUL définit un footprint sur les images NavCam (en haut) pour discuter les observations, ici deux rasters sur des zones différentes de la roche. Une fois les activités effectuées sur Mars et les données rapatriées sur Terre, le résultat obtenu est représenté en bas avec l'imagerie couleur demandée (mosaïques RMI colorisées avec points LIBS au milieu, et position sur l'imagerie couleur MastCam en bas)

L'une des difficultés principales surmontées par l'équipe ChemCam a été la panne de la diode d'autofocus. Cette anomalie a conduit l'instrument à fonctionner au ralenti durant plusieurs mois. Durant cette période, les observations sans autofocus ont été effectuées à chaque point en effectuant les tirs LIBS sur un domaine de focalisation couvrant une zone autour de la distance estimée par l'imagerie stéréoscopique. Une mise à jour du logiciel de bord a permis de faire fonctionner à nouveau l'instrument avec un autofocus utilisant la netteté de séries d'images RMI.

## 6-2. Implications pour les travaux de thèse

Participer aux opérations MSL est une opportunité incroyable de proposer des observations permettant de fournir activement de nouvelles données intéressantes pour les travaux de cette thèse sur l'hydratation. Par exemple, une campagne continue des veines de sulfates de calcium a pu être motivée par les résultats obtenus sur le signal d'hydrogène. Bien que ces veines restent identifiables visuellement, leur niveau d'hydratation doit être surveillé le long du trajet car il pourrait venir à changer, comme cela est présenté au chapitre 4. De nombreuses données présentées dans ce chapitre ont été obtenues grâce aux propositions d'analyses des veines blanches rencontrées jours après jours, et lorsque cela fut possible, aux corrections de pointages : ce type de formation n'est pas facile à viser.

Une observation particulière effectuée dans le trou de forage de Telegraph Peak a été menée à bien en opérations car le temps a permis de procéder à plusieurs essais de tirs avant de réussir le pointage. La figure 6-8 montre les détails du pointage pour cette observation. Les données de cette analyse représentent un résultat important des travaux de thèse car les forages sont un point de comparaison de la minéralogie avec CheMin contraignant l'hydratation des sulfates de calcium (chapitre 4, figure 4-4).

D'autres essais permettant de tester la sensibilité du signal LIBS et en particulier celui de l'hydrogène ont été proposés et effectués. L'analyse en profondeur (Nil Desperandum, 1x4, 150 tirs) sur une veine de sulfate de calcium martienne, dont les données sont présentées chapitre 3, figure 3-34, a permis de tester l'évolution du signal normalisé sur les profils tir-à-tir. Une veine a également été observée en variant l'énergie laser (annexe A-3). Malgré les variations de composition chimique (points de mesure non pur, mélange avec roche environnante) cette observation montre une cohérence des niveaux d'hydrogène normalisés pour une baisse de signal liée à l'énergie laser. Une série d'observations sur les cibles de calibration en variant la focalisation et l'énergie laser, sur la macusanite a fourni les données permettant de comparer les mesures sur macusanite Mars et laboratoire (figure 3-43).

Les essais à différentes énergies et focalisation se sont révélés importants pour comprendre la variabilité du signal LIBS. Des essais supplémentaires de ce type sur une veine de sulfate de calcium davantage pure permettraient de mieux valider encore l'usage des normalisations du signal d'hydrogène.

L'observation sur la paroi de forage à Telegraph Peak montre la finesse des détails analysables par ChemCam. La calibration croisée avec CheMin est une donnée très importante de la calibration. Si une occasion similaire se présente à l'avenir, il est important d'effectuer ce type d'analyse. Dans Telegraph Peak les phases minérales des sulfates de calcium sont proches de la limite de détection. Afin d'effectuer une calibration croisée plus précise, il serait donc nécessaire de forer une veine plus épaisse. L'observation de Telegraph Peak a montré que ChemCam est capable d'analyser l'hydratation de détails millimétriques dans le trou de forage.

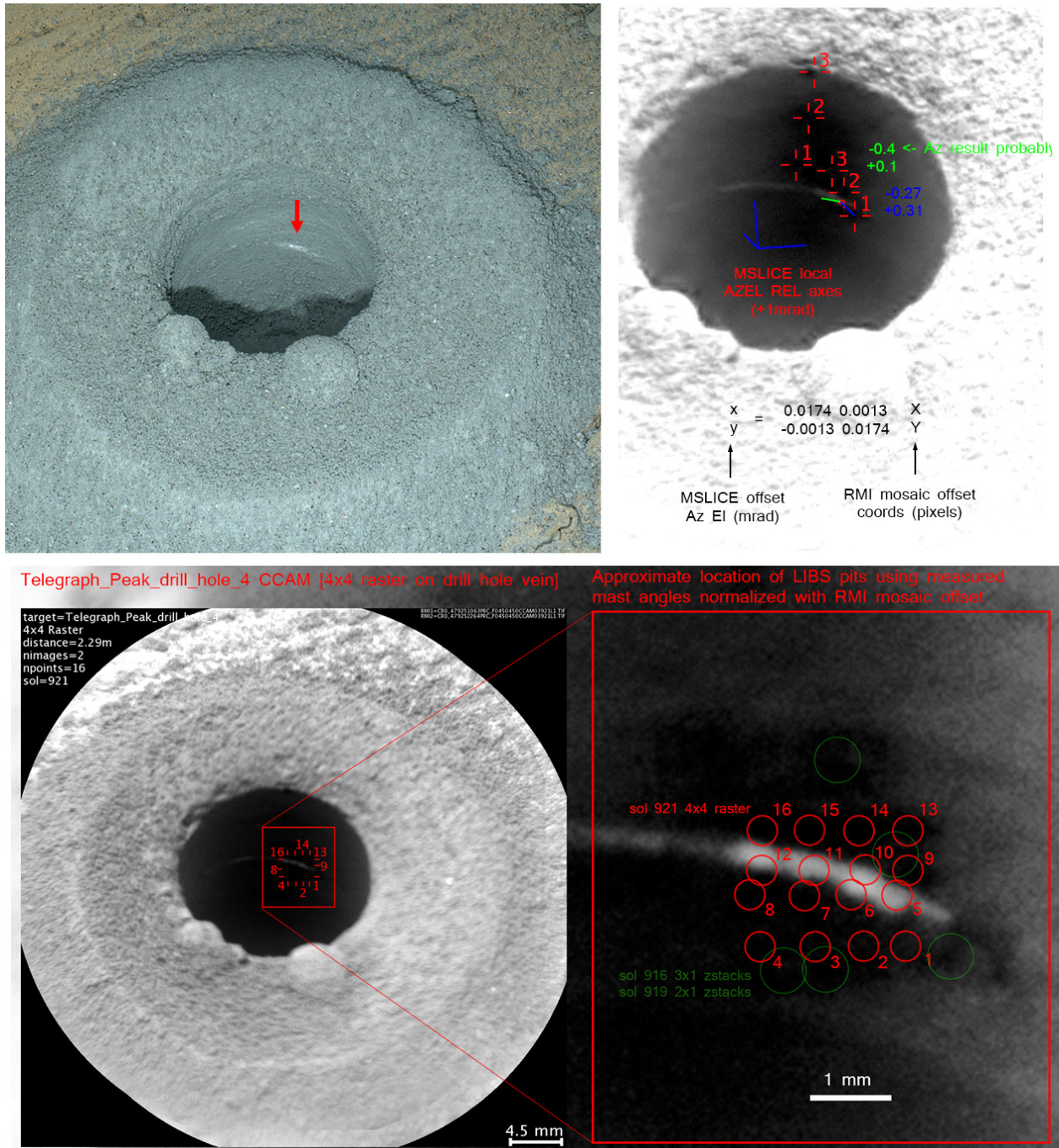


Figure 6-8 : En haut à gauche : identification de la veine blanche sur une image MAHLI de la paroi du trou de forage. A droite : premiers essais de rasters et calculs afin de corriger les erreurs de pointage. En bas : localisation des points effectués sur la veine pour le 3eme essai.

### 6-3. Développement d'outils d'analyse de données

Le développement des outils d'analyse a été une partie importante du travail de thèse du fait de leur usage sur deux plans : en premier lieu, comme routines de traitement, ils servent à analyser les données utiles pour la thèse, et en second lieu, comme support des opérations martiennes. Bien sûr, l'outil principal

développé pour ces travaux de thèse concerne le traitement des spectres, en particulier le pic d'hydrogène (section 2-3), mais le développement d'un autre outil de traitement des images s'est avéré nécessaire.

### 6-3.1. Outil d'imagerie RMI

Les observations effectuées par ChemCam sur Mars correspondent à des séries de points entrecoupées par quelques images afin de documenter le contexte. On compte environ 1 image pour 5 points en moyenne, c'est-à-dire que chaque image documente une série de points LIBS effectuées à différentes positions dans le champ de vue avant d'effectuer l'image. Il n'existait pas encore de moyen en place permettant d'estimer la position des points sur la cible et d'annoter les images. Ce type de documentation est pourtant indispensable à l'interprétation point-à-point des données martiennes.

J'ai alors développé un traitement des images dédié à cet objectif. La principale difficulté découle du fait que les angles du mât de navigation enregistrés ne peuvent pas être utilisés pour positionner directement les points sur les images RMI car ils sont systématiquement biaisés de plusieurs dizaines, voire centaines de pixels. La méthode du traitement utilise un 'stitch' par reconnaissance de points clés des images RMI deux par deux afin de mesurer le déplacement effectif du mât sur la cible entre deux images. ChemCam représente à ce titre, du fait de la résolution de son imageur, un capteur angulaire relatif 10 fois plus précis que ceux installés sur les moteurs du mât de navigation. Une fois l'écart entre deux images RMI obtenu au pixel près, la position des points LIBS effectués entre les deux images est calculée en normalisant l'écart angulaire mesuré par l'écart en pixels des deux RMI.

Une programme a été développée pour obtenir le traitement automatique par lots des données ChemCam ; néanmoins une interface permet d'utiliser des fonctions plus avancées (figure 6-9). En effet, le traitement automatique ne fonctionnant pas toujours, l'interface dispose d'un mode manuel de sélection de points clés afin d'assembler tout de même les deux images. L'interface permet aussi d'ajouter la couleur : lorsqu'une image MastCam de la cible est disponible, l'outil assemble les deux images par la méthode des points clés, ici adaptée du fait de l'écart de résolution entre les deux images. Une fois alignée, chaque pixel de l'image RMI est attribué à sa luminance d'origine mais les composantes de chrominance sont héritées de la MastCam alignée (exemple figure 6-10). L'outil avec son tutoriel a été mis à disposition de l'équipe ChemCam.

Pendant l'anomalie sur la diode d'autofocus (section 3-1.3), l'imagerie de ChemCam correspondait à des séries d'images acquises à différentes positions focales. Un outil a également été développé afin de compiler les images en une seule regroupant l'ensemble des régions nettes ; c'est la méthode du 'focus stacking'. Bien que l'anomalie est levée, ChemCam réalise toujours des 'focus stacking' occasionnellement.



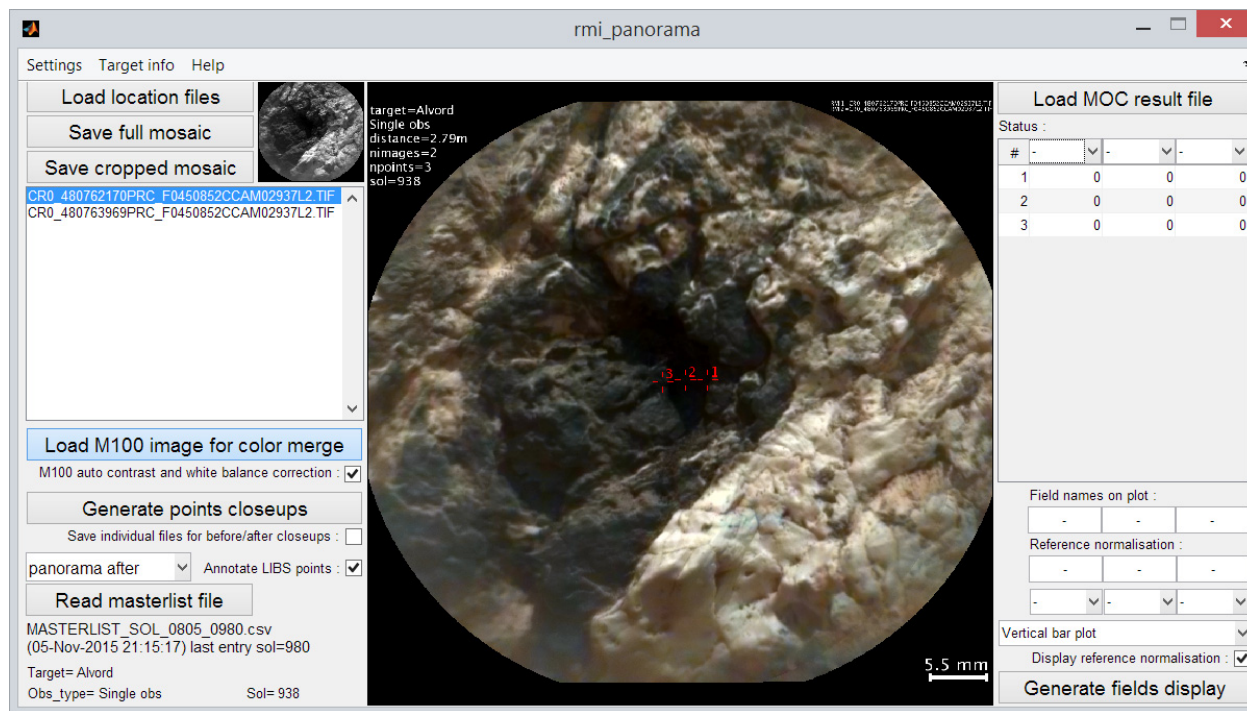
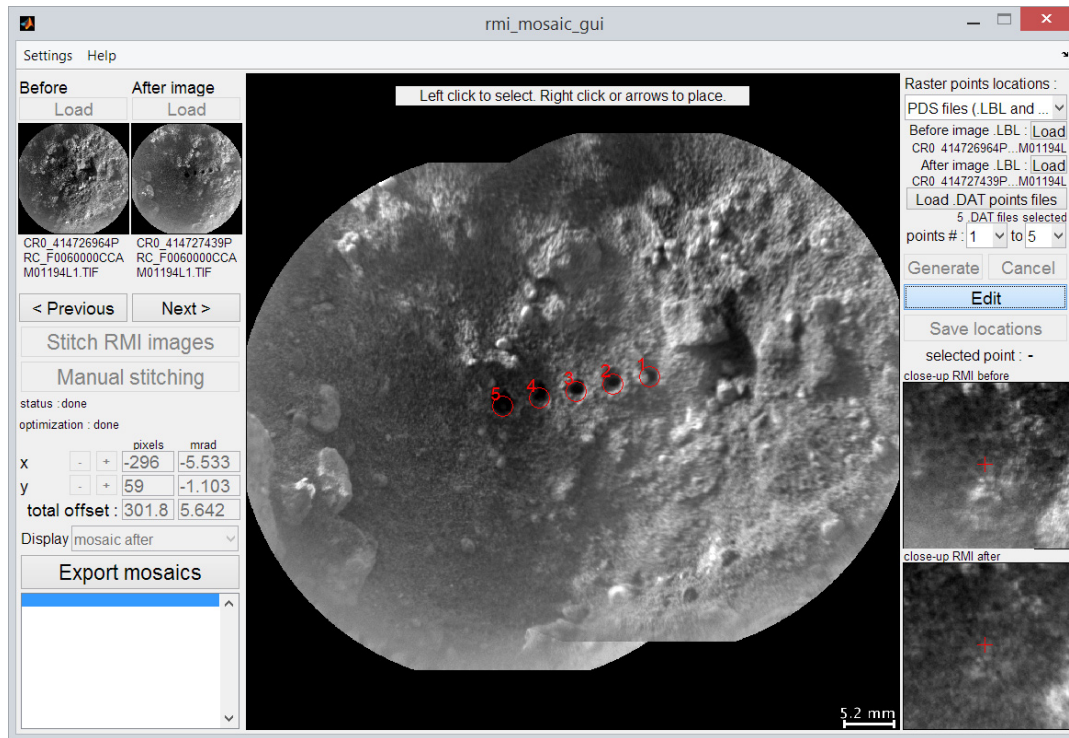


Figure 6-9 : interfaces de l'outil permettant de réaliser les mosaïques RMI documentées, la colorisation avec les MastCam, et l'annotation des compositions élémentaires point-à-point. En haut : interface de stitch des RMI deux à deux, en bas : interface pour l'annotation et l'exportation des mosaïques.

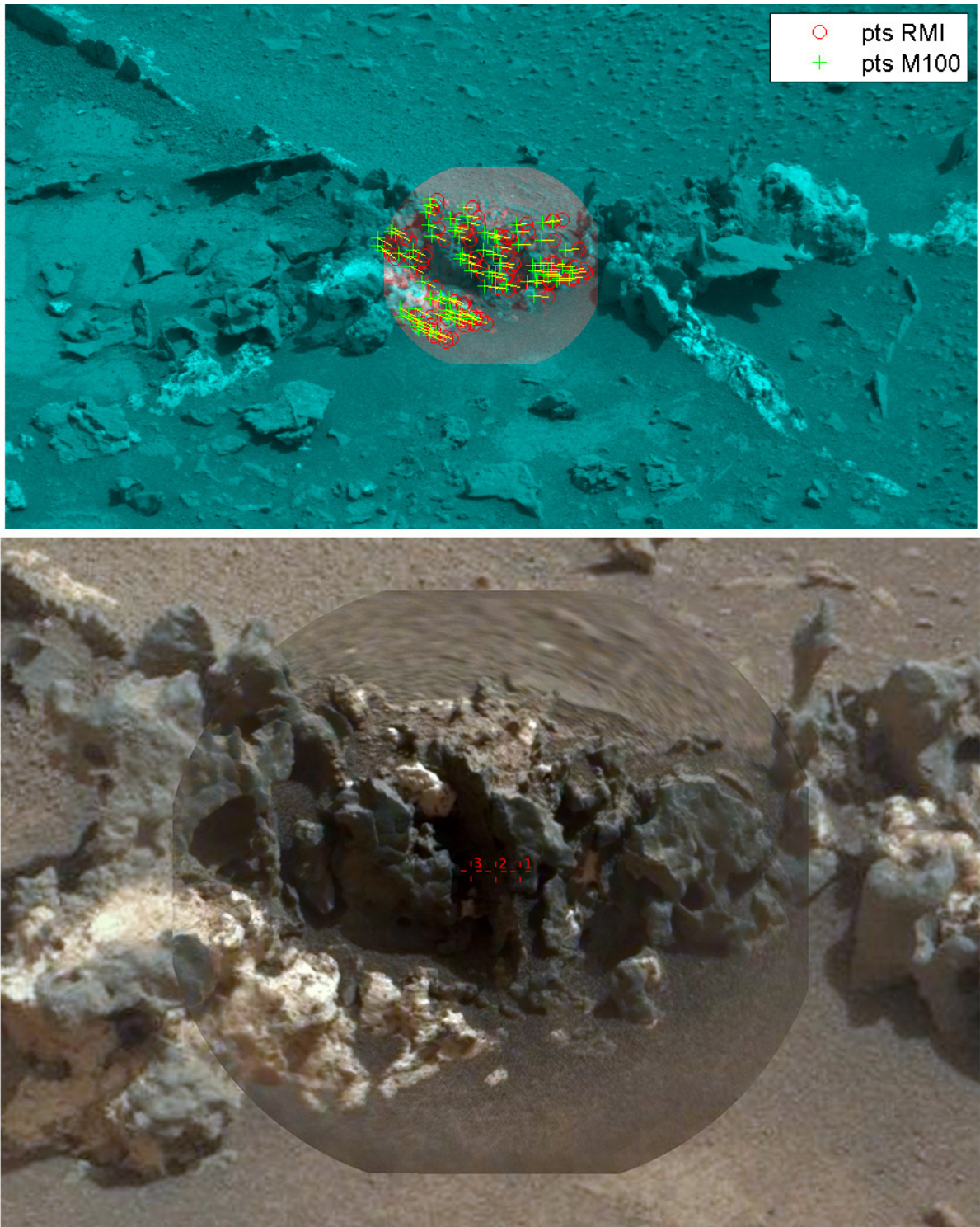


Figure 6-10 : Exemple de stitch entre RMI et MastCam couleur par points clés (en haut) permettant d'obtenir la colorisation d'une RMI. Les détails de la texture haut résolution sont alors complétés par les variations de couleurs sur la cible (en bas)

### 6-3.2. Intérêt opérationnel

L'interface est conçue pour insérer l'outil directement dans les opérations tactiques, permettant aux équipes de downlink d'éditer rapidement une mosaïque RMI annotée des principaux résultats. Il sert à chaque rapport SPDL (Science Payload Downlink Lead) dressé chaque jour pour chaque cible dont les données sont arrivées. L'annotation des compositions directement sur l'image, une fonctionnalité de l'outil, permet de communiquer rapidement un résultat à l'équipe MSL (figure 6-3, 6-7 et 6-11). La durée des téléconférences décisionnelles pour le planning en cours n'est que de 1-2 heures (figure 6-1) l'efficacité et la souplesse d'un outil manuel est donc importante.

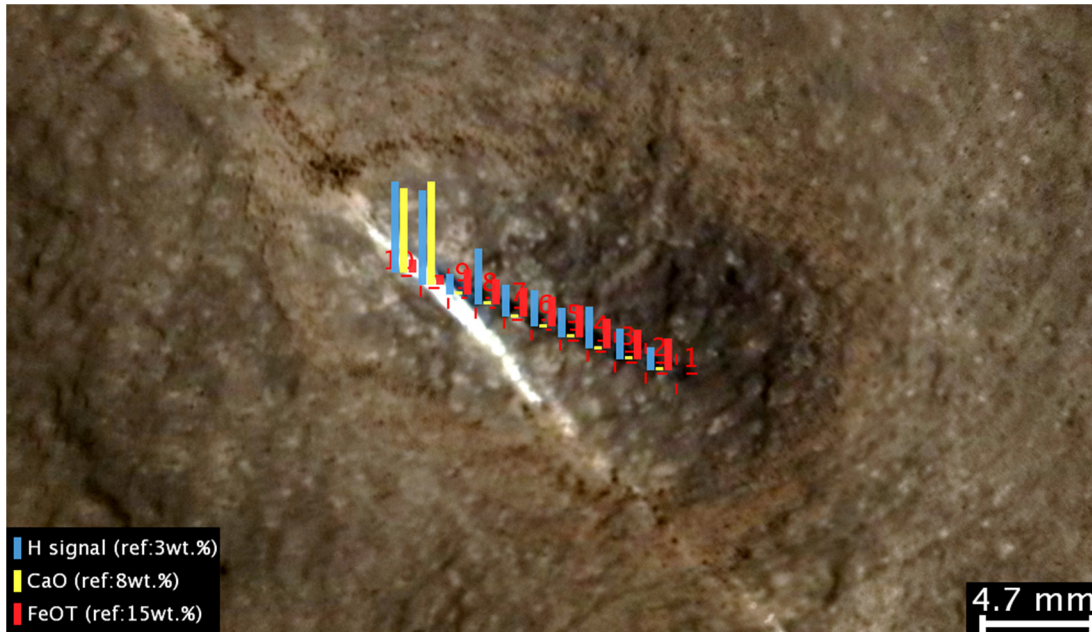


Figure 6-11 : Exemple de mosaïque RMI colorisée (Tsumeb 1x10, sol 1162) et annotée grâce à l'outil. Ici l'abondance en CaO et FeOT est représentée ainsi que qu'une donnée supplémentaire, l'hydrogène dont le signal est particulièrement intense sur cette veine millimétrique de sulfate de calcium comparé à l'encaissant (voir chapitre 4).

Au delà de l'intérêt tactique, l'outil a permis le développement d'une base de données unifiée de l'ensemble des mouvements du mât de navigation au pixel près lors de l'acquisition des séries de tirs et des images. Cette base de données peut être utilisée afin de diagnostiquer les problèmes de grippement ou de glissement du mât affectant la précision des observations. L'ensemble des écarts d'azimuts mesurés par les capteurs en fonction de l'écart en pixel obtenu par stitch des RMI met en évidence une incertitude d'une dizaine de pixels sur le déplacement relatif. L'étude de ces données a déjà fait l'objet d'un stage (Angèle Pontoni, L3) pour explorer le problème suivant d'autres paramètres afin de comprendre certains cas où les déplacements ne se sont pas exécutés comme prévus.

### 6-3.3. Base de données d'images

Les résultats d'imagerie sont par ailleurs traités par lot et partagés à l'ensemble de l'équipe. La réalisation d'un pipeline de traitement à l'IRAP est lancée. Son architecture est héritée du fonctionnement de l'outil RMI (figure 6-9). Kévin Cortacero (DUT info), a commencé durant son stage l'implémentation

de ce pipeline et a fourni déjà une version opérationnelle de l'outil permettant de réaliser les mosaïques annotées standard.

Les routines de traitement développées de mon côté ne sont pas opérationnelles mais ont permis de traiter ponctuellement par lot l'ensemble de données (figure 6-12) et de générer les produits avancés : vues rapprochées point-à-point, localisation sur NavCam, MastCam, et colorisation (voir annexe A-7). Ces données sont utilisées pour les travaux de thèse et partagées avec l'équipe.

#### **6-3.4. Implications**

Cette imagerie a permis de classifier manuellement les données point-à-point. La possibilité d'analyser l'effet du tir LIBS par la documentation RMI de la cible à la fois avant et après les tirs pour chaque point est la clé de la classification physique, regroupant les classes manuellement effectuées sur plus de 5400 points LIBS, dont les résultats sont présentés au chapitre 5.

D'autres études statistiques ont été grandement facilitées par cette base de données, comme la classification pétrologique des roches sédimentaires proposée par Mangold et al. [2017] dépendant du contexte géologique, de la lecture précise des détails de texture et de la position des points sur la cible. De même pour la classification des roches ignées [Cousin et al., submitted, 2015b]. Sautter et al. [2015] utilisent la position des points individuels sur les roches ignées porphyritiques afin de lier apparence et chimie des minéraux échantillonnés point-à-point, cette analyse s'inscrit dans la découverte des quartz-diorites et granodiorites martiennes.

Outre l'aide aux classifications, cette base de données est aussi indispensable aux études géochimiques détaillées des sites rencontrés. Nachon et al. [2014b, 2015, 2016] utilise la localisation des points pour identifier les analyses LIBS ayant échantillonné des structures diagénétiques (veines, concrétions et dendrites) afin d'intégrer ces données dans son analyse géochimique. Mais également dans un certain nombre d'autres études, pour la contextualisation des données LIBS, ou la correspondance physique aux détections ponctuelles de compositions particulières [Lasue et al., 2014, 2016; Cousin et al., 2015a; Le Mouélic et al., 2015; Schröder et al., 2015; Wiens et al., 2015; Frydenvang et al., 2016; Hausrath et al., 2016; Le Deit et al., 2016; Mangold et al., 2016; Maurice et al., 2016; Newsom et al., 2016; Payré et al., 2016].

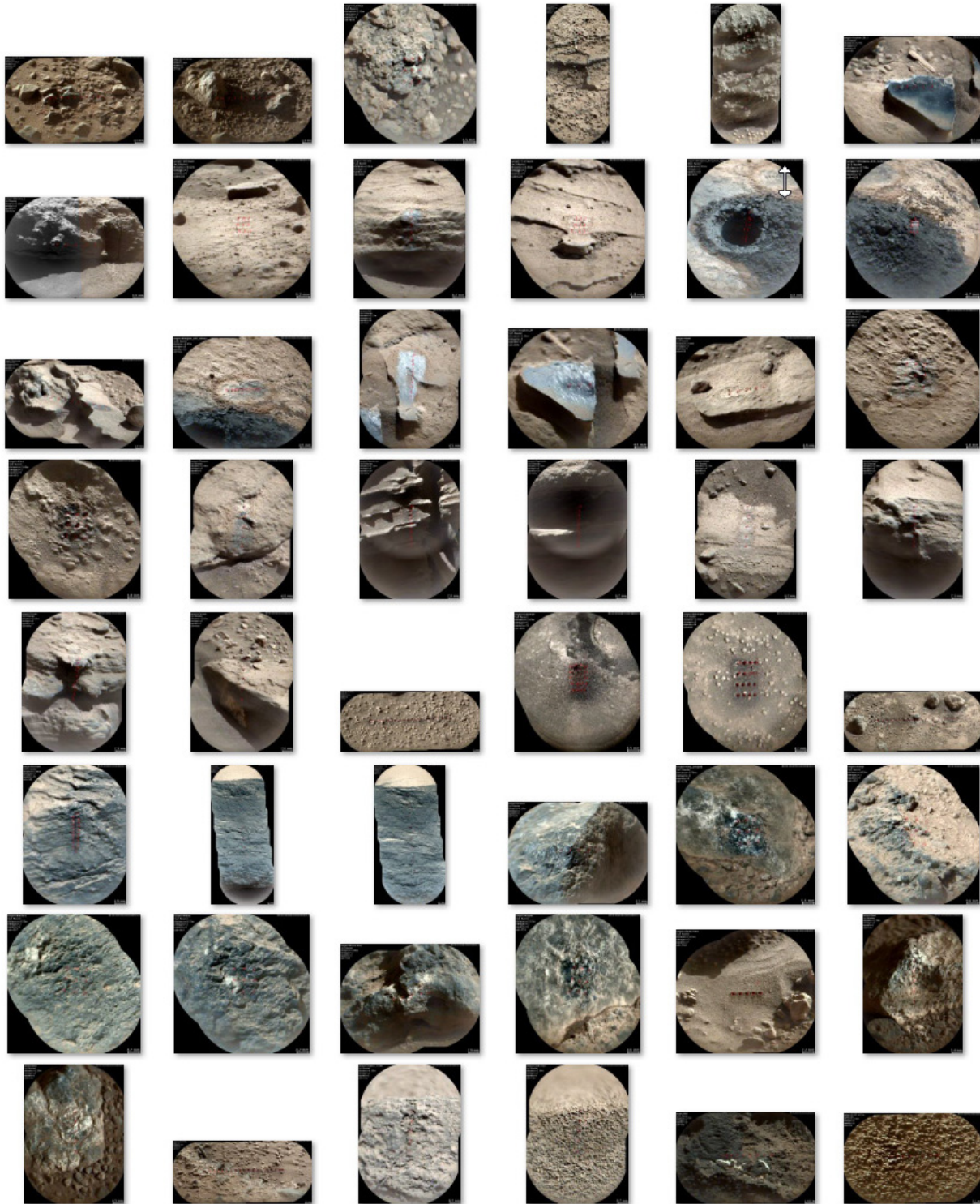


Figure 6-12 : Extrait de mosaïques RMI annotées et colorisées produites par lot, mises à disposition de l'équipe MSL pour l'interprétation et les classifications.

# Conclusions et perspectives

La calibration du signal d'hydrogène en LIBS et son application aux données martiennes obtenues par ChemCam pour l'étude de l'hydratation de la surface ont nécessité de nombreux travaux à la fois expérimentaux et analytiques. Cette étude complète une littérature encore très limitée sur la quantification de l'hydrogène en LIBS, renforçant la contribution personnelle apportée ici. Sur Mars, les mesures d'abondances en eau ont été jusqu'à présent restreintes à de rares expériences de pyrolyse ponctuelles ; ChemCam apporte maintenant, par l'intermédiaire de cette étude, un nouveau moyen opérationnel pour la mesure de l'hydratation. Cette approche est originale du fait de l'échelle de mesure, submillimétrique, et de la diversité des roches analysées par l'instrument dans le cratère Gale. Nous résumons ici les principaux résultats obtenus.

Dans un premier volet métrologique, la sensibilité du signal LIBS à la teneur en eau a été explorée pour une gamme élargie d'échantillons d'intérêt géologique. Un banc de mesure LIBS en laboratoire a été développé à partir de la réplique fonctionnelle de ChemCam afin de procéder aux mesures de calibration mais aussi à des tests spécifiques du signal. La complexité de la mesure LIBS de l'hydrogène a été analysée notamment en termes de variations des paramètres expérimentaux mais aussi en prenant en compte la multiplicité des sources indésirables au signal : source atmosphérique, contamination surfacique et sources présentes à proximité du plasma.

Nous avons montré dans un premier temps, en prévision des mesures de calibration à effectuer, que la source atmosphérique sous forme de vapeur d'eau est un problème crucial en laboratoire pour la quantification de l'hydrogène de l'échantillon par la mesure LIBS. En effet, bien que des pressions plus basses qu'en atmosphère ambiante soient favorables à la résolution des pics d'émission et à l'intensité du signal, elles sont aussi favorables au dégazage de l'eau dans l'échantillon et donc à la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère lors des mesures. Nous avons montré qu'une pression partielle aussi basse que 0.1 mbar pouvait engendrer un signal d'hydrogène non négligeable. Une relation linéaire est établie entre le signal d'hydrogène et la pression de vapeur d'eau dans le mélange avec le gaz martien, confirmant, mais dans de nouvelles conditions, des résultats déjà existants dans la littérature sur des mélanges atmosphériques contenant de l'hydrogène. Les concentrations de vapeur d'eau dans l'atmosphère martienne sont bien inférieures au seuil de détection établi.

Sur des échantillons homogènes, dont la teneur en eau lors des essais LIBS a été mesurée indépendamment, et en assurant une contribution atmosphérique négligeable, nous obtenons une augmentation linéaire du signal d'hydrogène normalisé avec la teneur en eau. L'ensemble de ces mesures montre que le signal d'hydrogène non normalisé augmente avec l'abondance en eau mais il confirme l'implication d'effets de matrice chimique, puisque l'intensité varie en fonction du type d'échantillon. Il confirme aussi des effets de matrice physique car, dans le cas de la silice (matrice chimique fixée), l'intensité du signal LIBS

varie de façon non négligeable d'un fragment à l'autre probablement du fait des différences optiques ou de propriétés de surface. Néanmoins, une normalisation appropriée du signal, notamment par les pics d'émission atmosphériques du carbone neutre à 248 nm et de l'oxygène à 778 nm, démontre l'existence de proxys permettant de compenser ces variations du signal et d'obtenir une calibration linéaire du signal unique sur la gamme d'échantillons testés.

A l'issue des campagnes de mesures de calibration, nous reconnaissons la difficulté de contraindre la teneur et la distribution en eau réelle dans certains cas particuliers d'échantillons lors des mesures en conditions de basse pression. Par exemple, certains échantillons ne sont pas stables dans les conditions de laboratoire au cours de leur préparation comme la kiesérite ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Dans le cas des sols, il n'est pas encore possible de contraindre la teneur en eau adsorbée à basse pression et température ambiante. De plus le signal d'hydrogène observé est relativement constant en fonction de la teneur en groupes hydroxyles, et son intensité reflète un phénomène d'amplification spécifique à l'hydrogène probablement lié au confinement du plasma dans la cavité formée par les tirs.

Nous avons montré que la normalisation du signal permet également de compenser les variations du signal liées aux changements des paramètres expérimentaux. Les mesures effectuées en laboratoire ou sur Mars pour des cibles homogènes, en variant la distance à la cible, l'énergie laser, la focalisation et la pression atmosphérique sur un domaine couvrant la majorité des données martiennes, confirment que les proxys du couplage laser-cible tels que les pics atmosphériques ou l'intensité totale du spectre permettent de compenser les variations indésirables du signal. Avec la correction de la réponse instrumentale, ces résultats sont l'une des clés de l'application de la calibration aux données martiennes. Ils sont consolidés par la validation sur la macusanite et la calibration inter-instruments dans les analyses de forages.

Les essais effectués sur certains substrats homogènes indiquent un signal d'hydrogène décroissant au fil des tirs, qu'il soit normalisé ou non. Dans le cas du gypse, les analyses complémentaires en Raman montrent pourtant que la structure minéralogique de l'échantillon demeure inchangée sous l'effet du laser ; un effet purement plasma – possiblement lié au confinement dans le cratère formé – n'est donc pas à exclure pour expliquer les variations observées. Les mesures montrent qu'il existe des effets de surface que les premiers tirs de chaque série suffisent à effacer, mais lorsqu'ils sont liés à des revêtements hydratés plus épais, même s'ils restent superficiels, ceux-ci peuvent avoir un effet persistant sur la valeur moyenne du signal même après un grand nombre de tirs.

Dans le cratère Gale, les veines de sulfates de calcium représentent un type de cible idéal pour l'application de la calibration du fait de leur composition quasi-pure et de l'existence de trois phases caractérisées par des teneurs en eau très différentes. Nous montrons que le signal d'hydrogène obtenu sur l'ensemble de ces veines est statistiquement homogène et correspond à la teneur en eau de la bassanite, la forme hémihydratée de sulfate de calcium. La bassanite se forme principalement par la déshydratation du gypse et implique donc une température inférieure à 60°C lors de la présence d'eau dans les veines, puis la prédominance d'un climat hyperaride afin de déstabiliser le gypse. Les découvertes plus récentes d'anhydrite dans les sédiments puis de gypse, et le lien avec plusieurs autres phénomènes diagénétiques, dont les enrichissements en silice amorphe, révèlent une histoire probablement liée à de multiples épisodes de fluides dans les sédiments au cours du temps, probablement limités par la disponibilité de l'eau.

D'autres matériaux géologiques étudiés en laboratoire ont également été rencontrés dans Gale, dont les sols, des roches sédimentaires et ignées, et plus spécifiquement des sulfates de magnésium et des zones d'altération enrichies en silice. Les identifications *in situ* de sulfates de magnésium à l'échelle LIBS demeurent rares, mais l'hydratation de ceux associés aux formations diagénétiques des dendrites de Pahrump, révèle une phase peu hydratée.

Les enrichissements en silice sont caractérisés par une minéralogie amorphe d'après les mesures de CheMin. L'ensemble des analyses par ChemCam couvrant un grand nombre de cibles siliceuses montre une corrélation positive entre la teneur en SiO<sub>2</sub> et le signal d'hydrogène, mais une diminution en les autres éléments majeurs. Ces mesures indiquent donc la présence d'opale, la forme hydratée de la silice, dans les sédiments, qui ont probablement été altérés par lessivage dans l'eau acide le long des fractures. Une origine alternative pourrait également être le dépôt de silice par circulation hydrothermale. La teneur en eau minimale de plusieurs pourcents sur ces cibles montre que les conditions de diagénèse ayant suivi la déposition ont permis la préservation de l'opale. Cela souligne que leur formation est probablement très tardive et que des conditions hyperarides ont rapidement suivi évitant la maturation de l'opale vers les formes microcristallines anhydres du quartz.

### *Perspectives*

Les questions encore ouvertes, qu'elles soient liées à la mesure de l'hydrogène ou à la géologie des phases hydratées martiennes, sont autant de perspectives pour cette étude. Nous résumons ici des pistes de recherches principales découlant directement des résultats obtenus.

Lors des mesures en laboratoire, les limites liées à l'adsorption d'eau sur les échantillons hydrophiles au cours des essais peuvent être repoussées davantage en utilisant une cellule chauffante dans l'enceinte martienne. La calibration obtenue au chapitre 2 se limite en effet à des minéraux suffisamment stables lors de la préparation et des mesures. Certains tests en chauffant sous vide sur de longues durées n'ont pas été effectués, par exemple sur les sulfates de magnésium afin d'obtenir un niveau homogène proche de la kieserite, ou encore sur le sol simulant (JSC Mars 1) pour obtenir une déhydroxylation graduelle par paliers de températures. L'utilisation d'un système de mise en froid de l'échantillon (doigt froid) serait néanmoins nécessaire pour obtenir différents niveaux d'eau adsorbée à des humidités relatives suffisamment faibles (<0.1 mbar) pour ne pas affecter les mesures LIBS.

Certains effets encore peu prédictibles affectent le signal LIBS et sont dans une certaine mesure spécifique à l'hydrogène. Trois principaux effets observés dans cette étude peuvent être distingués : la variabilité tir-à-tir (diminution du signal H avec le nombre de tirs sur certains échantillons solides), l'effet de surface (signal H intense pour chaque premier tir à la surface d'un échantillon naturel) et 'l'effet de proximité' (augmentation du signal H pour un plasma en contact avec une surface hydratée à proximité).

Une partie de la variabilité tir-à-tir observée pourrait s'expliquer par déhydroxylation/déshydratation locale de l'échantillon sous l'effet des tirs laser répétés (section 3-4). Les mesures Raman effectuées sur le gypse ont permis de vérifier qu'aucune modification n'avait lieu (ou seulement mineure) mais les mesures sur l'opale et la bassanite sont limitées par la fluorescence. Des analyses par microsonde, diffraction X ou spectroscopie infrarouge focalisés sur les cavités créées par le laser permettraient de vérifier si il y a ou non



altération de la phase minérale et/ou appauvrissement en éléments volatils. En outre, la possibilité d'échantillonner un substrat à travers un revêtement n'a été testé qu'avec l'assemblage artificiel de graisse avec poudre d'oxyde de titane sur plaque aluminium (section 3-5). Elle pourrait être évaluée grâce à un exemple naturel caractérisé ou synthétique mais plus proche des *coatings* possiblement présents sur les roches à la surface de Mars.

L'effet de surface sur la moyenne de 30 tirs pour l'analyse des solides est atténué par les 5 premiers tirs du fait du nettoyage de la surface ablatée (section 3-5). Il est spécifique à l'hydrogène, et vraisemblablement responsable en partie du signal intense observé sur les sols présentant une surface neuve (non ablatée) pour chaque tir laser de la série, du fait de la perturbation de la cible par le plasma. L'intensité de ce signal en fonction de l'adsorption d'eau en surface des échantillons de roches (ou sols) pourrait être étudiée, notamment en couplant les mesures LIBS à une mesure par réflectance infrarouge de l'eau adsorbée lors des essais [Pommerol and Schmitt, 2008].

Dans le cas des sols, des tests supplémentaires en utilisant différentes fractions granulométriques mais à composition élémentaire fixée, pourraient permettre de mieux comprendre la sensibilité à la granulométrie. Le JSC Mars 1 présente en effet une variabilité chimique et minérale en fonction de la granulométrie qui ne permet pas de distinguer l'importance des paramètres individuels (section 2-5.2). Une poudre de basalte non altérée, tamisée en différentes fractions granulométriques, pourrait être utilisée pour ce type d'essais supplémentaires.

Enfin, 'l'effet de proximité' (ou texture) sur le signal d'hydrogène mérite également une attention particulière. D'après les essais en laboratoire et les observations sur Mars, il semble particulièrement affecter le signal d'hydrogène mais pourrait également avoir un effet sur les autres émissions élémentaires (section 3-6 et 5-3.1). Des essais avec différents matériaux et configurations géométriques simples peuvent être conduits en laboratoire afin d'évaluer ces possibilités plus en détails. La mise en évidence de cet effet est un argument en faveur d'une préparation minimale de l'échantillon avant les mesures LIBS afin de mesurer au mieux la teneur en eau. Sur Mars, nous avons montré que l'effet de texture semble augmenter artificiellement le signal d'hydrogène pour des granulométries de sédiments au-delà de ~0.2 mm (figure 5-1 et 5-13). Cette limite reste à être établie plus finement par des expériences en laboratoire sur des surfaces de rugosité variable. Ce type d'expérience permettrait de mieux comprendre le lien entre rugosité de surface et signal d'hydrogène, et éventuellement d'apporter des solutions pour éviter ou corriger cet effet.

L'effet d'un *coating* (par exemple d'un revêtement de poussière indurée) ou d'un *rind* d'altération sur les roches martiennes peut être évalué grâce aux forages ; mais aussi en analysant les mesures effectuées sur les surfaces fraîchement exposées des roches brisées par le rover. Les profils tir-à-tir du signal, comparés aux mesures effectuées sur les surfaces naturelles des mêmes roches, permettraient de comprendre si un *coating* ou un profil d'altération a été échantillonné en LIBS, et de le caractériser.

Sur Mars, les parois des trous de forages semblent suffisamment aplanies par l'abrasion pour fournir une surface d'échantillon bien adaptée à la mesure des faibles teneurs en eau (section 5-3.1) et affranchie d'éventuels effets de *coatings* ou de *rinds*. La mesure de la teneur en eau en LIBS a l'avantage d'être *a priori* plus précise que la pyrolyse effectuée par SAM (figure 3-44).

La métrologie de l'hydrogène peut aussi être approfondie grâce à des tests effectués sur les données martiennes, notamment par de nouvelles comparaisons inter-instruments. Les mesures de DAN pourraient

être comparées à plus grande échelle avec celles de ChemCam lorsque l'homogénéité des roches ou du régolithe le permet. Dans les sédiments enrichis en silice amorphe, les mesures de DAN de la teneur en eau ne sont pas encore disponibles, mais constituent un point de comparaison important (section 5-6). La nature de la phase amorphe analysée par CheMin peut être explorée plus en détails par une étude similaire à celle de [Dehouck *et al.*, 2014b] en ajoutant la contrainte de la teneur en eau fournie par ChemCam. Les mesures d'hydratation des sulfates de calcium dans les veines pourraient être comparées à la minéralogie de CheMin si le forage d'une veine devient possible.

Le résultat du signal d'hydrogène LIBS sur les différentes phases analysées sur Mars comporte plusieurs perspectives d'études. Dans les sandstones, la présence d'un ciment hydraté est un sujet important, lié au type de sédimentation (aqueux ou éolien) et aux conditions de diagenèse. Les données obtenues jusqu'ici ne permettent pas d'identifier la nature du ciment. Cependant, une recherche plus globale de corrélations entre signal d'hydrogène et autres éléments chimiques mériterait d'être effectuée.

Les roches ignées observées dans le cratère Gale n'ont jamais été analysées par CheMin. Les mesures de ChemCam montrent que leur surface est systématiquement hydratée (section 5-3.2). Il reste cependant à déterminer si cette hydratation est celle de la roche ou bien de sa surface éventuellement altérée. Pour résoudre cette ambiguïté, une abrasion de la surface (ou un forage) permettrait d'accéder à l'intérieur de la roche. La présence d'un *coating* épais pourrait aussi être mise en évidence par de plus grandes séries de tirs à travers la surface. Sur l'ensemble des roches ignées, rechercher les signatures des minéraux hydratés, comme l'hydroxyapatite [Forni *et al.*, 2015], ou les amphiboles [Cousin *et al.*, submitted] permettrait de placer une contrainte sur la teneur en eau du magma source [McCubbin *et al.*, 2010].

Une autre piste d'étude peut concerner les argiles, qui n'ont pas encore été testés au laboratoire. De nombreux sédiments argileux ont été analysés par forage dans le cratère Gale, et le signal LIBS montre une hydratation faible mais variable (section 5-3.1). Bien que l'unicité de la calibration obtenue par cette étude nous ait conduit à quantifier la teneur en eau des sédiments martiens, il serait intéressant de tester certains argiles en laboratoire afin de contrôler le comportement et la variabilité du profil tir-à-tir.

Les principales perspectives de ces travaux de thèse reposent sur les observations à venir lors de l'arrivée dans les autres unités basales du mont Sharp (figure 1-7). Jusqu'à présent le signal LIBS a notamment permis d'évaluer l'hydratation de fines structures sédimentaires de sulfates de calcium (remplissage de fractures) et de magnésium (dendrites) qui n'avait pas été identifiées depuis l'orbite. D'après la spectroscopie dans le proche infrarouge, les unités sédimentaires à venir sont enrichies en sulfates et argiles et présentent également une bande d'adsorption liée à la présence d'eau [Milliken *et al.*, 2010]. ChemCam permettra de caractériser la distribution des sulfates hydratés à l'échelle millimétrique, et de documenter de potentiels changements de niveau d'hydratation en fonction de l'unité sédimentaire. En progressant vers le mont Sharp, Curiosity explorera des sédiments ayant peut-être rencontré des conditions de diagenèse différentes en terme de températures et de présence d'eau.

### *Ouverture*

Alors que Mars est aujourd'hui dominée par un climat hyperaride, les mesures orbitales dans le proche infrarouge et par spectroscopie gamma et neutrons montrent que toute la surface de Mars est hydra-

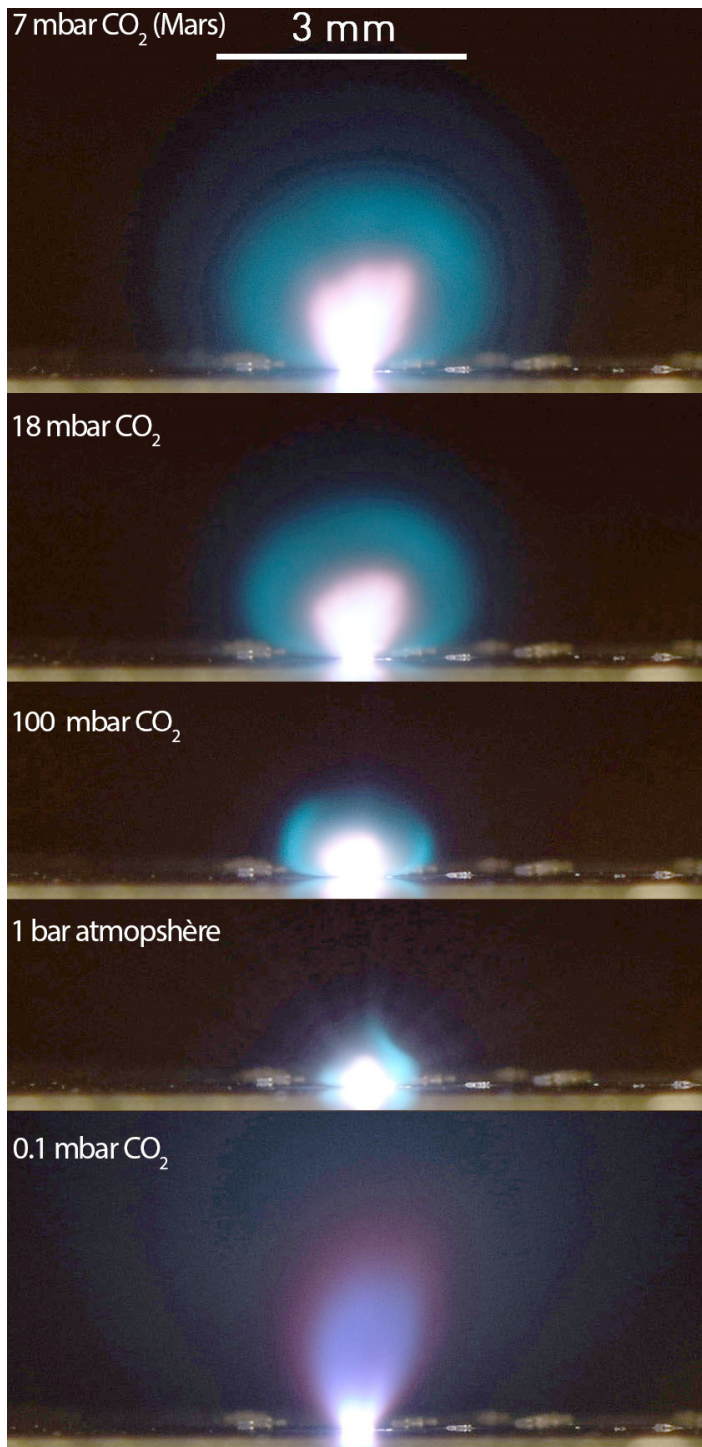
tée. A l'échelle du cratère Gale, les analyses effectuées par les différents instruments de Curiosity confirment ces résultats et permettent de caractériser plus précisément la nature des phases hydratées. Les résultats de cette étude du signal LIBS par ChemCam montrent que l'hydrogène est présent systématiquement à la surface, et en proportions variables dans les roches à l'échelle des grains ou de petites structures sédimentaires. L'origine de ces variations est un problème important que seule une mesure à fine échelle peut adresser. Ces travaux de thèse montrent que le LIBS offre une nouvelle capacité pour la mesure de l'hydratation à cette échelle.

La méthode de mesure LIBS sera également employée par l'instrument SuperCam qui apportera aussi une mesure de spectroscopie Raman co-alignée. Construit sur l'héritage de ChemCam, l'instrument LIBS sera très similaire et les méthodes développées pour cette thèse seront directement applicables. En plus de la mesure de teneur en eau, le signal Raman pourra apporter un diagnostic plus complet des phases hydratées de la cible. Au-delà de Mars, les essais au laboratoire montrent que le signal LIBS d'hydrogène peut être également utilisé pour contraindre la teneur en eau d'échantillon analysés sous vide, ouvrant la voie à des applications instrumentales pour la lune, les astéroïdes ou d'autres petits corps

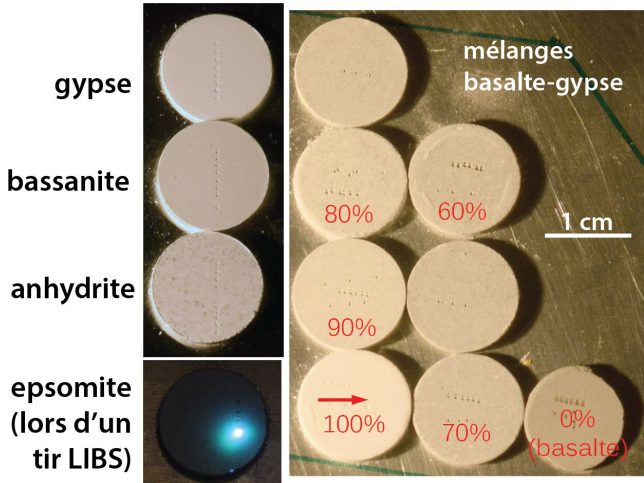
## Annexe A.

### A-1. Plasmas laboratoire

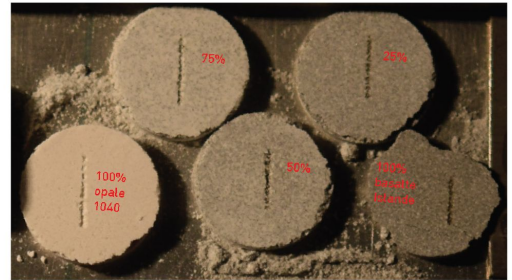
Plasmas obtenus avec ChemCam EQM, ~10 mJ sur cible, sur plaque aluminium dans la chambre martienne pour différentes pressions. Photographiés de côté avec objectif télémacro 60 mm f3.2 :



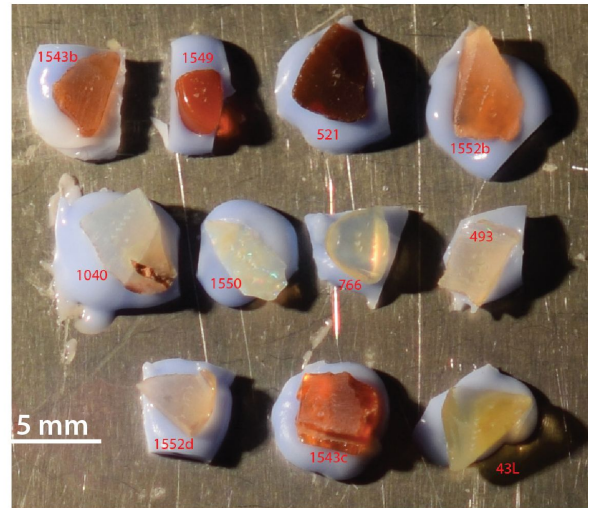
**A-2. Echantillons de calibration**



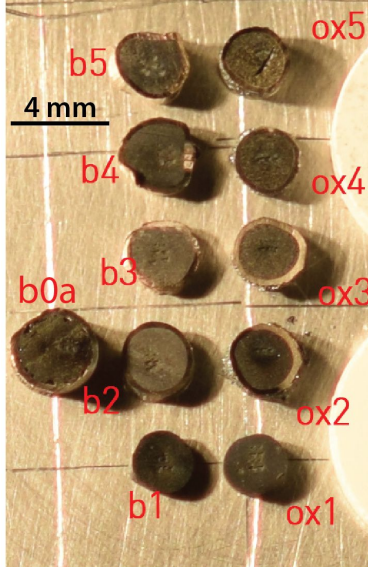
**mélanges opales-basalte**



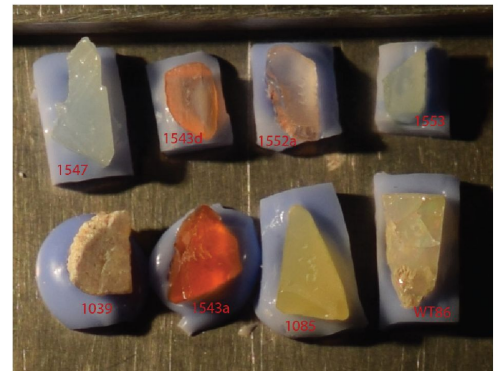
**fragments d'opales**



**standards basaltiques hydratés**



**mélanges apatites-basalte**



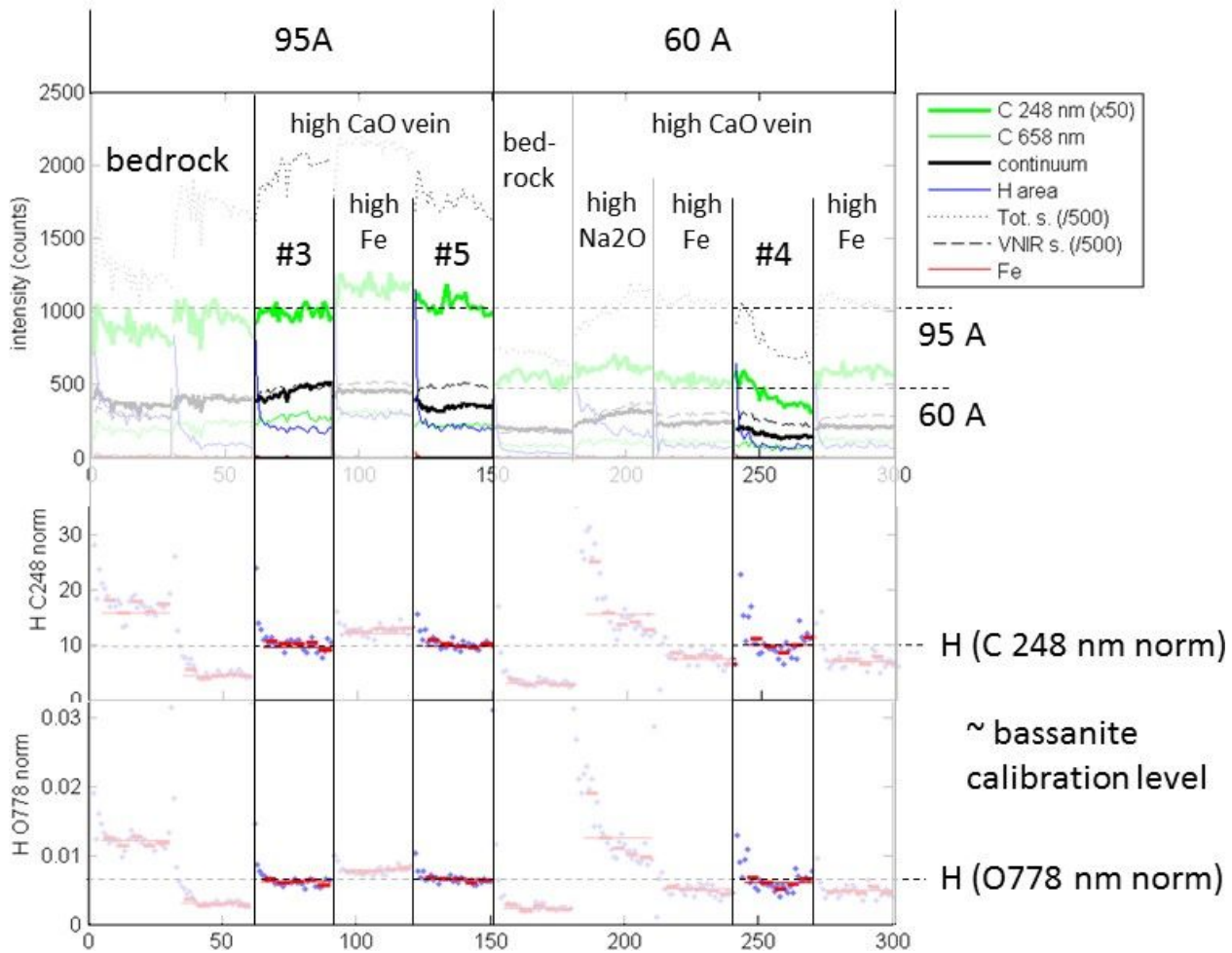
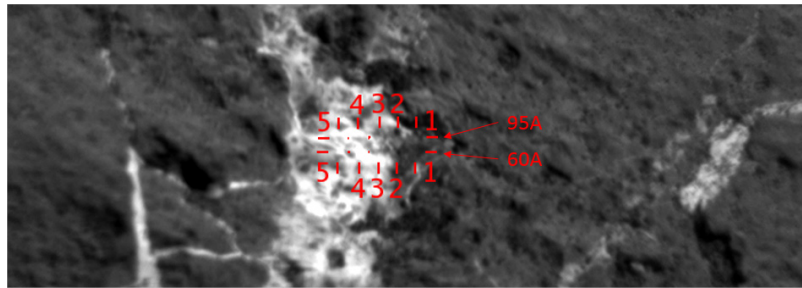
**améthyste**

**fragment d'opale (lors des tirs LIBS)**



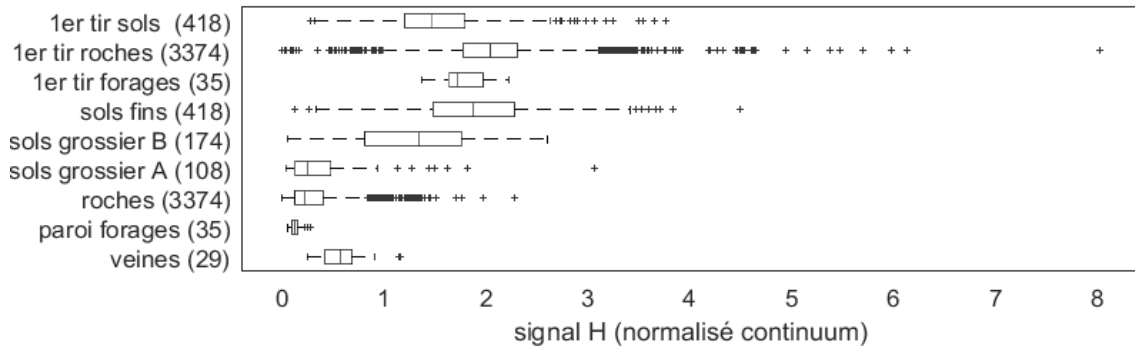
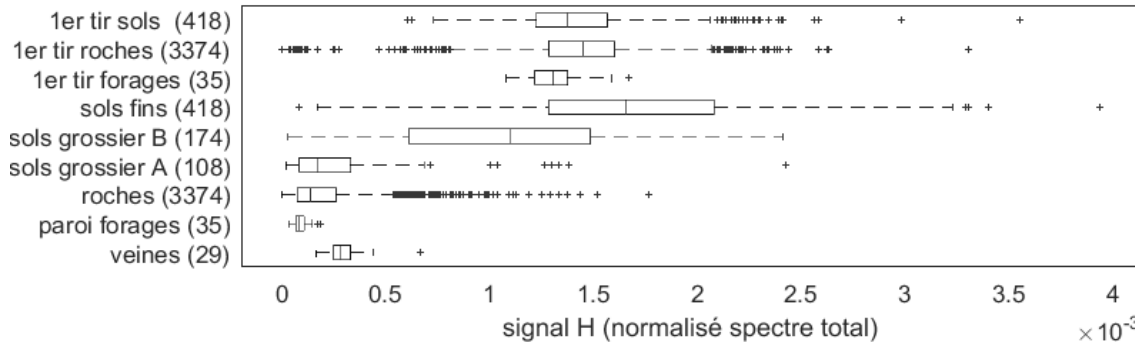
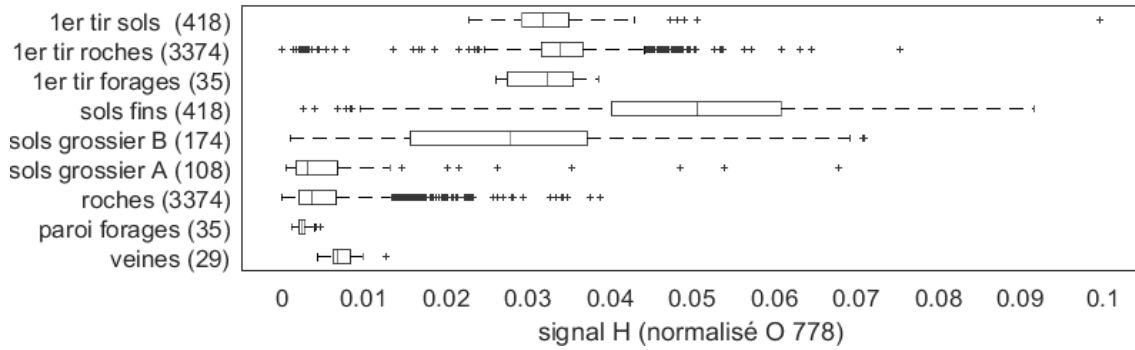
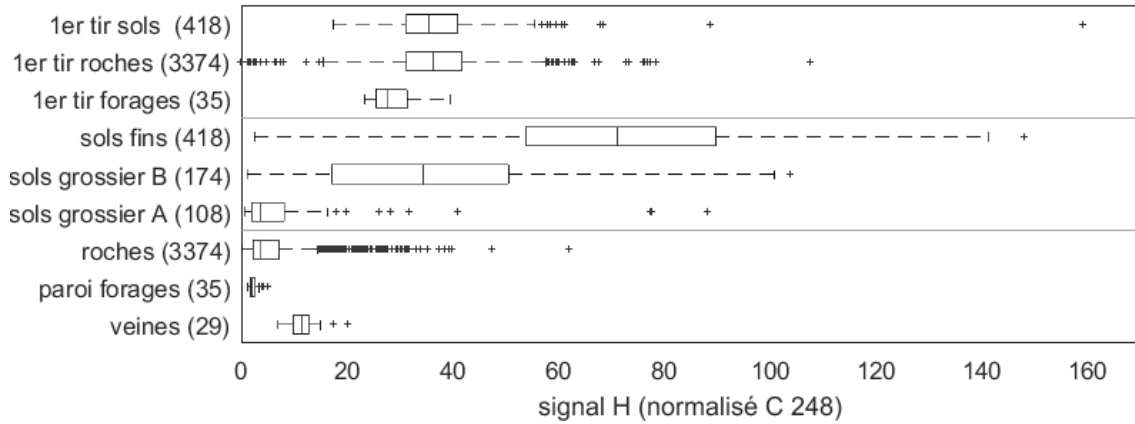
### A-3. Test énergie laser sur veine martienne

Sur la cible 'Rooibank', sol 1266, deux rasters 1x5 ont été effectués, l'un à 95A (~14 mJ) et le second à 60A (~10 mJ). La figure montre l'intensité du signal d'hydrogène, carbone, oxygène et continuum au fil des tirs sur la cible. Les premiers points ont échantillonné l'encaissant et non la veine, et les points sur la veine présentent des hétérogénéités plus importantes qu'attendu en moyenne sur les veines (chapitre 4). L'intensité du spectre est globalement divisé par deux par la baisse d'énergie laser, mais, notamment pour les points sur la veine avec peu d'hétérogénéités, le signal d'hydrogène normalisé est constant.



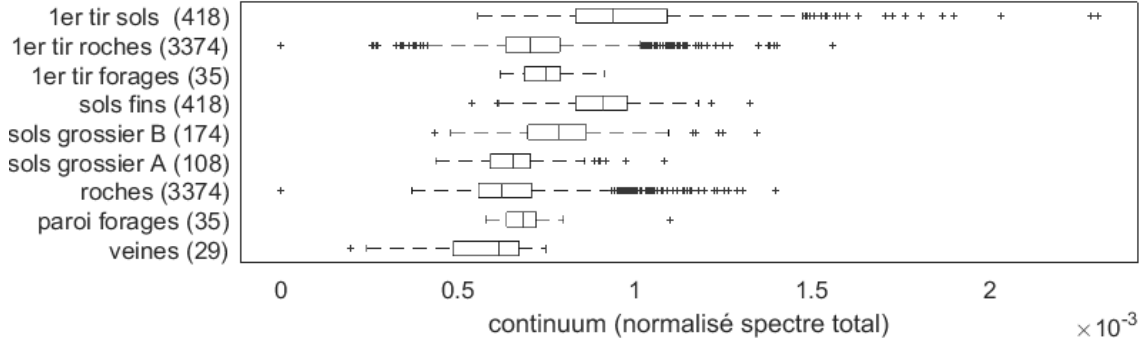
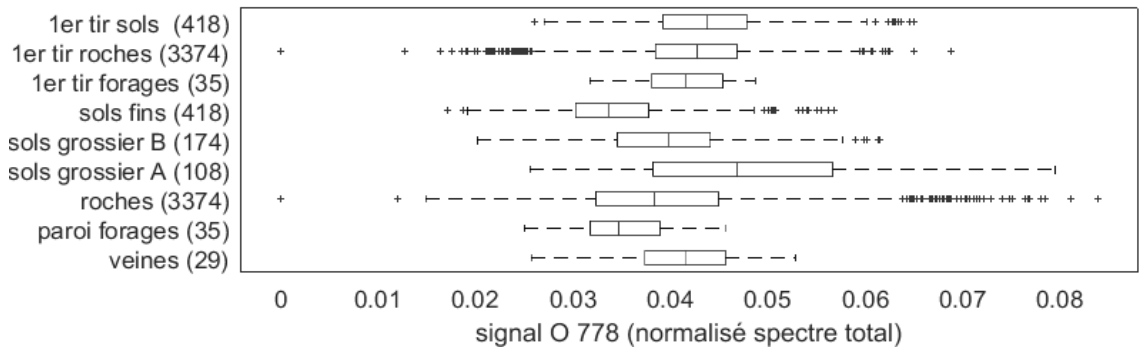
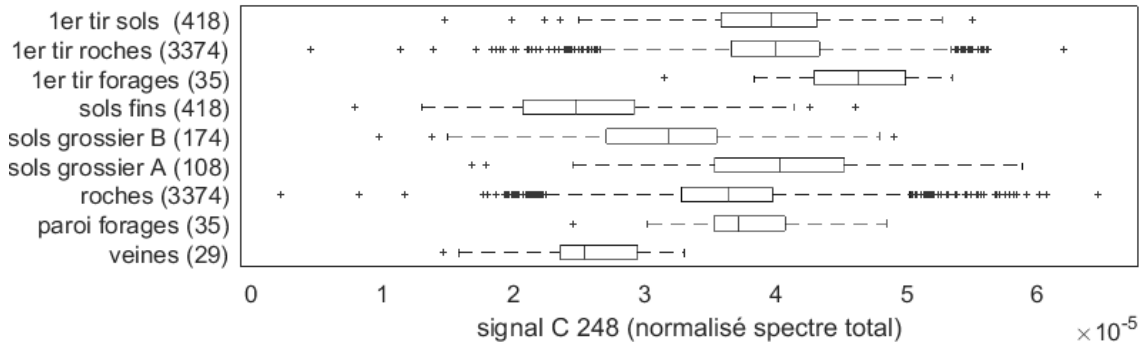
#### A-4. Classification physique et normalisation (chapitre 5)

Intensité du signal d'hydrogène en fonction de la catégorie pour les différentes normalisations :





Intensité des marqueurs du couplage laser/cible en fonction de la catégorie physique :



### A-5. Composition oxydes cibles avec effet de proximité

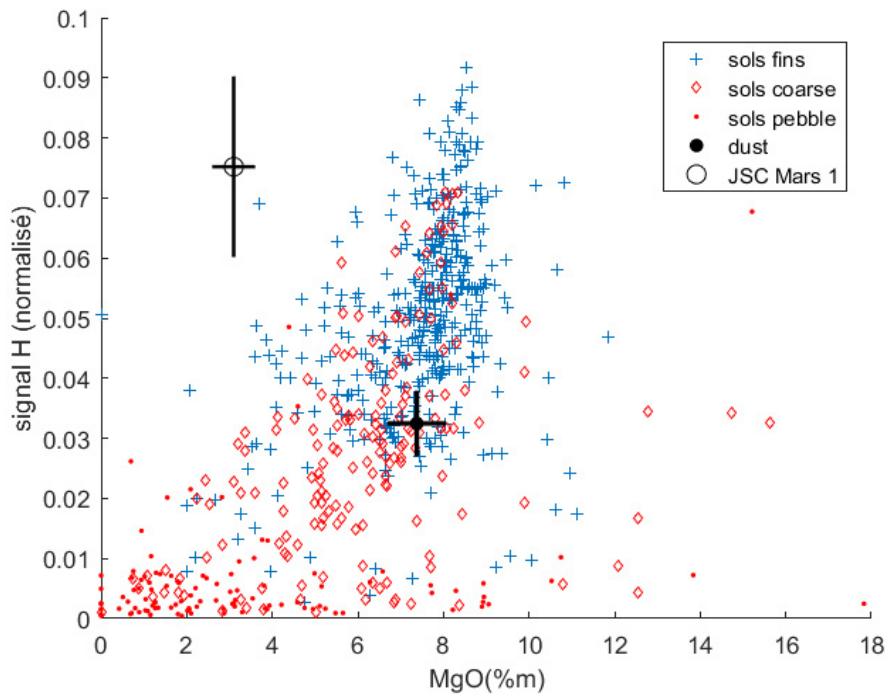
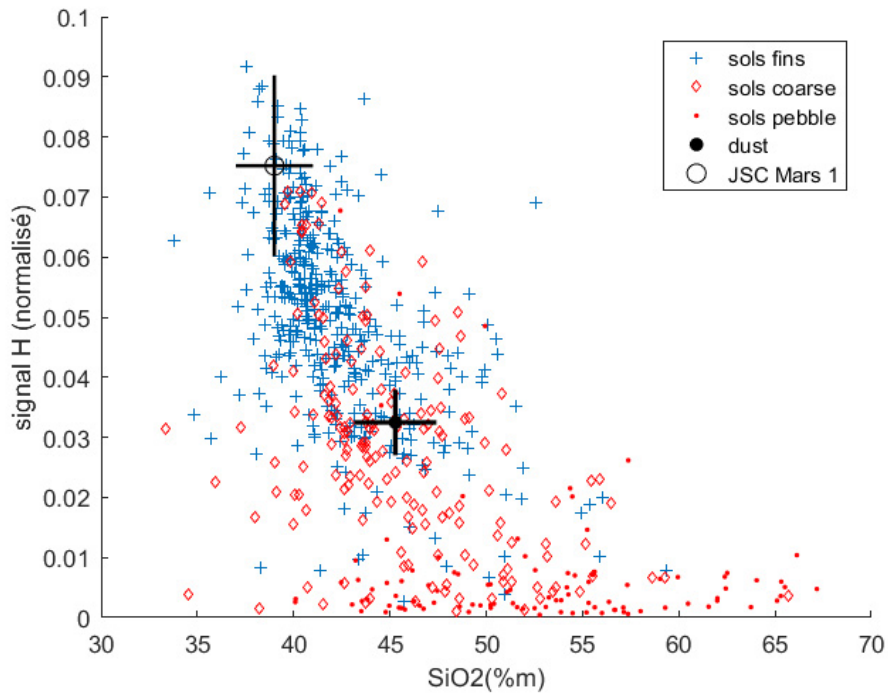
Pour la sélection de cibles présentées en exemple (figure 5-10), la table ci-dessous montre la composition en oxydes et les résultats sur le pic d'hydrogène et les paramètres utilisés pour le couplage (intensité du continuum, du spectre total, et aire des pics d'émission du carbon 248 nm et oxygène 778 nm).

La table montre que la multiplication par un facteur 3 à 10 du signal d'hydrogène ne correspond pas à un changement particulier de composition chimique obtenu à partir du reste du spectre, ni à un changement particulier des proxys du couplage.

Target	#	composition oxydes								H signal norm		paramètre couplage			
		SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MgO	CaO	Na2O	K2O	H/O778	H/C248	cont.	C248	O778	tot.
Beacon Heights	1	47.8	1.1	14.9	18.2	3.0	6.5	4.8	1.3	0.0016	1.5	546.1	29.7	23167	812575
Beacon Heights	2	51.1	0.8	19.3	11.8	2.1	8.3	4.9	0.6	0.0182	19.9	445.3	15.1	16492	461013
Beacon Heights	3	56.1	0.8	20.2	3.8	1.9	7.5	6.0	0.3	0.0058	8.3	286.2	18.7	25646	398552
Beacon Heights	4	55.9	0.8	18.7	4.9	2.1	8.3	5.1	0.6	0.0077	10.1	379.5	23.5	30987	515465
Beacon Heights	5	39.1	1.7	7.8	22.7	3.3	4.8	2.4	0.7	0.0076	7.2	647.9	38.6	36444	1037963
Ely Springs	1	41.2	1.8	7.3	21.8	4.7	8.5	3.0	0.9	0.004	3.1	77.8	48.9	38324	1262266
Ely Springs	2	43.4	1.7	6.5	21.0	10.2	0.9	2.2	1.3	0.004	3.2	852.9	50.3	40178	1191946
Ely Springs	3	41.0	1.4	7.5	20.8	8.1	4.9	2.1	0.7	0.0137	13.4	1019	53.0	51975	1485400
Ely Springs	4	39.7	0.8	4.6	16.6	9.0	10.5	1.4	0.3	0.0279	33.7	748.4	39.1	47279	1275349
Ely Springs	5	35.7	1.1	11.1	22.9	4.8	7.8	3.6	0.5	0.0111	10.6	755.4	37.3	35404	955284
Ely Springs	6	43.9	0.8	10.4	21.4	9.0	1.3	5.1	0.6	0.0034	2.8	813.4	44.2	36164	1123513
Ely Springs	7	38.6	0.9	9.5	23.4	4.2	9.0	5.2	0.3	0.0038	3.0	649.4	36.9	29010	944383
Ely Springs	8	41.6	0.8	7.8	21.1	4.8	9.9	4.5	0.4	0.0035	2.6	609	37.4	28209	1013491
Ely Springs	9	38.3	1.1	10.3	30.1	3.3	4.1	4.6	0.5	0.0036	3.3	810.7	43.9	40020	1268914
Deadman Pass	1	50.3	1.1	15.1	17.2	5.1	4.7	2.4	0.6	0.0098	13.5	620.7	23.9	32886	746275
Deadman Pass	2	51.1	1.0	16.9	18.0	4.9	3.8	3.1	0.9	0.0059	7.2	556.9	30.7	37802	830312
Deadman Pass	3	51.7	1.0	16.3	17.6	5.7	3.0	3.0	1.1	0.0014	1.3	463	32.0	29679	702277
Deadman Pass	4	47.9	0.9	15.8	18.4	6.1	3.6	2.7	0.8	0.0023	2.0	393.4	24.6	21535	586482
Deadman Pass	5	48.5	1.0	16.4	21.1	5.2	2.6	2.9	0.9	0.0014	1.3	537	38.6	36705	882443
Deadman Pass	6	50.1	0.9	16.0	17.5	5.7	3.9	3.2	1.3	0.0024	2.3	476.1	30.9	29231	699039
Deadman Pass	7	52.1	1.0	16.1	16.3	5.2	3.9	3.4	1.2	0.0026	3.1	552.6	34.6	40473	838285
Deadman Pass	8	54.4	1.0	15.8	15.0	5.3	3.1	3.5	1.1	0.0022	2.9	476.8	28.7	37517	685281
Deadman Pass	9	49.7	0.8	16.3	12.4	5.9	6.4	3.0	0.7	0.0195	30.8	489.1	17.3	27245	560726
Deadman Pass	10	46.5	1.0	16.6	20.3	5.5	3.7	3.1	1.1	0.0012	1.1	570.5	40.2	38157	930422
Tully	1	44.7	1.3	10.5	20.3	8.1	4.5	2.8	1.0	0.0041	3.9	332	18.2	17084	588504
Tully	2	50.6	0.9	17.5	13.7	4.5	10.4	3.2	1.5	0.0096	10.9	221.6	12.7	14498	372017
Tully	3	47.4	1.1	12.7	15.6	5.4	10.5	2.4	1.0	0.0348	47.5	164.8	4.7	6431	224246
Tully	4	52.9	0.9	16.9	17.7	6.6	3.4	4.2	1.4	0.0077	7.9	206.7	14.2	14766	354770
Tully	5	67.2	1.1	17.2	5.5	2.9	1.9	5.1	0.5	0.0283	38.2	230.4	10.0	13544	283639
Tihvipah	1	44.9	1.3	8.8	19.6	11.4	3.1	3.0	1.4	0.0038	3.2	420.2	26.7	22907	710562
Tihvipah	2	42.8	2.5	8.8	22.7	6.7	3.3	3.0	1.5	0.0029	2.0	426.2	31.4	21822	783635
Tihvipah	3	47.5	1.2	10.6	19.5	9.5	4.3	2.8	1.5	0.0019	1.6	387.4	25.8	22460	659920
Tihvipah	4	40.4	2.3	8.8	25.8	6.9	4.6	2.2	0.4	0.0233	17.5	327.1	22.7	17093	620551
Tihvipah	5	39.1	1.2	8.1	20.1	8.4	7.0	2.2	0.4	0.0062	4.4	340.5	20.7	14691	549349

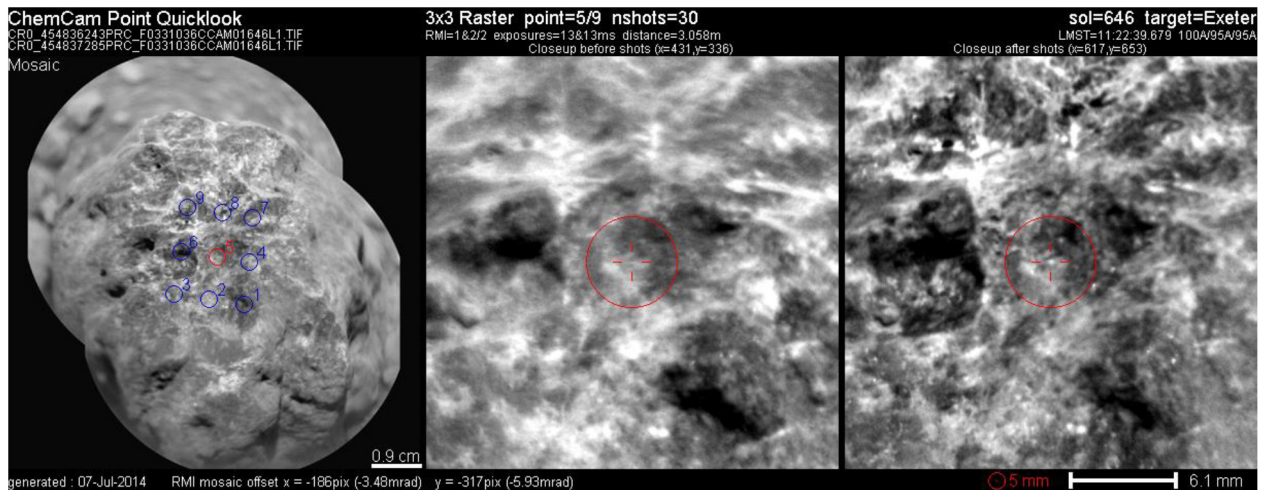
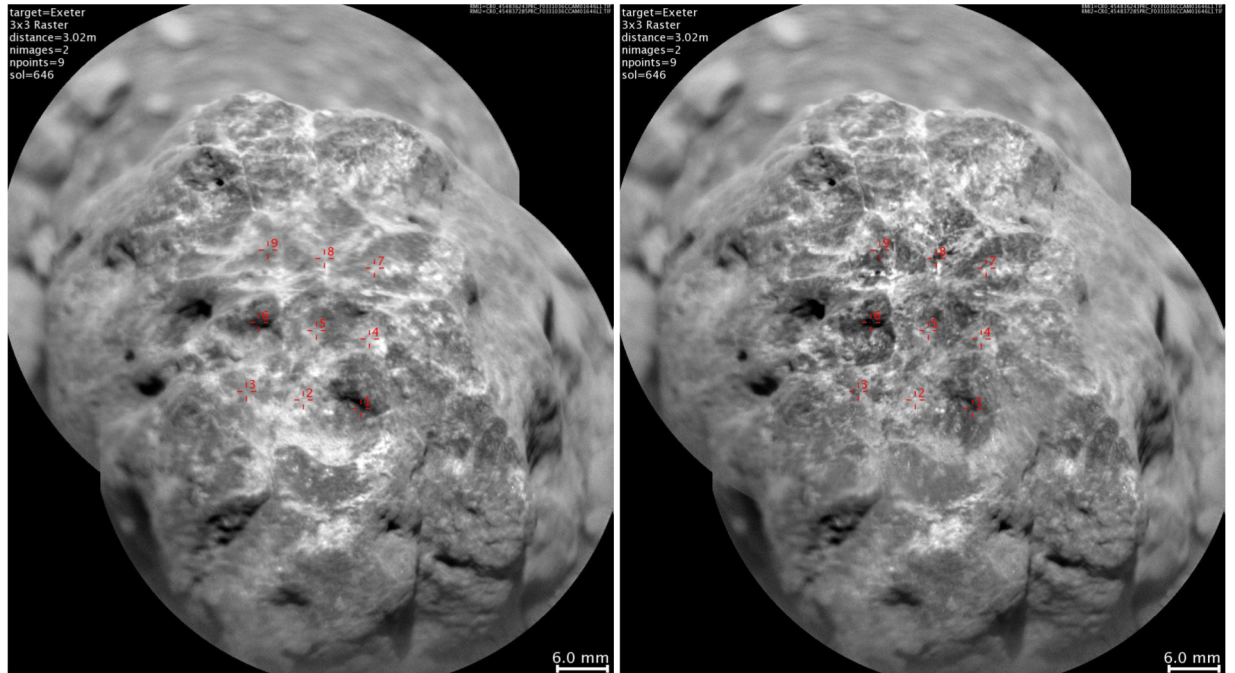
### A-6. Signal d'hydrogène des sols

Résultat sur les sols, de même que figure 5-16, mais un signal d'hydrogène normalisé à l'oxygène.



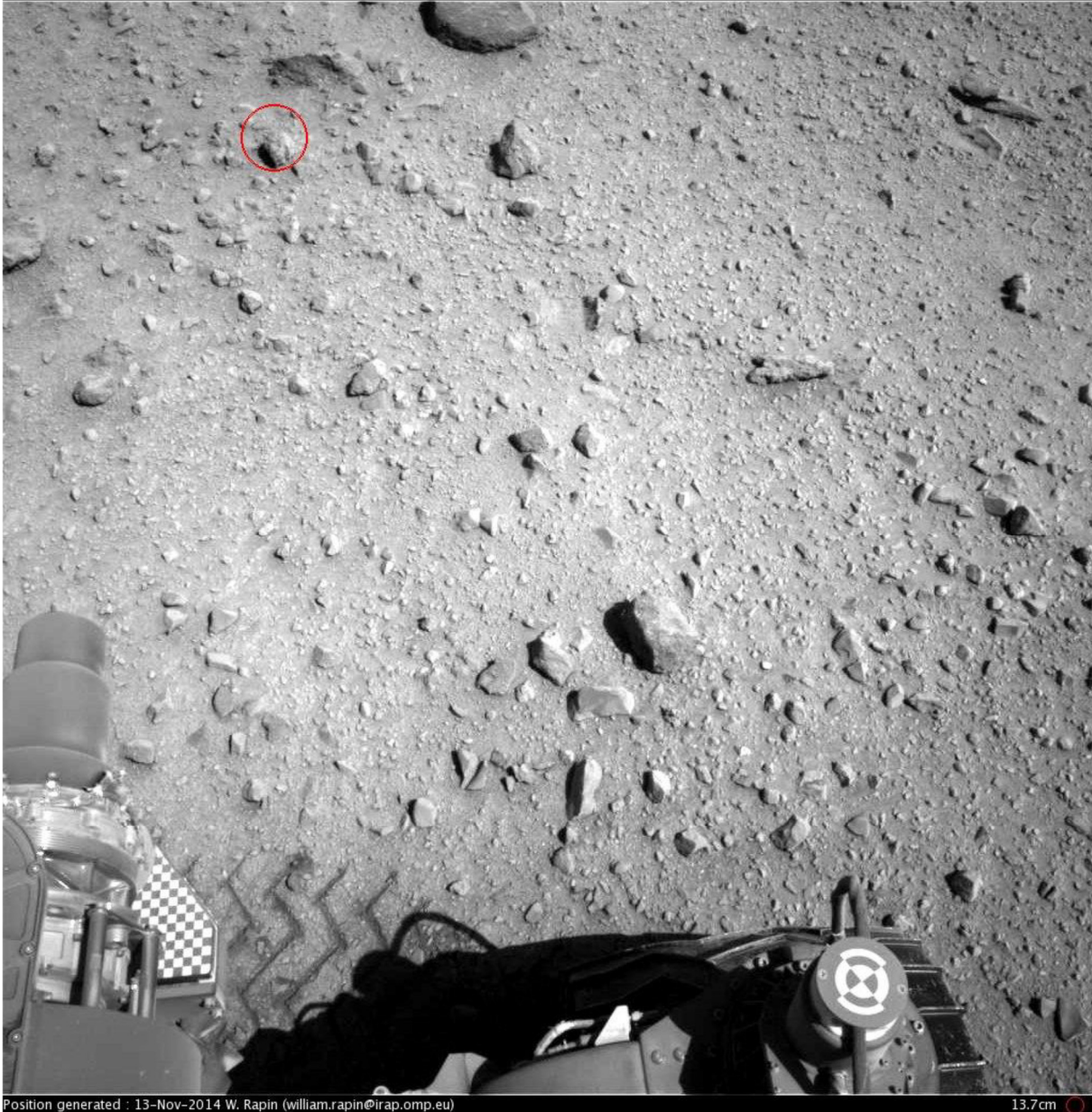
## A-7. Imagerie

Exemple (cible 'Exeter', sol 646) des produits générés par le traitement des images partagé à l'équipe MSL en support des opérations et de l'analyse scientifique : contextualisation, diagnostique, classification. Dans l'ordre : mosaïque RMI avant et après les tirs, points LIBS annotés ; plan de détail avant/après LIBS sur le point 5 ; localisation Navcam ; localisation MastCam left (M32) ; localisation MastCam right (M100) ; fusion mosaïque RMI et MastCam M100 ; RMI colorisée et barres de compositions élémentaires FeO<sub>T</sub>, MgO Na<sub>2</sub>O.



Exeter

ccam01646 NRB\_454665371EDR\_F0331036NCAM00302M1.IMG  
sol=646 3x3 Raster 3.05m npts=9 nRM1=2 drive/site=1036/33



Position generated : 13-Nov-2014 W. Rapin (william.rapin@irap.omp.eu)

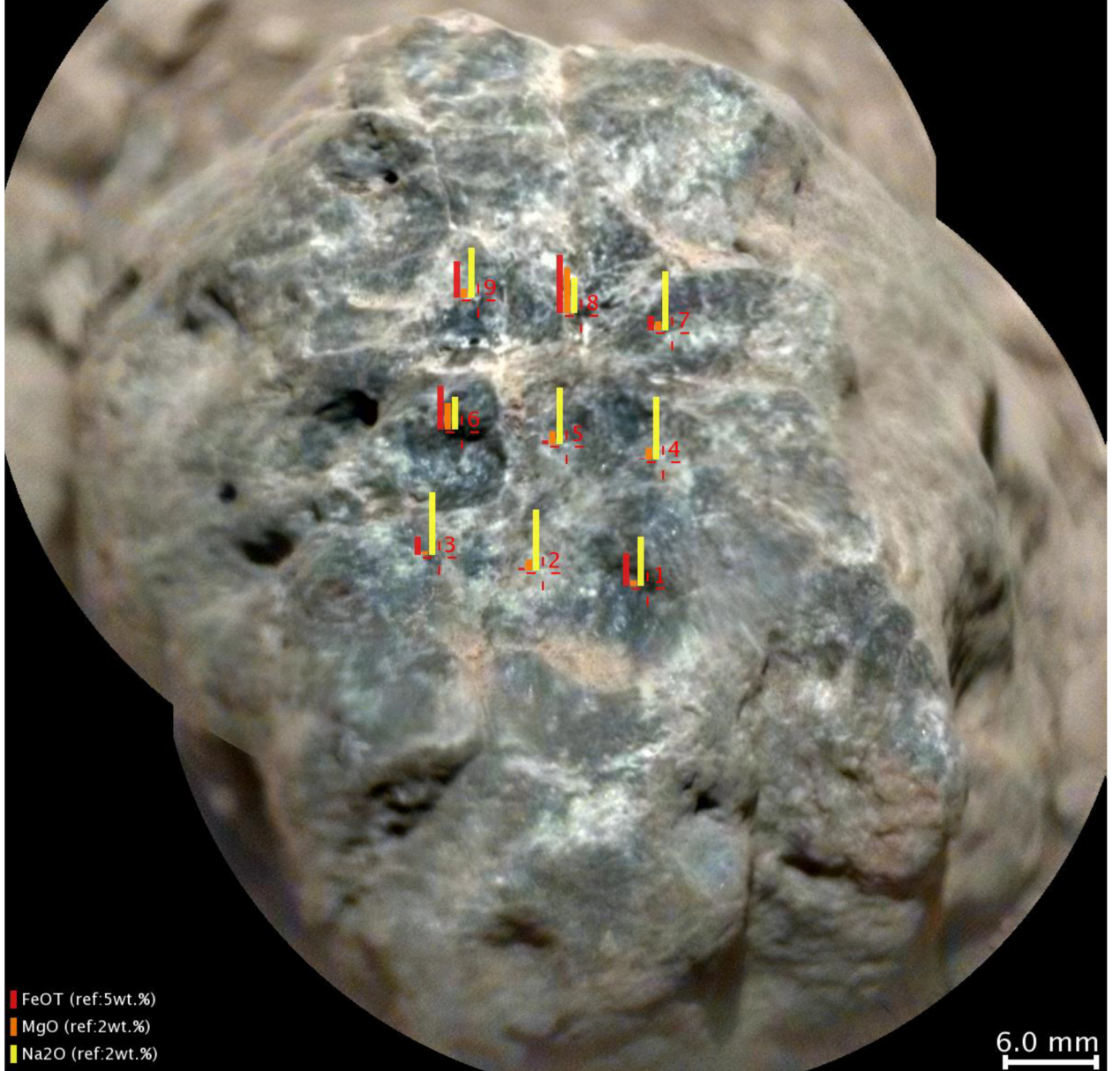
13.7cm





target=Exeter  
3x3 Raster  
distance=3.02m  
nimages=2  
npoints=9  
sol=646

RM1=CRO\_454836243PRC\_F0331036CCAM01646L1.TIF  
RM2=CRO\_454837285PRC\_F0331036CCAM01646L1.TIF







**Annexe B.** Publication : “Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars” *Spectrochimica Acta part B*, submitted

1 Title: Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars

2 Authors: W. Rapin<sup>1,2</sup>, P.-Y. Meslin<sup>1,2</sup>, S. Maurice<sup>1,2</sup>, R. C. Wiens<sup>3</sup>, D. Laporte<sup>4</sup>, B. Chauviré<sup>5</sup>, O.  
3 Gasnault<sup>1,2</sup>, S. Schröder<sup>1,2</sup>, P. Beck<sup>6</sup>, S. Bender<sup>3</sup>, O. Beyssac<sup>7</sup>, A. Cousin<sup>1,2</sup>, E. Dehouck<sup>2</sup>, C.  
4 Drouet<sup>8</sup>, O. Forni<sup>1,2</sup>, M. Nachon<sup>5</sup>, N. Melikechi<sup>9</sup>, B. Rondeau<sup>5</sup>, N. H. Thomas<sup>10</sup>

5 Affiliations:

6 1 Université de Toulouse, UPS-OMP, Toulouse, France

7 2 Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, CNRS, UMR 5277, Toulouse, France

8 3 Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA

9 4 Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal – CNRS – IRD, OPGC, Clermont-  
10 Ferrand, France

11 5 Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, CNRS-UMR 6112, Nantes, France

12 7 Sorbonne Universités – CNRS UMR 7590, Institut de Minéralogie,

13 8 CIRIMAT Carnot Institute, UMR CNRS/INPT/UPS 5085, Université de Toulouse,  
14 ENSIACET, Toulouse, France

15 9 Optical Science Center for Applied Research, Delaware State University, Dover, DE, USA

16 10 California Institute of Technology, Division of Geological and Planetary Sciences, Pasadena,  
17 CA, United States

18

19 Highlights:

- 20 - Hydrated samples were analyzed using laser induced breakdown spectroscopy
- 21 - Experimental parameters were varied to test different types of signal normalization
- 22 - We obtain a calibration of the H signal applicable to a large range of martian data

23

24 Keywords: Laser-induced breakdown spectroscopy; ChemCam; hydrogen; water; hydration

25

26 Abstract:

27 Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), as performed by the ChemCam instrument,  
28 provides a new technique to measure hydrogen at the surface of Mars. Using a laboratory replica  
29 of the LIBS instrument onboard the Curiosity rover, different types of hydrated samples (basalts,  
30 calcium and magnesium sulfates, opals and apatites) covering a range of targets observed on Mars  
31 have been characterized and analyzed. A number of factors related to laser parameters,  
32 atmospheric conditions and differences in targets properties can affect the standoff LIBS signal,  
33 and in particular the hydrogen emission peak. Dedicated laboratory tests were run to identify a  
34 normalization of the hydrogen signal which could best compensate for these effects and enable the  
35 application of the laboratory calibration to Mars data. We check that the hydrogen signal increases  
36 linearly with water content; and normalization of the hydrogen emission peak using to oxygen and  
37 carbon emission peaks (related to the breakdown of atmospheric carbon dioxide) constitutes a  
38 robust approach. Moreover, the calibration curve obtained is relatively independent of the samples  
39 types.

40

## 41 I. Introduction

42 Hydrated phases are key markers of past climates in the geological record. The abundance  
43 of structural water within minerals can be a tracer of the specific conditions under which they  
44 formed, and underwent possible diagenesis. The water content of igneous rocks can also place  
45 important constraints on the type of magmatic activity and the geophysical evolution of the planet  
46 [1]. On Mars, hydrated minerals have been identified both from orbit [2–4] and in situ [5–7]. The

47 estimation of water content at the surface of Mars, under low latitudes, has been limited to regional  
48 scale hydrogen maps [8–10], orbital infrared reflectance spectroscopy of water absorption bands  
49 but hindered by grain size and albedo effects [11–13], sparse and bulk pyrolysis experiments [14–  
50 16] and laboratory analyses of martian meteorites [17–20].

51 With the landing of the Curiosity rover on Mars at Gale crater, new means to characterize  
52 the surface hydration in situ have been deployed. The Dynamic Neutron Albedo (DAN)  
53 instrument, using a technique similar to orbital neutron detectors, passively or actively probes in  
54 situ the signature of hydrogen over a meter-scale surface and decimeters in the subsurface [21].  
55 The ChemCam instrument, located on the rover mast, performs stand-off laser induced breakdown  
56 spectroscopy (LIBS), a new technique to measure hydrogen at the surface of Mars [22,23]. The  
57 corresponding submillimeter measurements, an unprecedented analysis scale, have covered a large  
58 number of targets since landing (more than 10000 points on 1400 targets, ~350000 laser shots, up  
59 to the 1380<sup>th</sup> mission day, or sol, i.e. after over 2 Mars years). By providing elemental abundances,  
60 it is complementary to analyses performed by the CheMin (Chemistry and Mineralogy) instrument,  
61 which identifies hydrated minerals (among other crystalline phases) within drill samples by X-ray  
62 diffraction [7,24]. In particular, it was used to identify the hydrated nature of the amorphous phases  
63 found in the soils early in the mission [25]. The LIBS ability to measure elemental composition at  
64 a small scale, enabled finer scale geochemical analyses [26,27] and subsequent geological  
65 interpretations (e.g., [28–31]) although in these studies the hydrogen signal could not be used  
66 quantitatively.

67 The quantification of hydrogen by the measurement of the Balmer alpha emission peak  
68 (656.6 nm) is challenging because of the number of parameters which influence the LIBS signal.  
69 Stark broadening of the emission line is particularly important on hydrogen [32] and the peak is  
70 much wider at ambient pressure than at low pressures. On Mars, the surface pressure of ~7 mbar  
71 is nearly optimal for the LIBS signal intensity [33] and the hydrogen peak is easily detected in the  
72 ChemCam data [34]. With regard to quantification, chemical and physical matrix effects have been  
73 proposed as an important source of uncertainty [34,35]. On the other hand, laboratory experiments  
74 at low pressures have shown a linear relationship between hydrogen signal intensity and water or  
75 hydrogen mass fraction [36,37].

76 The objective of this work is to perform extensive laboratory tests to study the ability to  
77 measure water content using the LIBS hydrogen Balmer alpha peak at 656.6 nm. First, the  
78 experimental setup, the acquisition and signal processing, and the choice of samples selected for  
79 this study are described, as well as the experimental parameters that were varied to account for the  
80 variability of conditions met on Mars and in the laboratory. Second, we summarize the results and  
81 discuss the effect of the different signal normalizations on the calibration process. Finally, the  
82 results are compared with independent measurements of water content performed on Mars, and we  
83 test possible applications of the method on martian LIBS data.

84

## 85 II. Materials and methods

86 ChemCam is the LIBS instrument suite located on the Curiosity rover remote sensing mast  
87 [22,23]. The laser beam at 1067 nm delivers 14 mJ on target with a pulse duration of 5 ns. A  
88 spectrometer collection time of 3 ms is used with no additional time gating; therefore, the entire  
89 plasma emission is recorded. The spectrometer covers the atomic emission peaks of interest within  
90 three different spectral ranges: 240–342 nm (ultra-violet, UV), 382–469 nm (blue-violet) and 474–  
91 906 nm (visible and near infrared, VNIR). The hydrogen Balmer alpha is the only hydrogen  
92 emission peak detectable by ChemCam, as other peaks from the Balmer series lie outside of the  
93 spectrometers range. Usual observations with the instrument consist of laser bursts, typically 30

94 shots at 3 Hz, on a given point; observations are repeated at closely spaced locations on the target.  
95 A spectrum is acquired for each laser pulse; and individual spectra can be averaged to improve  
96 signal to noise ratio on a single observation point. The first 5 shots can be ignored to remove the  
97 contribution from possible surface material (dust or thin coating). Additionally, the ChemCam  
98 remote micro imager (RMI) is used to document the target texture and precisely locate the  
99 sampling pits. The distance to the targets varies between 2.2 and 7 m, with most targets being at  
100 around 3 m.

101

### 102 *Laboratory LIBS setup*

103 The ChemCam Mast Unit Engineering Qualification model (MU EQM) combined with the  
104 body unit engineering model (BU EM) is the replica used in the laboratory at Institut de Recherche  
105 en Astrophysique et Planétologie (IRAP, Toulouse, France) for calibration purposes. The MU  
106 EQM is operated in a climate chamber at -10°C through a window similar to the Remote Warm  
107 Electronic Box (RWEB) setup on Mars. The instrument laser beam and line of sight is directed  
108 vertically onto a sample tray placed in a vacuum chamber using an adjustable mirror (fig. 1). It can  
109 be filled with a martian gas simulant (1.6 % argon, 2.7 % nitrogen and remaining carbon dioxide)  
110 to produce laser plasmas in conditions similar to Mars (hereafter called martian chamber). The  
111 typical distance to the targets in the laboratory is 1.6 m, similar to the distance to the calibration  
112 targets on the rover. Due to the additional optics (folding mirror and martian chamber entrance  
113 window), and differences in laser performance, the energy on target achieved in the laboratory  
114 (~10 mJ) is lower than usually used on Mars (~14 mJ). Tests described below have been performed  
115 to estimate the effect of laser energy on the LIBS hydrogen signal.

116

### 117 *Laboratory samples*

118 Several types of hydrated samples were analyzed in the laboratory (table 1). These were  
119 used to test chemical and physical matrix effects on the LIBS hydrogen signal and include a range  
120 of hydrated phases already identified by Curiosity on Mars. Ten basalt standards with water  
121 contents ranging from 0.18 to 2.2 wt % were synthesized at 1 GPa using a piston-cylinder  
122 apparatus housed at the “Laboratoire Magmas et Volcans” (in Clermont-Ferrand, France). The  
123 starting material was a powder of a fresh, non-altered basalt from the 2014 eruption of  
124 Bárðarbunga, Iceland (sample FL-3 [38]). The initial water content of the basaltic powder  
125 ( $0.12 \pm 0.02[1-\sigma]$  wt %) was measured a dynamic flash combustion method (Thermo Scientific™  
126 FLASH 2000 CHNS elemental analyzer). A technical requirement was that the basaltic standards  
127 were not translucent to avoid a weak laser coupling with target during LIBS analyses. Two  
128 different solutions were used to reach this goal. In the first series, the experiments were run below  
129 the liquidus temperature of the basalt so that the final products contained a large fraction of crystals  
130 in addition to glass. In this series, the run temperature ranged from 1200 °C (no added water) to  
131 1130°C (2 wt % added H<sub>2</sub>O) in order to keep the crystalline fraction nearly constant (between ~30  
132 and 50 %). In the second experimental series, the run temperature was set to 1300°C, above the  
133 liquidus temperature, but the basalt powder was first oxidized in air at 800°C for 20 hours so that  
134 the final product was a dark brown glass with iron predominantly as Fe<sup>3+</sup>. The basaltic standards  
135 (5 oxidized glasses and 5 partially crystallized basalts) can be used to test potential effects related  
136 to opacity and crystal size on the LIBS hydrogen signal.

137 Apart from the temperature and the degree of oxidation of the starting powder, the  
138 experimental techniques were the same in the two series: about 90 mg of basalt powder were  
139 loaded into a 4-mm diameter gold-palladium capsule along with 0 to 1.77 mg deionized water. The  
140 capsule was then welded shut and stored for 12 to 20 hours in an oven at 200°C to ensure a

141 homogeneous distribution of water. The capsule was placed in a solid-media pressure assembly  
142 and subjected to a pressure of 1 GPa and a temperature of 1130 to 1300°C for two hours (see [39]  
143 for technical details on the piston-cylinder apparatus and the experimental assemblies). At the end  
144 of the experiments, the capsules were cut in three slices: the top and bottom slices were set aside  
145 for H analysis with the FLASH 2000 analyzer, and the intermediate slice (about 2 mm thick) was  
146 reserved for LIBS measurements. Additional FTIR analyses were performed on the five oxidized  
147 glasses to have an independent estimate of their water content.

148 Pellets of synthetic hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , and fluorhydroxyapatite,  
149  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}(\text{OH})$ , as well as intimate mechanical mixtures of these apatites with basalt (sample  
150 2709SKA from Skjaldbreiður, Iceland), represent a total of 10 samples with a maximum water  
151 content equivalent of 1.7 wt.%. The two starting apatite powders were produced at the CIRIMAT  
152 laboratory (Toulouse, France). Hydroxyapatite was prepared by neutralization of phosphoric acid  
153 by dropwise addition of ammonia in the presence of calcium nitrate at boiling temperature, under  
154 constant stirring, and starting from stoichiometric Ca/P molar ratio. Partial fluorination to obtain  
155 the fluorhydroxyapatite phase,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}(\text{OH})$ , was performed by heat treatment under argon  
156 gas flow (1 atm), using a tubular furnace with an alumina tube (internal diameter 4 cm), at 900°C  
157 for 1 hour and in the presence of  $\text{NH}_4\text{F}$  salt placed at the entrance of the tube. The apatite powders,  
158 pure or mixed with increasing proportions of basalt, were then pelletized (13-mm diameter) in a  
159 uniaxial press using a mechanical strain of 8 tons, and heated in air at 900°C for 1 hour, to remove  
160 any traces of excess water and for consolidation purposes. The presence and purity of the apatite  
161 minerals was verified by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The water content in the  
162 mixtures were estimated assuming stoichiometric hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite  
163 compositions as listed above.

164 A large series of natural opals were analyzed [40]. While being mostly pure and therefore  
165 identical from a chemical standpoint, this collection of poorly crystalline silica phases shows  
166 diverse optical characteristics --translucent, opaque, fractured or smooth surface-- which are  
167 interesting to test with LIBS. The water content was estimated using loss on ignition (LOI) in air  
168 at 1000°C for ~20 hours. Additional thermogravimetric analysis (TGA) were used to check water  
169 loss measurements. Pellets of magnesium sulfate heptahydrate (epsomite) and hexahydrate were  
170 also tested, as well as calcium sulfates and mixtures with basalt powder (2709SKA) [41]. The  
171 water content was estimated using TGA at 200°C for calcium sulfates and LOI at 500°C for  
172 magnesium sulfates. Table 1 summarizes the sample series and methods used to characterize their  
173 water content. Although the samples contain  $\text{H}_2\text{O}$  or OH, the equivalent  $\text{H}_2\text{O}$  content -as a proxy  
174 for hydrogen content- will be used to represent calibration results.

175

## 176 *Experimental LIBS methods*

177 The samples were placed in the chamber pumped below 0.01 mbar within a few minutes.  
178 Depending on the behavior of the hydrous samples under vacuum, different protocols were used  
179 before introducing the martian gas simulant at ~8 mbar. The chamber with basalt standards, apatite  
180 pellets and apatite-basalt mixtures was pumped for at least 24 hours under primary vacuum to  
181 ensure removal of adsorbed water. Sulfates are delicate samples, which may lose water molecules  
182 under vacuum at ambient temperatures. Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) was proven unstable at low  $\text{H}_2\text{O}$   
183 partial pressures : [42] have shown that gypsum dehydration took ~50 hours to initiate at 24°C and  
184 a partial pressure of water in air of 0.007 mbar. A consistent result was observed in our laboratory:  
185 no weight loss observed for a gypsum pellet weighed before and after 20 hours under vacuum.  
186 Therefore, the gypsum pellets and gypsum-basalt mixtures were pumped for ~24 hours before  
187 LIBS analyses to remove adsorbed water from the basalt powder and preserve the gypsum  
188 structure. The pellets of bassanite ( $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), magnesium sulfate hexahydrate ( $\text{MgSO}_4 \times$

189 6H<sub>2</sub>O) and epsomite (MgSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O) proved to be unstable when exposed to vacuum for several  
190 hours. After 24 hours under vacuum the bassanite and epsomite pellets lost respectively ~50% and  
191 ~30% of their water content. Therefore, a shorter protocol was preferred for these samples: the  
192 chamber was pumped down to a pressure of 0.01 mbar within a few minutes, and the martian gas  
193 simulant was introduced at a pressure of ~8 mbar immediately after. During the subsequent LIBS  
194 analyses, the pressure was recorded to check sample degassing, but did not rise by more than 0.1  
195 mbar. This is an important verification due to the sensitivity of LIBS hydrogen signal to the  
196 atmospheric water vapor pressure, which was investigated in a separate experiment described  
197 below.

198 The opal samples exhibited diverse behaviors when exposed to vacuum: some samples  
199 exchanged most adsorbed water within minutes and others were more stable. A different protocol  
200 was chosen to improve the estimate of water content during the LIBS tests for opals. The samples  
201 were exposed to vacuum for 24 hours prior to LIBS, then carefully weighed using a microgram-  
202 scale. The weight measured after LOI in air was compared to this weight obtained after exposure  
203 to vacuum to estimate water content during the LIBS tests.

204

### 205 *Signal processing*

206 Processing of the hydrogen signal is designed to extract the area of the hydrogen emission  
207 peak. It is located at 656.46 nm near a carbon peak doublet (C II 658.0 nm and C II 658.5 nm)  
208 forming a single peak in ChemCam spectra due to the resolution of the instrument in that range.  
209 Due to the spectral proximity of hydrogen and carbon emission, the peaks are fitted  
210 simultaneously. A multi-Lorentz fitting method with a linear baseline curve fitting procedure  
211 similar to that reported by [34] and [41], was used. The hydrogen peak full width at half maximum  
212 (FWHM) is set to vary within bounds to best fit the observed data. Additional iron peaks (Fe I  
213 654.8 nm and Fe I 659.4 nm) have been identified and observed for high iron targets, and are added  
214 to the fit for iron-bearing targets. Titanium emission peaks are also present (see Ti plate example  
215 in fig. 2) and the presence of other weak emission peaks is not excluded, but have not been clearly  
216 identified. Titanium is not included in the fits because this peak is expected to be negligible given  
217 the Ti abundances on Mars (the ‘Ti plate’ spectrum shown in Fig. 2 was obtained on the nearly  
218 pure Ti plate calibration target), and similarly the other unidentified contributions are supposed to  
219 be negligible in the fit. Figure 2 shows examples of the resulting fits.

220 For each LIBS point location, a spectrum without laser pulses is acquired in order to remove  
221 the background light from the target in the active spectra. As shown by Schröder et al. [34], this  
222 “dark removal” is particularly important to study the hydrogen signal because of the presence of  
223 the solar Balmer H absorption line observed in the background spectrum of targets illuminated by  
224 sunlight. While this is of importance for the martian spectra, laboratory spectra are not affected by  
225 such spectral features in the ambient lighting.

226

### 227 *Hydrogen signal normalization*

228 A number of experimental parameters affect the standoff LIBS signal. They are related to  
229 laser irradiance (laser energy, focus and distance to target), atmosphere (total pressure/density and  
230 composition) and target properties (different chemical/physical matrices and mixtures). Unlike  
231 well-constrained laboratory LIBS experiments, ChemCam is a survey instrument used under  
232 diverse conditions.

233 On Mars, variations due to target properties and differences in laser irradiance cannot be  
234 measured (or not precisely enough), or the effect on the signal is not easily predicted,;

235 consequently, we normalize the signals in order to compensate as much as possible for the  
236 undesired effects of these parameters. A number of relevant proxies are tested here for  
237 normalization because they also reflect these variations: total spectrum intensity, continuum  
238 intensity or carbon or oxygen emission peaks from the breakdown of the martian atmospheric  
239 carbon dioxide. As illustrated in figure 2, the area of the oxygen triplet (O I 777.5, 777.6 and 777.8  
240 nm), forming a single peak in ChemCam spectra, is easily estimated. The carbon emission peak at  
241 247.9 nm is estimated as well by peak fitting due to interference with nearby iron peak. It is the  
242 only neutral carbon peak in ChemCam spectra. The normalization to carbon ionized emission peak  
243 (C II) at 658 nm is also tested. The area is evaluated along with hydrogen as a result of the multi-  
244 Lorentz peak fitting. The continuum intensity used for normalization is defined as the mean  
245 spectrum intensity in a peak-free wavelength range (similar to [34]). The interval chosen is from  
246 680 to 690 nm where only minor interference have been observed. The total spectrum intensity  
247 consists of the sum of spectral peaks (continuum removed) and is proposed either as the sum over  
248 the VNIR spectral range only, or the sum of all spectral ranges (UV, blue-violet and VNIR). To  
249 compute the total intensity of the spectral peaks only, a continuum removal processing is applied  
250 following a procedure similar to that described in [43]. We excluded normalization to specific  
251 sample elemental lines due to its intrinsic inability to correct for mixtures most often encountered  
252 in mineral assemblages found on natural rock targets. The ability of normalization proxies to  
253 compensate for the parameter variations has to be tested experimentally. The success criteria for  
254 the normalization proxies used here are the following: for targets with homogeneous hydrogen  
255 content, the normalized signal should be constant with shot number when experimental parameters  
256 (e.g., distance, laser energy density) are varied, and should minimize the standard deviation of the  
257 derived H abundance.

258 Homogeneous hydrated targets analyzed by ChemCam to support these tests exist on Mars.  
259 Calibration targets of known compositions have been mounted on the rover at a distance of 1.6 m  
260 from the instrument [44,45]. Most of these targets are depleted in water; only the macusanite, a  
261 natural obsidian, contains measurable H<sub>2</sub>O (~0.5 wt.%) [46] but produces a low signal due to a  
262 weak laser-target coupling, as the sample is translucent. However, other targets on Mars have  
263 shown interesting characteristics. First, the ubiquitous dust cover present on all undisturbed targets  
264 systematically affects the first shot of each laser burst. The resulting spectra reflect homogeneous  
265 chemistry, and a rather strong hydration signature [25,47]. Secondly, fracture-filling light-toned  
266 veins have been identified along the rover traverse as calcium sulfates without significant  
267 impurities [29]. This rather pure phase has a defined chemical composition, which enables us to  
268 investigate hydration with negligible variation in chemical matrix. Thirdly, the rover drill was used  
269 to sample the bedrock at different locations. The collected material has been analyzed by two  
270 separate instruments performing X-Ray Diffraction (XRD) and Evolved Gas Analysis (EGA), both  
271 sensitive to hydrated phases. The ChemCam instrument targeted the drill hole wall at each location,  
272 analyzing newly exposed material. Providing sufficient homogeneity, these measurements are  
273 directly comparable with the drill sample.

274 Using both Mars data and laboratory measurements, each parameter affecting the LIBS  
275 signal was tested. The two criteria proposed above to determine the normalization quality will be  
276 presented separately. The next section describes the tests conducted to check the variations implied  
277 by various parameters with results discussed in section 3, and the evolution of the standard  
278 deviation relative to mean for a given set of parameters is reported in table 2. The parameters,  
279 corresponding range and methods are detailed in the following paragraphs.

280

281 *Dedicated LIBS parameters tests*



282 ChemCam acquires LIBS spectra at distances between the laser and the target that vary  
283 between 2 and 7 m. Thus, a direct comparison of the LIBS spectra acquired at two or more  
284 distances is not trivial. [48,49] have shown that using a proxy spectroscopic standard created from  
285 first-shot dust observations on Mars targets minimizes the difference in spectral intensity measured  
286 at two different distances and increases spectral reproducibility. In this work, we use a similar  
287 approach that consists of evaluating the distance bias using dust sampled on Mars by the first laser  
288 shots. The hydrogen peak fit of the first shots is averaged within distance bins of 0.2 m from 2.2  
289 to 4.8 m. There are at least 100 spectra in each bin (448 on average) so that the average result for  
290 each bin statistically minimizes the influence of other parameters related to laser focus or coupling  
291 with dust. Because the laser energy on target used in the laboratory is slightly different than that  
292 used on Mars, this parameter has been tested as well. On Mars, a subset of targets at short distances  
293 have been acquired using a lower laser energy. The first shots on dust for these targets are used to  
294 evaluate the effect of laser energy. The hydrogen signal from the first shots was averaged for a  
295 specific distance bin between 2.2 and 2.4 m for a total of 476 spectra at 60 A (~10 mJ on target)  
296 and 673 spectra at 95 A (~14 mJ). Figure 3 represents the first shot hydrogen LIBS data separated  
297 into the two different laser energies and with varying distance.

298 The quality of the focus (which influences both laser irradiance and light collection) could  
299 be an important source of uncertainty on the standoff LIBS measurements, and therefore influence  
300 the hydrogen signal. The effect of laser focus was tested in the laboratory by sampling a  
301 homogeneous bassanite pellet at different points using different focuses. The focus is achieved by  
302 varying the position of the telescope's secondary mirror using a stepper motor. [22] indicates that  
303 the irradiance decreases by 50% at ~ +/-20 motor steps from the best focus position. In the  
304 laboratory experiment dedicated to this study, the position was varied by +/- 34 motor steps around  
305 the best focus position.

306 Variations in ambient pressure occur on Mars over a day and seasonally. Also, both  
307 pressure and density are known to affect the LIBS signal [33] and because of temperature, density  
308 is about 1.7 to 1.2 times greater on Mars than in the laboratory for the same pressure. Pressure was  
309 therefore varied from 7 to 17 mbar to cover the density variations encountered at Gale crater.

310 An additional experiment was conducted to test the effect of water vapor on the LIBS  
311 hydrogen observed, which could come from the breakdown of atmospheric water molecules.  
312 Indeed, the LIBS signal measured on Mars might be affected by the presence of water vapor found  
313 in the atmosphere (although only at a 10-80 ppm level [Savijärvi *et al.*, 2016a]), but more  
314 importantly, sample degassing can occur in the laboratory chamber under vacuum or at low  
315 pressures. It is therefore necessary to test the effect of the partial pressure of water vapor on the  
316 hydrogen signal to evaluate the influence of an atmospheric contribution. A water injection system  
317 was added to the chamber in order to control the addition of water vapor (fig. 1). An aluminum  
318 plate was used for the tests because its specific surface area is expected to be low and therefore  
319 limit contribution from adsorbed water. The tests were done for dry atmospheric conditions (with  
320 ~6.3 mbar of CO<sub>2</sub>) after long term exposition to primary vacuum, and then with partial pressures  
321 of water vapor ranging from 0.002 mbar to 2.95 mbar.

322 The remaining parameters affecting the hydrogen signal are target-related and evaluated  
323 by testing various sample chemistries and aspects relevant to targets analyzed on Mars. For each  
324 hydrogen signal normalization type, the standard deviation indicates how it is affected by the  
325 corresponding parameter variations (table 2).

326

327 *Instrument response function correction*

328 To compare the normalized hydrogen signal obtained in the laboratory with the data  
329 acquired on Mars, the difference in instrument response must be accounted for. Because the signal  
330 is normalized, only the relative instrument response function (IRF) is necessary to compare the  
331 normalized signals, i.e., the IRF ratio between the hydrogen signal spectral region at ~656 nm and  
332 the spectral area used for normalization. The instrument transmission ratio of the hydrogen region  
333 to the oxygen peak region at ~778 nm and to the carbon peak region at ~248 nm are significantly  
334 different between the laboratory replica and the flight instrument. It is mostly due to the use of  
335 additional optics in the laboratory and to different transmission functions of the BU EM and MU  
336 EQM compared to the flight model. The IRF has been measured on the flight model and spares  
337 prior to flight, but no end-to-end IRF was measured for the full setup in the laboratory. Therefore,  
338 normalization to total spectrum cannot be fully corrected for IRF, which prevents direct  
339 comparison to Mars using that particular norm. In the VNIR range, the IRF has been evaluated,  
340 accounting for additional optics transmission, and used to compute relative IRF between 656 nm  
341 and 778 nm. Another technique was used to estimate the relative IRF between the UV at 248 nm  
342 and the VNIR range. Figure 4 shows carbon at 248 nm and oxygen peak area at 778 nm obtained  
343 on pure or almost pure calcium sulfates both in the laboratory and on Mars (data listed in [41]).  
344 Although the signal varies by a factor of 5 to 10 for both instruments due to varying conditions (on  
345 Mars, mostly distance-to-target, laser focus quality, and laser-target coupling varied; in the  
346 laboratory, data was taken at set distance with varying laser focus and ambient pressure; see table  
347 2), the two emission peaks area strongly correlate independently of the laser parameters and  
348 pressures used. Therefore, the change in regression slope between the two setups is attributable to  
349 the difference in relative IRF and is used to estimate the correction between 248 nm and 778 nm,  
350 and then the relative IRF between 778 nm and 656 nm is applied to be comparable to the hydrogen  
351 at 656 nm.

352

### 353 III. Results

354 The results obtained when varying each parameter separately (laser energy, focus,  
355 distance and pressure) are summarized in table 2 as point-to-point standard deviation. As an overall  
356 outcome, the tested normalizations generally reduce variations of the hydrogen signal. Table 2  
357 shows that normalization to total spectrum, VNIR spectrum, neutral carbon at 248 nm, and oxygen  
358 lines, seem to produce more robust results than normalization to continuum or carbon at 658 nm.  
359 While the table summarizes data as standard deviation, we discuss here the variations with the  
360 parameters through minimum to maximum or signal increase vs. decrease. Using the first shots on  
361 dust and varying the distance from 2.2 to 4 m, the hydrogen signal decreases by 75% but only  
362 changes within 2.2%, 8% and 11% when normalized to oxygen, neutral carbon at 248 nm, and  
363 continuum, respectively (fig. 3). The effect of laser energy is also reduced by the different  
364 normalizations. Whereas the hydrogen signal decreases by 30% when the energy changes from  
365 ~14 mJ to ~10 mJ, it only changes within 1% and 4% of the average when normalized to neutral  
366 carbon and oxygen, respectively. However, normalization by the carbon ion peak at 658 nm does  
367 not produce the same result. Indeed, with the energy change from ~14 mJ to ~10 mJ, the intensity  
368 of this peak decreases by ~46%, while hydrogen only decreases by 30%, therefore the signal  
369 normalized to this peak increases for decreasing laser energy. The hydrogen signal normalized to  
370 carbon at 658 nm also increases with distance (fig. 3D). This suggests that the carbon peak at 658  
371 nm is biased differently with laser irradiance than the other proxies. This behavior may be  
372 explained by the ionic nature of the doublet emission peak, whereas the carbon at ~248 nm and  
373 oxygen triplet at ~778 nm are neutral atomic emission peaks. The results in varying the laser focus  
374 show that the signal decreases by ~50% between best focus and out-of-focus limits. Normalization  
375 reduces these variations, significantly suppressing correlation with focus position (fig. 5).

376           Regarding the influence of pressure, the hydrogen signal area increases by 65% within the  
377 pressure range, but only increases by ~12% when normalized to carbon (248 nm) or oxygen (778  
378 nm). However, normalization by the continuum does not help compensate for pressure because  
379 unlike hydrogen, the continuum intensity only increases by 9% over this low pressure range (fig  
380 6), resulting in a hydrogen signal increase of ~52% when normalized to continuum. This result  
381 shows that the atomic lines are more dependent on atmospheric pressure than the continuum  
382 emission, and could be used to correct part of this effect.

383           The result of the experiment with water vapor injection is shown in figure 7. The linear  
384 regression leads to a detection threshold of ~ 0.1 mbar. On Mars at Gale crater, the partial pressure  
385 of water vapor remains below 0.0014 mbar [50], which is well below the estimated threshold.  
386 Additionally, there is no hydrogen signal observed on the hydrogen-free calibration targets (fig. 2)  
387 [34]. This confirms that the atmospheric water vapor contribution is negligible on Mars. However,  
388 degassing in the laboratory test chamber could easily generate 0.1 mbar water vapor during tests.  
389 Therefore, pressure was carefully monitored during calibration tests.

390

### 391 *Laboratory calibration*

392           The calibration curve obtained from the series of homogenous samples analyzed in the  
393 laboratory at ~1.6 m with varying types and water content is shown on figure 8. For each sample  
394 the LIBS data is the average of several points, taking for each point the mean spectrum of 30 shots  
395 with the first 5 shots removed. Figure 8-A shows the hydrogen peak area using no normalization.  
396 It may thus highlight the scatter resulting from varying laser coupling efficiencies among targets.  
397 The scatter could be also attributed to chemical matrix effects, reflecting the fact that a specific  
398 target chemistry affects the plasma emission, leading to different hydrogen emission intensities for  
399 similar hydrogen mass fraction. The scatter observed on the data from opals also highlights  
400 physical matrix effects. Indeed, the opals tested have the same chemical composition ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ),  
401 so part of the scatter observed in the non-normalized hydrogen calibration data is probably due to  
402 different optical properties related to the samples. The fragments have been analyzed with different  
403 surface textures: sawed, polished, fresh fracture surface and also turned into fine-grained pellets.  
404 Figure 8-B to G show the calibration normalized using the different proxies for coupling. Most of  
405 these normalization techniques seem to reduce the data scatter, compared to using no norm. While  
406 the continuum normalization appears less robust to physical matrix effects as seen on the result for  
407 opals, and the normalization to total emission less robust to chemical matrix effects, normalization  
408 to neutral carbon peak or oxygen peak compensates best for both effects. The figures show a good  
409 linearity and highlight that the linearity is valid for a large range of sample physical and chemical  
410 matrices.

411           The uncertainty on water prediction associated with each linear calibration model can be  
412 estimated using the root mean square error (RMSE) of the linear regression. Accounting for all  
413 samples, the RMSE correspond to a precision of  $\pm 1.2$  wt.% and  $\pm 1.7$  wt.% water content when  
414 using the neutral carbon and oxygen norm, respectively. It is noteworthy that this precision can be  
415 improved by limiting the calibration to specific sample types or to lower water content. The  
416 detection threshold of the measurement is difficult to evaluate due to the residual hydrogen peak  
417 still observed in the laboratory on presumably anhydrous samples (anhydrite and silicon wafer).  
418 The presence of the relatively intense nearby carbon peak at 658 nm implies difficulties in fitting  
419 low hydrogen signals. However, tests performed under vacuum show that a hydrogen signal is  
420 observed which confirms the presence of hydrogen in the target even at the lowest abundances.  
421 Figure 9 illustrates the hydrogen signal from the basalt glass containing 0.18 wt.% (as measured  
422 using the FLASH 2000 analyzer) along with the other nominally anhydrous samples. The signal  
423 observed is even lower in the latter, which suggests that the detection threshold should be on the

424 order of 0.18 wt.% H<sub>2</sub>O or lower. When using the calibration on Mars data normalized to carbon  
425 at 248 nm or oxygen at 778 nm, the difference in IRF and its associated uncertainty must also be  
426 taken into account. The corresponding uncertainty on the true value is given as a percentage of the  
427 predicted value, ~30% for normalization to oxygen at 778 nm and ~33% for carbon at 248 nm.

428

### 429 *Effects of the sample surface*

430 Variations of the signal within shot-to-shot profiles have been observed in the laboratory.  
431 Since the samples have been selected for their homogeneity, shot profile variation is a metrological  
432 issue related to the LIBS technique and needs to be addressed. Within each shot series, the  
433 hydrogen signal intensity observed in the first shot is usually higher than the average. This effect  
434 related to the sample surface has been reported in the literature [37] and mostly attributed to the  
435 presence of an ubiquitous surface layer of water molecules and hydroxyls. This contribution can  
436 be removed using a laser cleaning technique, where a series of laser shots are performed, slightly  
437 out of focus to increase the ablated spot size. Due to uncertainty of focusing using ChemCam on  
438 Mars, no precise offset position can be achieved to enhance laser cleaning at remote distances but  
439 one can simply remove the 5 first shots. To test such a surface effect, measurements were  
440 performed in the laboratory on a basalt standard containing 0.18 wt.% of bulk H<sub>2</sub>O with and  
441 without performing laser cleaning. The sample was stored under vacuum for 20 hours, then  
442 observed with LIBS under 8.8 mbar of martian gas simulant. A first series of 4 points, 30 shots  
443 each, was performed on the exposed sample surface. Then a ~1 x 1 mm area was cleaned by  
444 sweeping 120 laser pulses across it. Then a single point measurement with 150 shots was  
445 performed at the center of the area. The pit size, ~300 μm, was fully within the cleaned surface  
446 area. Figure 10 shows the result before and after the laser cleaning was applied. The hydrogen  
447 signal of the first shot after laser cleaning is lower than the first shots before, but still higher than  
448 the average. This suggests the method could not fully remove the surface hydrogen signal but was  
449 efficient at reducing it. It is likely that trace amounts of water vapor re-adsorbed on the surface  
450 after the cleaning and before the 150-shot analysis. More importantly, the result on the average  
451 hydrogen signal with 5 first shots removed was not affected. This confirms that using the five first  
452 shots for cleaning, as used for the calibration data and for processing of ChemCam LIBS data in  
453 general, is an efficient technique for removing most of the effects related to surficial, weakly-  
454 bounded water.

455

### 456 *Shot profile variations*

457 For specific samples, the LIBS signal varies gradually with shot number. In particular, for  
458 sulfate pellets and opals, the hydrogen signal decreases strongly with shot number while the  
459 continuum intensity increases, as seen on figure 11. In contrast, synthetic basaltic rock standards  
460 and apatite pellets do not show significant variations. Since the samples were chosen to be  
461 homogeneous with depth, the observed variation is probably either due to a plasma effect related  
462 to the change of crater geometry, and/or also possibly due to local dehydration induced by heating  
463 from the laser pulses. To investigate the possibility of dehydration, the pits were analyzed using  
464 Raman spectroscopy. The Raman data were obtained using a Renishaw INVIA microspectrometer  
465 operating at IMPMC. Spectra were measured directly on the raw samples at constant room  
466 temperature using the 514.5 nm wavelength of a 50 mW Modulaser (green laser). The sampling  
467 spot of ~1-2 μm allowed us to analyze within and out of the pit cavities (~300 μm diameter) and  
468 was used to test homogeneity. The laser power delivered at the sample surface was set to less than  
469 5 mW to prevent irreversible thermal damage.

470 The gypsum pellet ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) showed no changes of the Raman signal in the range  
471  $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  where occur (i) the internal vibration modes of the  $\text{SO}_4$  tetrahedra and (ii) the crystal  
472 lattice modes, between the LIBS cavity and the unaltered sample surface. This suggests that the  
473 laser shot did not affect the structural state of gypsum. In the range  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  where occurs  
474 the stretching vibration modes of O-H in water, a subtle difference in the relative peak intensities  
475 is observed only locally in the LIBS cavity compared to the unaltered sample surface. This suggests  
476 that dehydration, if any, was only very light and local in the LIBS cavity. On the bassanite pellet,  
477 the signature in the LIBS pit shows greater fluorescence hindering the Raman signal, maybe due  
478 to local structural disruption or amorphization. Opal samples have been tested as well but only  
479 display strong fluorescence hindering the Raman signal with no specific change inside the pits.  
480 Overall the fluorescence mostly hindered the Raman peak signal, so the results were inconclusive,  
481 except on gypsum for which the LIBS hydrogen signal decreases with shot number whereas no  
482 evidence for dehydration was found using Raman spectroscopy. Therefore, some of these  
483 variations could be attributed to a LIBS plasma effect. The empirical approach of finding a proxy  
484 to limit the variability and possible decrease of the hydrogen signal with depth in homogeneous  
485 samples was also applied.

486 Table 2 shows the standard deviation of the hydrogen signal for several profiles measured  
487 in the laboratory and for different normalizations. Normalization to carbon and oxygen tend to  
488 reduce the shot-to-shot variability. In contrast, normalization to the continuum emission increases  
489 the signal variation over the depth profile. Figure 11 highlights the fact that the continuum emission  
490 increases with shot number. This behavior was already documented in LIBS and was proven to  
491 correlate with the volume of the pit cavity [51]. This increase with pit depth may be attributed to  
492 plasma confinement within the cavity. The decrease of the hydrogen signal with depth has been  
493 documented as well [37] but the phenomena producing this effect have not been clearly identified  
494 yet. The normalization to carbon or oxygen is found to limit the variations but still exhibit a  
495 decrease for some samples as shown in figure 11. The opal samples have shown different behaviors  
496 with regard to shot profile variations. Depth profile experiments have been performed and they  
497 show that the hydrogen signal does not tend towards zero but stabilizes with increasing shot  
498 number. Figure 12 shows how the calibration curves could depend on the number of shots chosen.  
499 To summarize, the behavior observed on shot-to-shot profiles is sample-dependent despite the use  
500 of normalizations. A 30 shot protocol was chosen for this study because it is the protocol chosen  
501 for most ChemCam observations performed on Mars. The shot profile variability shall be  
502 investigated further in a separate study.

503

#### 504 IV. Discussion

505 The results obtained from the tests presented here highlight the metrological issues  
506 associated with the quantitative measure of hydrogen using the LIBS by ChemCam, and help  
507 estimate the value of each normalization. In the following discussion, we provide updated results  
508 on the data used for the study on calcium sulfates [41] and discuss the consistency of the result  
509 provided by all normalizations. Finally, the calibration results are compared to independent  
510 measurements of the water content by other instruments onboard Curiosity.

511

#### 512 *Evaluation of the different types of normalization*

513 The differences implied by the choice of normalization can be summarized based on the  
514 experimental results described above. Overall, the calibration curve obtained under well-  
515 constrained conditions in the laboratory is found to increase monotonously, with a clearly reduced  
516 amount of scatter when using normalization to oxygen and neutral carbon emission lines.

517 Normalization to continuum, however, does not correct for atmospheric pressure effect and  
518 amplifies variations within shot-to-shot profiles (table 2). The ionic carbon line is found to be less  
519 reliable to correct variations related to laser irradiance. The normalization to total intensity or  
520 VNIR spectrum intensity is not optimal and not well suited for application to Mars hydrogen data  
521 because the difference in IRF is not fully characterized yet for the particular setup used here. This  
522 norm is also intrinsically dependent on the number and intensity of peaks within the spectrometer  
523 ranges, which may vary among different sample chemical matrices. It may explain part of the  
524 scatter obtained in the calibration trend using this type of normalization. Of the emission lines  
525 investigated for this work, neutral carbon at 247 nm or the neutral oxygen triplet at 778 nm are the  
526 two best options for normalization. Although this aspect was not investigated here, the oxygen  
527 peak partly originates from sample oxides and could be biased by the sample bulk oxygen content.  
528 However, the variation of the oxygen content is small in most martian targets. On the other hand,  
529 the carbon peak at 248 nm may be difficult to fit accurately in the case of targets with high-iron  
530 content because of interferences with iron peaks, as illustrated in the examples on figure 2. Also,  
531 while most martian rocks are expected to be mostly carbon-free, this normalization could be biased  
532 when targeting carbonates or organic materials, if these were to be encountered.

533

#### 534 *Robustness of the result on calcium sulfates at Gale crater*

535 Using data obtained on almost pure calcium sulfate veins on Mars and the same laboratory  
536 calibration method, we were able to show that most veins at Gale crater have a homogenous  
537 hydration signature consistent with that of bassanite [41]. The calibration of the water content  
538 made for that study used a normalization of the hydrogen signal to the neutral carbon peak (C I at  
539 247.9 nm) and is very consistent with the calibration obtained here with an extended and more  
540 diverse set of samples. To test the robustness of the method, the same calibration of the martian  
541 data was performed using the different available norms. Figure 13 represents the reference signal  
542 obtained in the laboratory for gypsum (theoretical water content of 20.1 wt.%), bassanite (typical  
543 water content of 6.2 wt.%) and anhydrite compared to martian data. Correction for differences in  
544 IRF was applied for normalization to carbon and oxygen peaks. Using normalization to oxygen,  
545 carbon at 248 nm and at 658 nm, or total and VNIR spectrum intensity, the result is unambiguously  
546 consistent with the hydration level characteristic of bassanite. The normalization to the continuum  
547 produces a different result: it increases the scatter in the signal measured on martian veins, rising  
548 above the laboratory reference for bassanite and reaching that of gypsum. This behavior is specific  
549 to the continuum, whose intensity increases with shot number, as discussed above and illustrated  
550 in figure 11. The shot-to-shot profiles measured on calcium sulfate veins on Mars were averaged  
551 and are shown in figure 14. They are compared with shot-to-shot profiles obtained using laboratory  
552 pellets. In both cases, the continuum is seen to increase, although the increase is stronger in the  
553 laboratory (40% between shots 5-10 and 25-30) than on Mars (~9%). When normalized to the  
554 carbon peak at ~248 nm, the signal profile is more steady and consistent with bassanite (fig. 14-  
555 B). This result is consistent with XRD analyses of samples including veinlets which revealed the  
556 presence of bassanite but not gypsum [7], as discussed in a separate study [41].

557

#### 558 *Comparison to other instruments*

559 Additionally, water abundances measured by other instruments onboard Curiosity can be  
560 compared with corresponding calibrated ChemCam data. In particular, mudstones at Gale crater  
561 have been sampled by the rover drill at several locations along the traverse. As mentioned  
562 previously, the ChemCam instrument sampled several points onto the drill hole wall at each site.  
563 The ChemCam data were checked for homogeneity and then averaged over all points on the drill  
564 hole wall. Figure 15-A shows a good agreement between the bulk water content of the drill samples

565 measured by the SAM instrument using EGA [16] and the average water content derived from the  
566 ChemCam hydrogen signal normalized to oxygen using the calibration work presented here (fig.  
567 8). Moreover, the Dynamic Albedo of Neutron (DAN) instrument measures the abundance of  
568 water in the shallow subsurface by the neutron-absorbing signature of hydrogen [21]. The  
569 instrument has been used near the drilling sites, and the homogeneity of the sedimentary rocks  
570 sampled suggests the possibility to cross-compare the different instruments at these locations.  
571 However, heterogeneity with depth could be a source of uncertainty when comparing the result of  
572 a ~6 cm drill sample with integrations depth over tens of centimeters for the DAN active  
573 observations. Despite these limitations, Figure 15-B shows a good agreement of the water  
574 equivalent hydrogen measured by DAN and ChemCam.

575

## 576 V. Conclusion

577 This study highlights new results with regard to the quantification of hydrogen using the  
578 LIBS technique in general, and applicable to the ChemCam instrument data in particular. Several  
579 parameters affecting the standoff LIBS signal have been tested. The emission peaks related to  
580 atmospheric breakdown of CO<sub>2</sub> are shown to be good proxies to compensate for the signal  
581 variations over a large range of experimental conditions, enabling the use of most of the data  
582 acquired on Mars. A series of samples covering distinct chemical matrices and varying water  
583 contents were analyzed. The hydrogen signal, normalized using different proxies, increases  
584 linearly with water content up to ~50 wt.% for a large range of sample types. Normalization to  
585 neutral carbon or oxygen peaks both minimize the calibration curve statistical error but represent  
586 different tradeoffs depending on the context of use. The oxygen peak intensity is stronger than  
587 carbon and free of interference with other elemental lines, however part of the peak signal is related  
588 to the ubiquitous presence of oxygen in the samples encountered at Gale crater. Although not fully  
589 tested in this study, the varying amount of oxygen in the samples could be a source of uncertainty  
590 when using this norm for calibration. By contrast, the carbon peak emission originates almost  
591 entirely from the atmosphere due to the absence or negligible amounts of carbon compounds in  
592 the martian regolith; however, nearby iron peaks interfere with the signal for high iron targets. In  
593 the case of calcium sulfate veins, we have shown that the detection of bassanite is robust to all the  
594 normalizations used, except with the continuum, which yields a larger dispersion of the water  
595 content. Variations within shot-to-shot profiles have been observed on Mars and in the laboratory.  
596 According to the Raman spectroscopy analysis performed at the laboratory, this could not be  
597 attributed to sample dehydration at least for gypsum and remains to be explained.

598 The Curiosity rover traverse at Gale crater includes various geological units with hydrated  
599 phases identified from orbit, including sulfates and clay minerals [52]. Based on the calibration  
600 results, the ChemCam instrument can be used to place constraints on the level of hydration for a  
601 large range of materials. Targets of specific interest with respect to hydration include igneous  
602 rocks, where the question of the water content of the magmas has major implications for crustal  
603 evolution [19]. The surface expression is expected to be in the form of apatites [53] or amphiboles,  
604 the presence of the latter still being speculative [54]. Sedimentary bedrock targets are of interest  
605 in terms of hydration as a way to understand their phyllosilicate contents. Concretions and  
606 diagenetic crystal forms observed on the surfaces of sedimentary rocks are also of interest, to  
607 understand their mineral structure and provenance [55,56]. A final example is high-silica bedrock  
608 and high-silica alteration halos [57]. Dedicated studies should help evaluate water content of these  
609 targets using the LIBS hydrogen signal for the first time on Mars, and explore the corresponding  
610 geological implications.

611

612 Acknowledgments:

613 This research was funded by Université Paul Sabatier as part of a PhD thesis, and LIBS  
614 experiments were conducted at Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP)  
615 with support from CNES. Olgeir Sigmarsson and Claire Fonquernie from Laboratoire Magmas et  
616 Volcans are thanked for providing the basalt sample WM23 and for making the hydrogen analyses  
617 with the FLASH 2000 CHNS elemental analyzer, respectively. The authors thankfully recognize  
618 the help of Ludovic Cicutto, for the preparation of apatite samples and laboratory analyses, and  
619 Fleur Ollagnier during LIBS tests with water vapor.

620

621 References:

- 622 [1] B.O. Mysen et al., The role of H<sub>2</sub>O in Martian magmatic systems, *Am. Mineral.* 83 (1998) 942–  
623 946.
- 624 [2] J.-P. Bibring et al., Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars  
625 Express Data, *Science.* 312 (2006) 400–404. doi:10.1126/science.1122659.
- 626 [3] J.F. Mustard et al., Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance  
627 Orbiter CRISM instrument, *Nature.* 454 (2008) 305–309. doi:10.1038/nature07097.
- 628 [4] J. Carter et al., Hydrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging  
629 spectrometers: Updated global view, *J. Geophys. Res. Planets.* 118 (2013) 831–858.  
630 doi:10.1029/2012JE004145.
- 631 [5] J.L. Campbell et al., Quantitative in situ determination of hydration of bright high-sulfate Martian  
632 soils, *J. Geophys. Res. Planets.* 113 (2008) E06S11. doi:10.1029/2007JE002959.
- 633 [6] S.W. Squyres et al., Detection of Silica-Rich Deposits on Mars, *Science.* 320 (2008) 1063–1067.  
634 doi:10.1126/science.1155429.
- 635 [7] D.T. Vaniman et al., Mineralogy of a Mudstone at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science.*  
636 343 (2014) 1243480. doi:10.1126/science.1243480.
- 637 [8] W.C. Feldman et al., Global distribution of near-surface hydrogen on Mars, *J. Geophys. Res.*  
638 *Planets.* 109 (2004) E09006. doi:10.1029/2003JE002160.
- 639 [9] W. v. Boynton et al., Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the low- and mid-latitude regions  
640 of Mars, *J. Geophys. Res. - Part E - Planets.* 112 (2007) (15 pp.). doi:10.1029/2007JE002887.
- 641 [10] S. Maurice et al., Mars Odyssey neutron data: 1. Data processing and models of water-equivalent-  
642 hydrogen distribution, *J. Geophys. Res. Planets.* 116 (2011) E11008. doi:10.1029/2011JE003810.
- 643 [11] D. Jouglet et al., Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 1.  
644 Analysis of the 3 μm hydration feature, *J. Geophys. Res. - Part E - Planets.* 112 (2007) (20 pp.).  
645 doi:10.1029/2006JE002846.
- 646 [12] R.E. Milliken et al., Hydration state of the Martian surface as seen by Mars Express OMEGA: 2.  
647 H<sub>2</sub>O content of the surface, *J. Geophys. Res. Planets.* 112 (2007) E08S07.  
648 doi:10.1029/2006JE002853.
- 649 [13] J. Audouard et al., Water in the Martian regolith from OMEGA/Mars Express, *J. Geophys. Res.*  
650 *Planets.* 119 (2014) 2014JE004649. doi:10.1002/2014JE004649.
- 651 [14] K. Biemann et al., Search for organic and volatile inorganic compounds in two surface samples  
652 from the Chryse Planitia region of Mars, *Science.* 194 (1976) 72–76.
- 653 [15] P.H. Smith et al., H<sub>2</sub>O at the Phoenix Landing Site, *Science.* 325 (2009) 58–61.  
654 doi:10.1126/science.1172339.
- 655 [16] D.W. Ming et al., Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay,  
656 Gale Crater, Mars, *Science.* 343 (2014) 1245267. doi:10.1126/science.1245267.
- 657 [17] L.A. Leshin et al., Hydrogen isotope geochemistry of SNC meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta.*  
658 60 (1996) 2635–2650. doi:10.1016/0016-7037(96)00122-6.
- 659 [18] J. Filiberto, A.H. Treiman, Martian magmas contained abundant chlorine, but little water, *Geol.*  
660 *Boulder.* 37 (2009) 1087–1090. doi:10.1130/G30488A.1.
- 661 [19] F.M. McCubbin et al., Hydrous magmatism on Mars: A source of water for the surface and  
662 subsurface during the Amazonian, *Earth Planet. Sci. Lett.* 292 (2010) 132–138.  
663 doi:10.1016/j.epsl.2010.01.028.



- 664 [20] C.B. Agee et al., Unique Meteorite from Early Amazonian Mars: Water-Rich Basaltic Breccia  
665 Northwest Africa 7034, *Science*. 339 (2013) 780–785. doi:10.1126/science.1228858.
- 666 [21] I. Mitrofanov et al., Dynamic Albedo of Neutrons (DAN) Experiment Onboard NASA’s Mars  
667 Science Laboratory, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 559–582. doi:10.1007/s11214-012-9924-y.
- 668 [22] S. Maurice et al., The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover:  
669 Science Objectives and Mast Unit Description, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 95–166.  
670 doi:10.1007/s11214-012-9912-2.
- 671 [23] R.C. Wiens et al., The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover:  
672 Body Unit and Combined System Tests, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 167–227. doi:10.1007/s11214-  
673 012-9902-4.
- 674 [24] D. Blake et al., Characterization and Calibration of the CheMin Mineralogical Instrument on Mars  
675 Science Laboratory, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 341–399. doi:10.1007/s11214-012-9905-1.
- 676 [25] P.-Y. Meslin et al., Soil Diversity and Hydration as Observed by ChemCam at Gale Crater, Mars,  
677 *Science*. 341 (2013) 1238670. doi:10.1126/science.1238670.
- 678 [26] R.C. Wiens et al., ChemCam: Chemostratigraphy by the First Mars Microprobe, *Elements*. 11  
679 (2015) 33–38. doi:10.2113/gselements.11.1.33.
- 680 [27] S. Maurice et al., ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars  
681 Science Laboratory in Gale crater, Mars, *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (2016) 863–889.  
682 doi:10.1039/C5JA00417A.
- 683 [28] R.J. Léveillé et al., Chemistry of fracture-filling raised ridges in Yellowknife Bay, Gale Crater:  
684 Window into past aqueous activity and habitability on Mars, *J. Geophys. Res. Planets*. 119 (2014)  
685 2014JE004620. doi:10.1002/2014JE004620.
- 686 [29] M. Nachon et al., Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars,  
687 *J. Geophys. Res. Planets*. 119 (2014) 2013JE004588. doi:10.1002/2013JE004588.
- 688 [30] N. Mangold et al., Chemical variations in Yellowknife Bay formation sedimentary rocks analyzed  
689 by ChemCam on board the Curiosity rover on Mars, *J. Geophys. Res. Planets*. 120 (2015)  
690 2014JE004681. doi:10.1002/2014JE004681.
- 691 [31] V. Sautter et al., In situ evidence for continental crust on early Mars, *Nat. Geosci.* 8 (2015) 605–  
692 609. doi:10.1038/ngeo2474.
- 693 [32] L. Pardini et al., On the determination of plasma electron number density from Stark broadened  
694 hydrogen Balmer series lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiments, *Spectrochim.*  
695 *Acta Part B At. Spectrosc.* 88 (2013) 98–103. doi:10.1016/j.sab.2013.05.030.
- 696 [33] A.K. Knight et al., Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for  
697 application to space exploration, *Appl. Spectrosc.* (2000). doi:10.1366/0003702001949591.
- 698 [34] S. Schröder et al., Hydrogen detection with ChemCam at Gale crater, *Icarus*. 249 (2015) 43–61.  
699 doi:10.1016/j.icarus.2014.08.029.
- 700 [35] P. Sobron et al., Extraction of compositional and hydration information of sulfates from laser-  
701 induced plasma spectra recorded under Mars atmospheric conditions — Implications for ChemCam  
702 investigations on Curiosity rover, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 68 (2012) 1–16.  
703 doi:10.1016/j.sab.2012.01.002.
- 704 [36] J. Lasue et al., Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration, *J.*  
705 *Geophys. Res. Planets*. 117 (2012) E01002. doi:10.1029/2011JE003898.
- 706 [37] K.H. Kurniawan et al., Review of Laser-Induced Plasma, Its Mechanism, and Application to  
707 Quantitative Analysis of Hydrogen and Deuterium, *Appl. Spectrosc. Rev.* 49 (2014) 323–434.  
708 doi:10.1080/05704928.2013.825267.
- 709 [38] O. Sigmarsson, S.A. Halldorsson, Delimiting Baroarbunga and Askja volcanic systems with Sr- and  
710 Nd-isotope ratios, *Jokull*. 65 (2015) 17–28.
- 711 [39] D. Laporte et al., A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low  
712 degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite, *Contrib. Mineral. Petrol.*  
713 146 (2003) 463–484. doi:10.1007/s00410-003-0509-3.
- 714 [40] B. Chauviré et al., Near Infrared signature of opal and chalcedony as a proxy for their condition of  
715 formation, *Am. Mineral.* (submitted).
- 716 [41] W. Rapin et al., Hydration state of calcium sulfates in Gale crater, Mars: identification of bassanite  
717 veins, *EPSL.* (submitted).

- 718 [42] D.T. Vaniman et al., Calcium Sulfate Hydration, Stability and Transformation on Mars, in: 2008: p.  
719 1816.
- 720 [43] R.C. Wiens et al., Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced  
721 breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover, *Spectrochim. Acta Part*  
722 *B At. Spectrosc.* 82 (2013) 1–27. doi:10.1016/j.sab.2013.02.003.
- 723 [44] C. Fabre et al., Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover  
724 and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument, *Spectrochim. Acta*  
725 *Part B At. Spectrosc.* 66 (2011) 280–289. doi:10.1016/j.sab.2011.03.012.
- 726 [45] D. Vaniman et al., Ceramic ChemCam Calibration Targets on Mars Science Laboratory, *Space Sci.*  
727 *Rev.* 170 (2012) 229–255. doi:10.1007/s11214-012-9886-0.
- 728 [46] C. Fabre et al., Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover  
729 and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument, *Spectrochim. Acta*  
730 *Part B At. Spectrosc.* 66 (2011) 280–289. doi:10.1016/j.sab.2011.03.012.
- 731 [47] J. Lasue et al., ChemCam Analysis of Martian Fine Dust, in: 2014: p. 1224.  
732 <http://adsabs.harvard.edu/abs/2014LPI...45.1224L> (accessed November 27, 2015).
- 733 [48] N. Melikechi et al., Correcting for variable laser-target distances of laser-induced breakdown  
734 spectroscopy measurements with ChemCam using emission lines of Martian dust spectra,  
735 *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 96 (2014) 51–60. doi:10.1016/j.sab.2014.04.004.
- 736 [49] A. Mezzacappa et al., Application of distance correction to ChemCam laser-induced breakdown  
737 spectroscopy measurements, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 120 (2016) 19–29.  
738 doi:10.1016/j.sab.2016.03.009.
- 739 [50] H. Savijärvi et al., The diurnal water cycle at Curiosity: Role of exchange with the regolith, *Icarus.*  
740 265 (2016) 63–69. doi:10.1016/j.icarus.2015.10.008.
- 741 [51] D. Devismes et al., Developing a Relationship Between LIBS Ablation and Pit Volume for In Situ  
742 Dating of Geologic Samples, in: 2015: p. 1406. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2015LPI...46.1406D>  
743 (accessed May 10, 2016).
- 744 [52] R.E. Milliken et al., Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater,  
745 *Geophys. Res. Lett.* 37 (2010) @CitationL04201-@CitationL04201. doi:10.1029/2009GL041870.
- 746 [53] O. Forni et al., First detection of fluorine on Mars: Implications for Gale Crater’s geochemistry,  
747 *Geophys. Res. Lett.* 42 (2015) 2014GL062742. doi:10.1002/2014GL062742.
- 748 [54] A. Cousin et al., Classification of Igneous Rocks analyzed by ChemCam at Gale Crater, Mars,  
749 *Icarus.* (submitted).
- 750 [55] L.C. Kah, M.S. Team, Images from Curiosity: A New Look at Mars, *Elements.* 11 (2015) 27–32.  
751 doi:10.2113/gselements.11.1.27.
- 752 [56] M. Nachon et al., Chemistry of diagenetic features analyzed by ChemCam at Pahrump Hills, Gale  
753 crater, Mars, *Icarus.* (submitted).
- 754 [57] J. Frydenvang et al., Discovery of Silica-Rich Lacustrine and Eolian Sedimentary Rocks in Gale  
755 Crater, Mars, in: 2016: p. 2349. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2016LPI...47.2349F> (accessed May  
756 24, 2016).
- 757 [58] A. Cousin et al., Igneous Rock Classification at Gale (Sols 13-800), in: 2015: p. 2452.  
758 <http://adsabs.harvard.edu/abs/2015LPI...46.2452C> (accessed November 27, 2015).
- 759 [59] O. Forni et al., First detection of fluorine on Mars: Implications for Gale Crater’s geochemistry,  
760 *Geophys. Res. Lett.* 42 (2015) 2014GL062742. doi:10.1002/2014GL062742.
- 761 [60] M. Nachon et al., Dagenetic Features Analyzed by ChemCam/Curiosity at Pahrump Hills, Gale  
762 Crater, Mars, in: 2015: p. 1524. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2015LPI...46.1524N> (accessed  
763 November 27, 2015).
- 764 [61] D.W. Ming et al., Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay,  
765 Gale Crater, Mars, *Science.* 343 (2014) 1245267. doi:10.1126/science.1245267.
- 766 [62] M.L. Litvak et al., Hydrogen and chlorine abundances in the Kimberley formation of Gale crater  
767 measured by the DAN instrument on board the Mars Science Laboratory Curiosity rover, *J.*  
768 *Geophys. Res. Planets.* 121 (2016) 2015JE004960. doi:10.1002/2015JE004960.
- 769 [63] M.L. Litvak et al., Local variations of bulk hydrogen and chlorine-equivalent neutron absorption  
770 content measured at the contact between the Sheepbed and Gillespie Lake units in Yellowknife Bay,  
771 Gale Crater, using the DAN instrument onboard Curiosity, *J. Geophys. Res. Planets.* 119 (2014)  
772 2013JE004556. doi:10.1002/2013JE004556.

Samples	#	Type	Water content (wt. %)	Analysis	Reference materials at Gale crater
Basalt standards	10	Fragments	0.18 – 2.2	CHNS flash analyzer, FTIR	Igneous basaltic rocks [58]
Fluorhydroxyapatite and basalt mixtures	6	Pellets	0 – 0.84	Stoichiometry	Detection of apatites [59]
Hydroxyapatites and basalt mixtures	4	Pellets	0.85 – 1.69	Stoichiometry	
Opal fragments	12	Fragments	1.7 – 9.2	LOI, TGA	High-silica sediments [57]
Opal and basalt mixtures	5	Pellets	0 – 7.5	LOI, TGA, Stoichiometry	
Calcium sulfates	3	Pellets	0 – 20.9	TGA, Raman	Calcium sulfate veins [29]
Gypsum and basalt mixtures	5	Pellets	13.1 – 20.9	TGA	
Magnesium sulfates	2	Pellets	47.3-51.2	LOI	Magnesium sulfate concretions [60]

774 Table 1: Summary of all sample types used for the calibration and types of analysis performed (FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy, LOI: loss on ignition, TGA: Thermogravimetric Analysis).

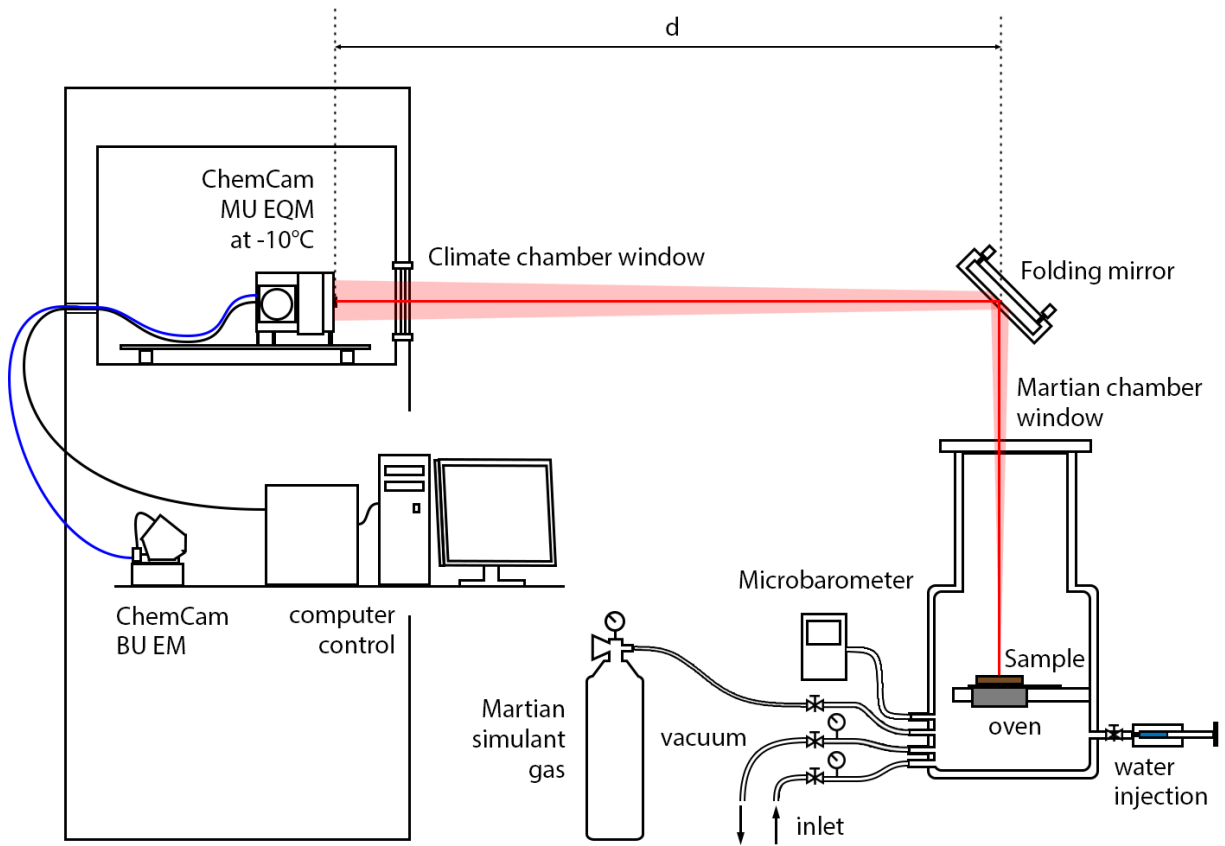
775

776

777

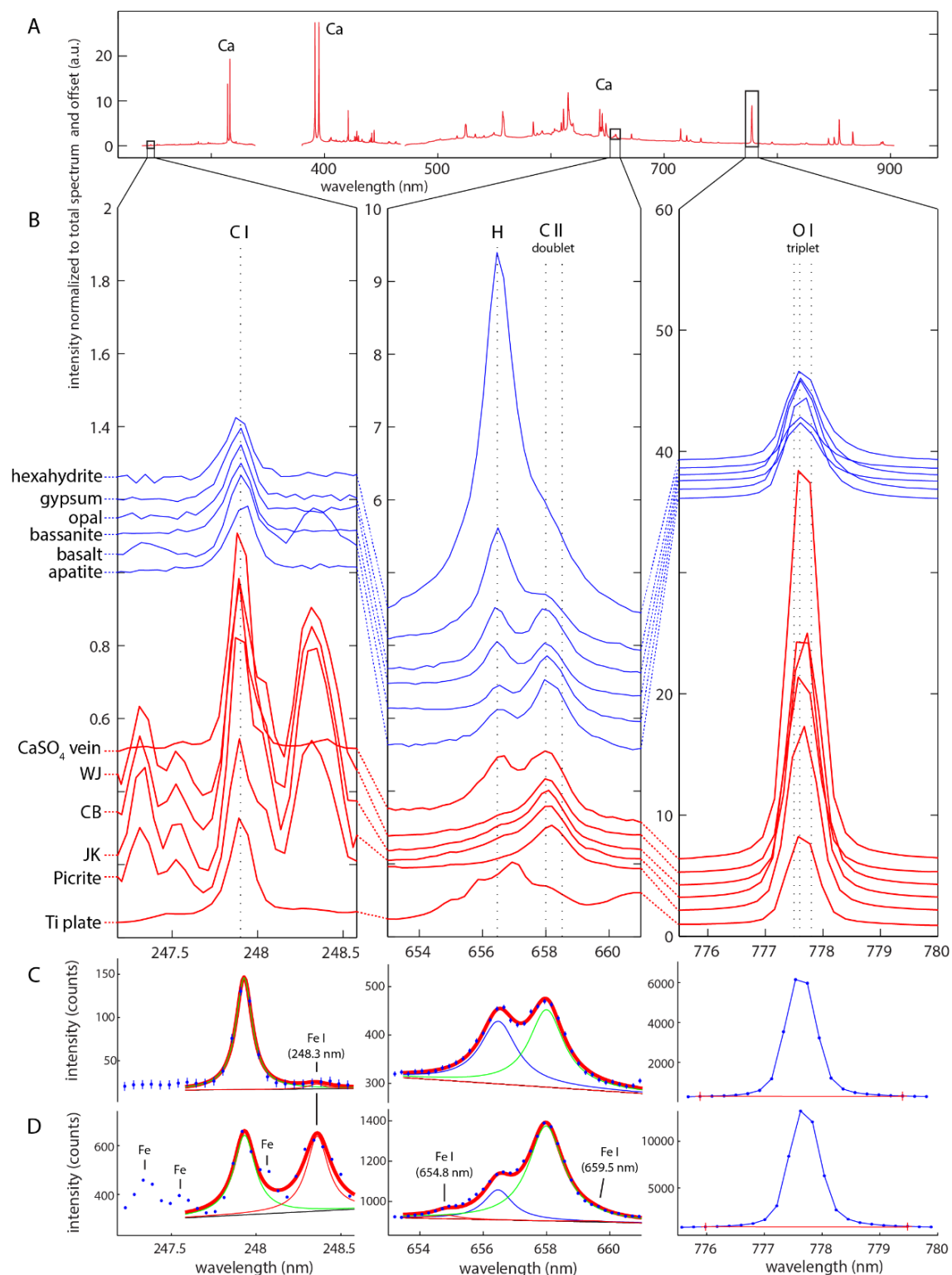
Parameter	Sample type	Range	H area		H normalized				
			total	VNIR	cont	C658	C248	O778	
Pressure	Bassanite pellet	7 - 17 mbar	22%	10%	10%	19%	9%	6%	6%
Distance	Mars dust (first shots)	2.2 - 4 m	48%	5%	6%	5%	25%	4%	1.7%
Laser energy	Mars dust (first shots)	95 - 60 A	24%	1.6%	1.0%	4%	19%	0.5%	3%
Focus	Bassanite pellet	± 34 steps	22%	15%	16%	13%	18%	13%	13%
shot-to-shot profile variations (water content > 2 wt.%)	Bassanite pellet	100 shots	21%	25%	28%	34%	22%	17%	16%
	Gypsum pellet	30 shots	23%	25%	27%	37%	8%	14%	16%
	Hexahydrate pellet	30 shots	13%	13%	15%	23%	3%	17%	5%
	Opal 1040 pellet	30 shots	7%	9%	10%	14%	9%	9%	6%
	Opal 1040 fragment	30 shots	30%	33%	37%	48%	24%	29%	26%
(water content < 2 wt.%)	Opal 1543a fragment	900 shots	42%	48%	57%	73%	42%	41%	37%
	Opal 1039 fragment	150 shots	22%	22%	26%	33%	16%	20%	18%
	Basalt standard	50 shots	11%	16%	15%	13%	13%	13%	11%
(water content < 2 wt.%)	Apatite pellet	50 shots	7%	7%	8%	9%	6%	8%	7%
	Basalt pellet	50 shots	21%	22%	23%	27%	21%	22%	22%

778 Table 2: Summary of the variations of the hydrogen signal observed when varying the experimental  
779 parameters in a given range in the laboratory, expect for distance and laser energy which are tested using  
780 Mars data on dust. The amplitude of the variations is characterized by the relative standard deviation of the  
781 signal around the mean, for the hydrogen peak area (H area) and for each normalization type (total: total  
782 spectrum, VNIR: VNIR spectrum, cont: continuum, C 658: carbon doublet peak area at ~658 nm, C 248  
783 carbon peak at 247.9 nm and O 778: oxygen peak triplet at ~778 nm). Color coding indicates higher (dark  
784 red) or lower (slight to no color) standard deviations for each row. For shot-to-shot profiles, shot-to-shot  
785 standard deviation is represented; for other parameters, point-to-point standard deviation.

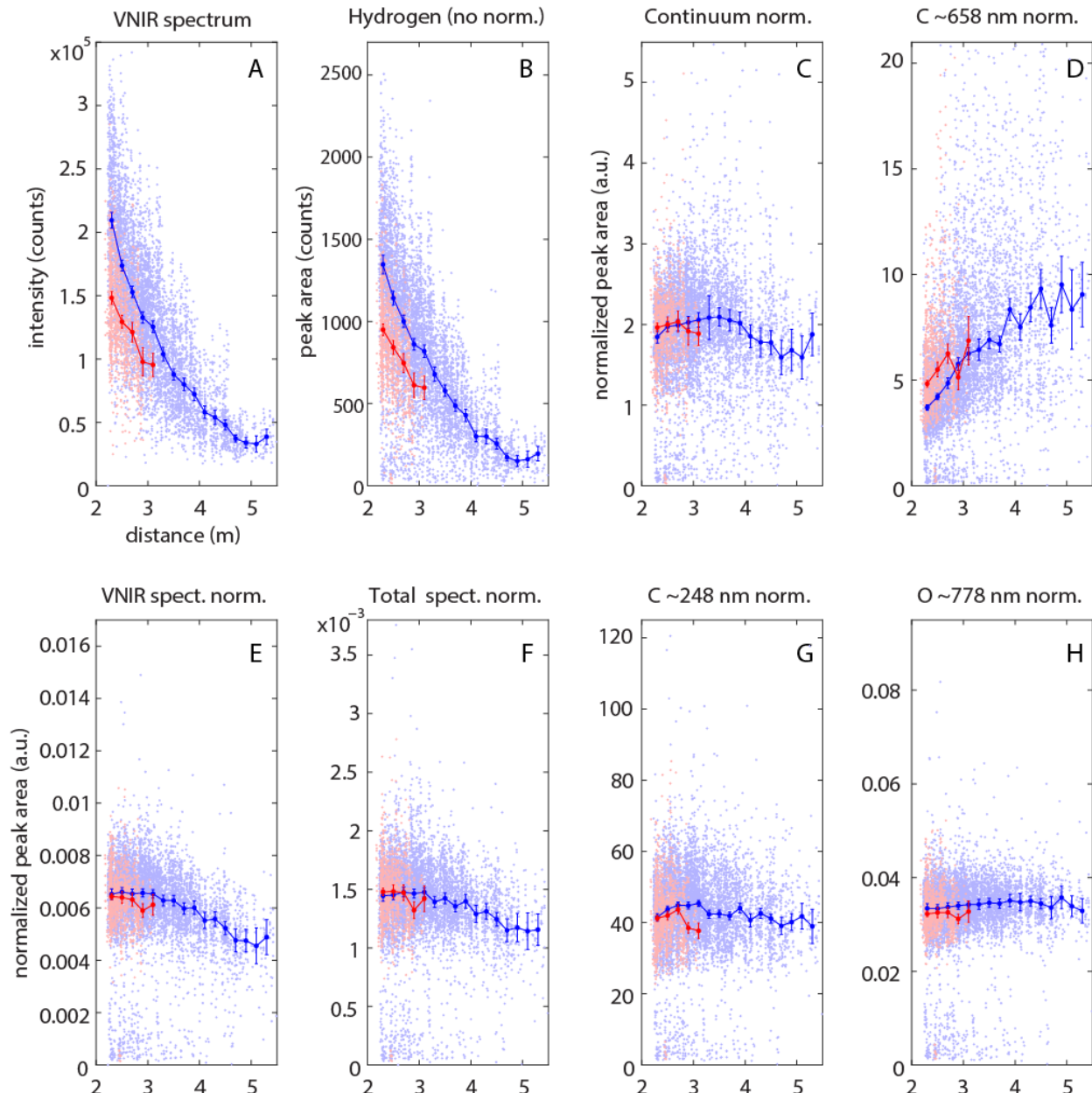


786  
787

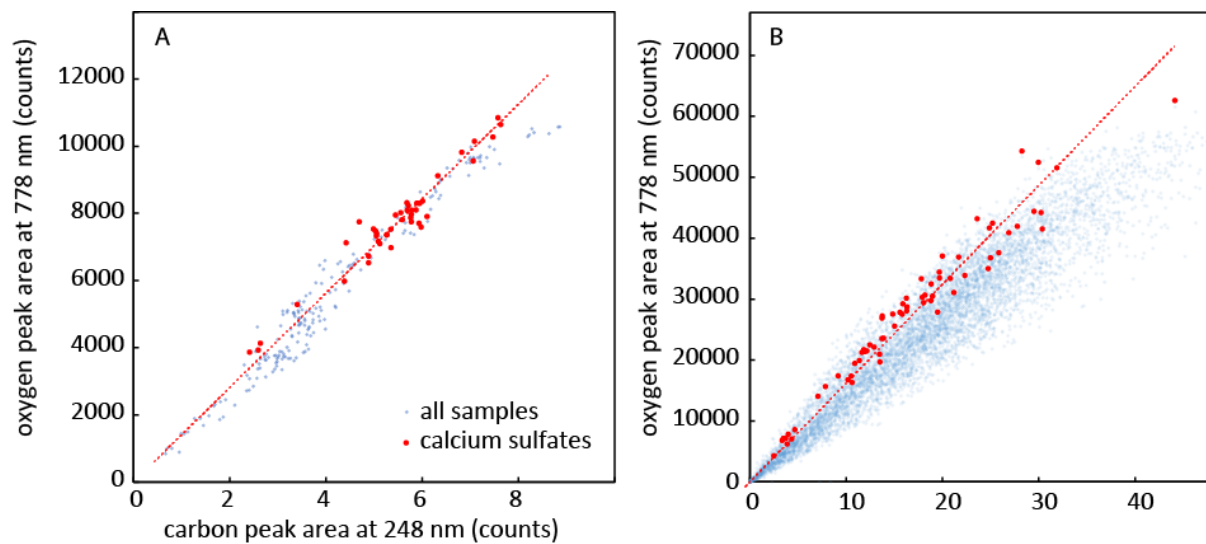
Figure 1: schematic of the ChemCam replica setup used for LIBS calibration in the laboratory.



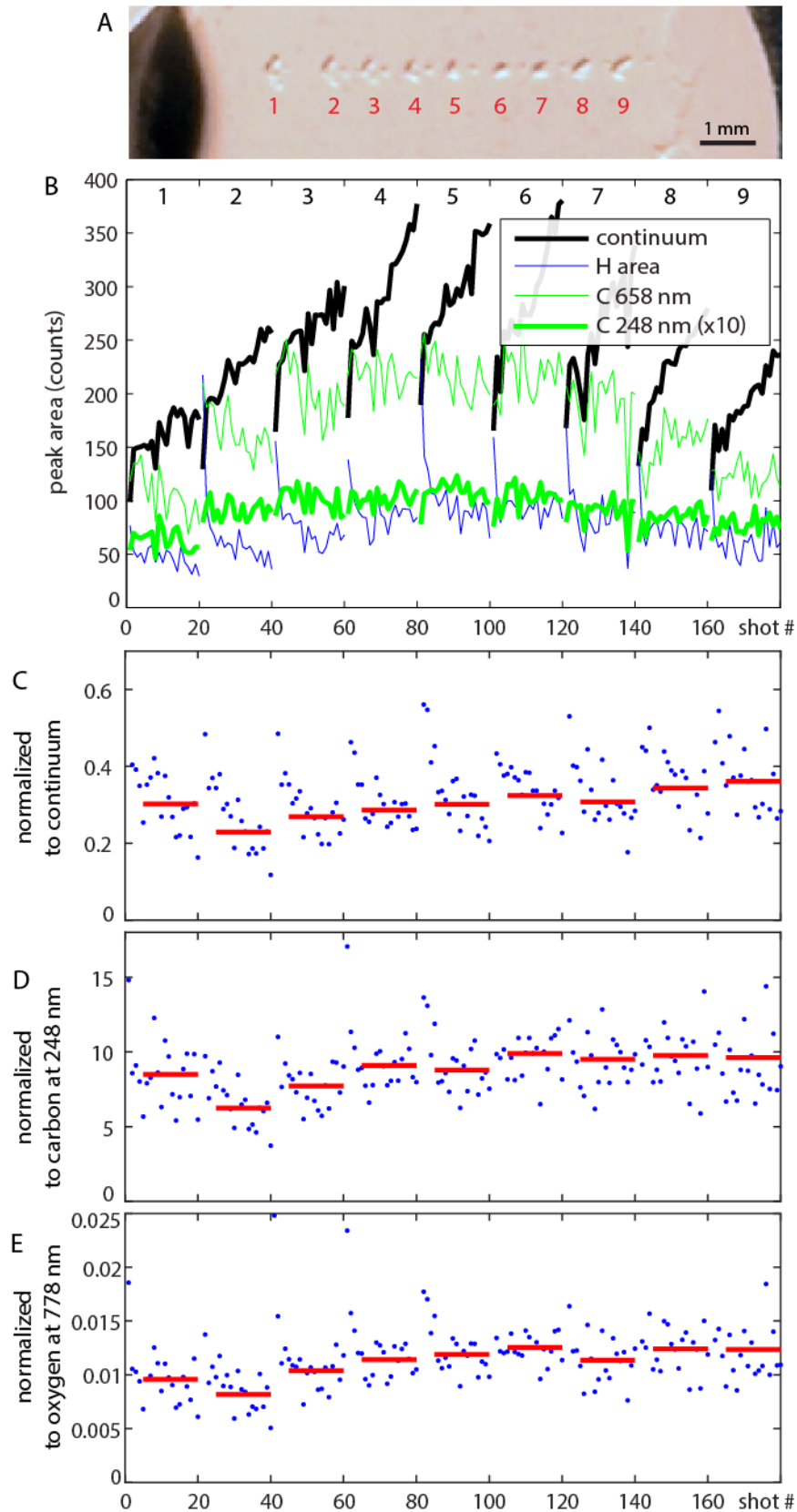
788  
 789 Figure 2: Example of ChemCam LIBS spectrum from apatite sample with spectral regions of interest (red  
 790 boxes) (A). Close-up of spectral regions for different laboratory samples: hexahydrite, gypsum, opal,  
 791 bassanite, basalt and apatite (blue), and examples of spectra acquired on Mars: a calcium sulfate vein, drill  
 792 holes and calibration target picrate and titanium plate (red) (B). Spectra are normalized to the mean intensity  
 793 and are offset for clarity. Data from drill holes are shown and named: WJ = Windjana, CB = Cumberland,  
 794 JK = John Klein. The CaSO<sub>4</sub> vein sample spectrum is taken from the target named ‘Bird Spring’ (sol 727).  
 795 The ‘picrite’ is one of the ChemCam calibration targets onboard Curiosity [46]. On the bottom, peak fit of  
 796 the apatite (C) and Windjana drill hole (D) spectra. The hydrogen (blue), carbon (green), iron (red) peak  
 797 fits and the resulting total fits (thick red) are shown.



798  
799 Figure 3: VNIR spectrum intensity (A) and hydrogen signal of the first shot for all ChemCam observations  
800 on Mars as a function of instrument distance to target (B). This hydrogen signal is shown after normalization  
801 to continuum emission (C), to the carbon peak at 658 nm (D), to the VNIR spectrum intensity (E), to the  
802 total spectrum intensity (F), to the neutral carbon peak at 248 nm (G) and oxygen peak (H). The data is  
803 shown for two laser energies used at Mars: ~14 mJ (blue) and ~10 mJ (red). Line with dots represents the  
804 average result for distance bins of 0.2 m. Error bars represent the 3-sigma uncertainty on the mean hydrogen  
805 signal within each distance bin (i.e. the standard deviation on the mean).

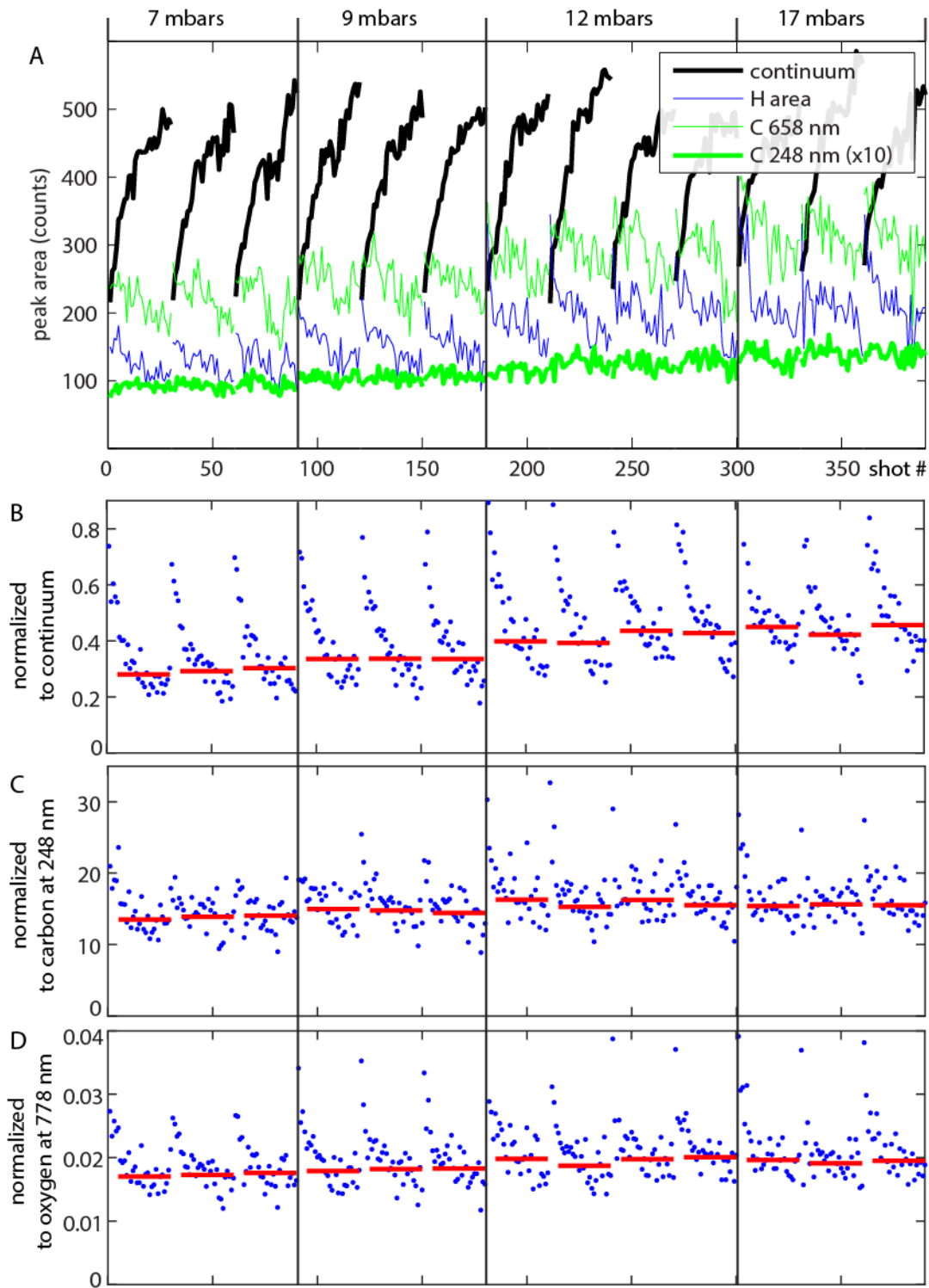


806  
 807 Figure 4: Oxygen peak area at 778 nm as a function of carbon peak area at 248 nm for LIBS data obtained  
 808 in the laboratory (A) and on Mars (B). The data from calcium sulfates pellets (A red) and calcium sulfate  
 809 veins analyzed on Mars (B red) is represented with corresponding linear regression (red dotted lines); along  
 810 with data from all other samples (A blue) and from other targets analyzed on Mars up to sol 1248 (B blue).  
 811 These figures show that the O/C ratio remains constant over a large range of experimental parameters,  
 812 which enables us to derive the Mars/lab relative IRF between the 778 nm and 248 nm spectral regions from  
 813 the ratio of the slopes.

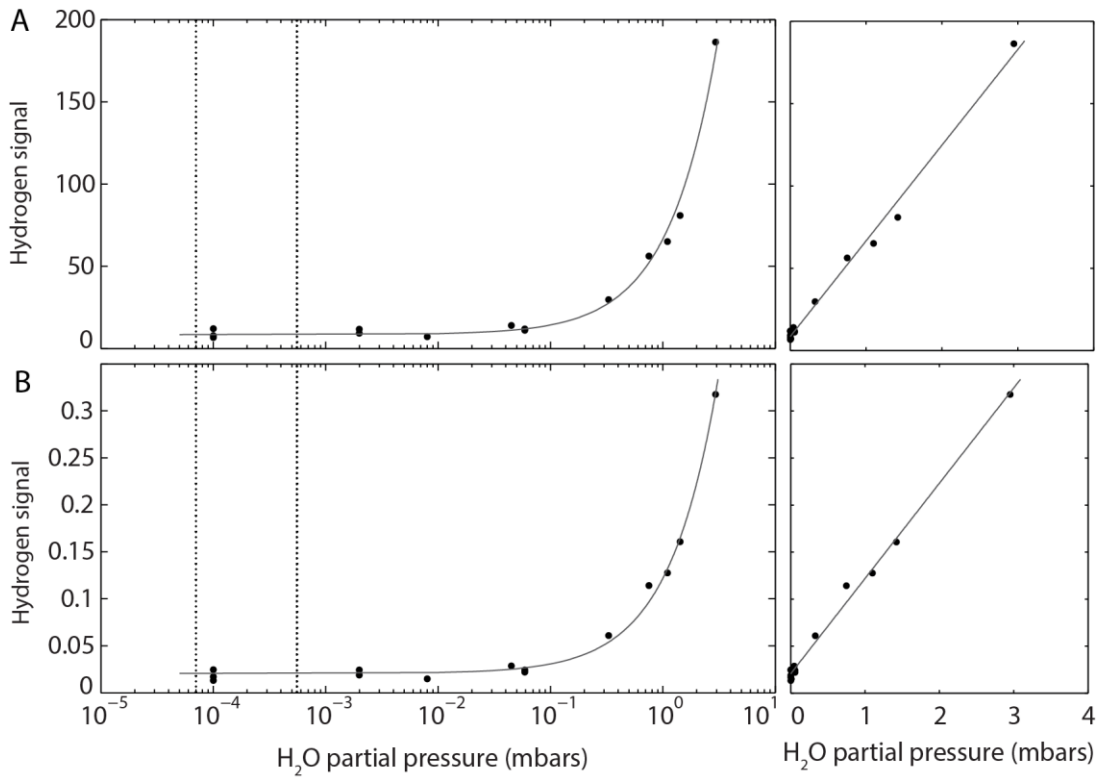


814  
 815 Figure 5: Peak area shot-to-shot series for hydrogen and carbon (B) when varying laser focus during tests  
 816 on a bassanite pellet in the laboratory (A). The sequence represents 9 points of 20 shots each. The single  
 817 shot hydrogen signal (blue dots) and point-to-point average without 5 first shots (red) are represented with  
 818 normalization to continuum (B), carbon at 248 nm (C) and oxygen at 778 nm (D).

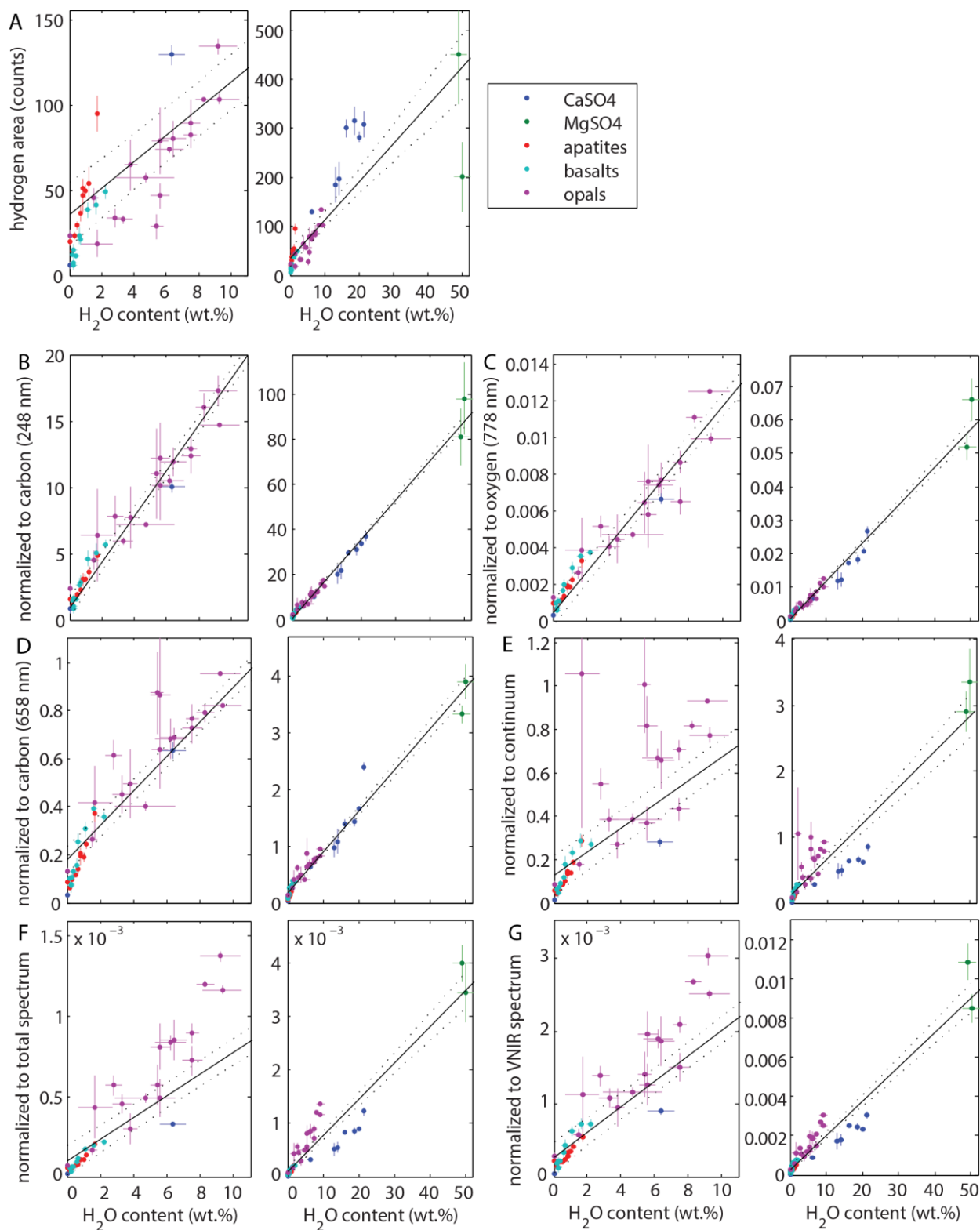




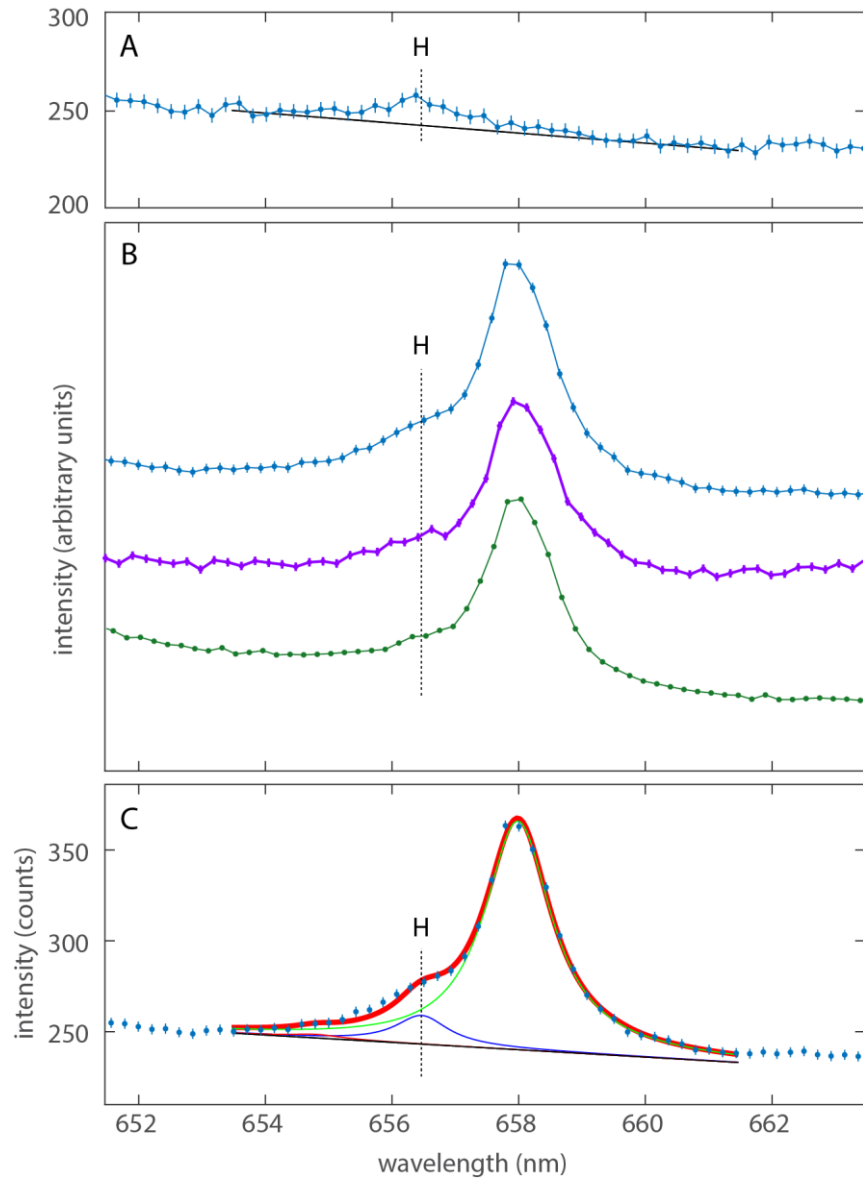
819  
 820 Figure 6: Peak area shot-to-shot series for hydrogen and carbon (A) when varying CO<sub>2</sub> pressure from 7 to  
 821 17 mbar during tests on a bassanite pellet in the laboratory. The sequence represents 13 points of 30 shots  
 822 each. The single shot hydrogen signal (blue dots) and point-to-point average without 5 first shots (red) are  
 823 represented with normalization to continuum (B), carbon at 248 nm (C) and oxygen at 778 nm (D).



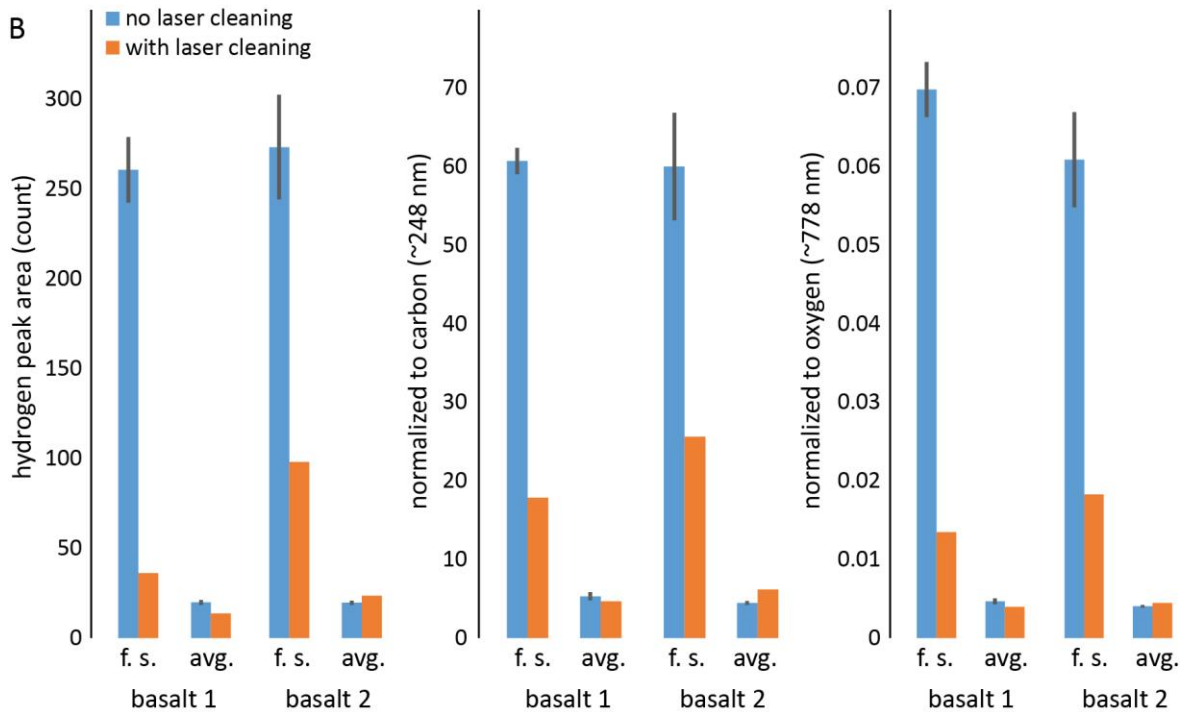
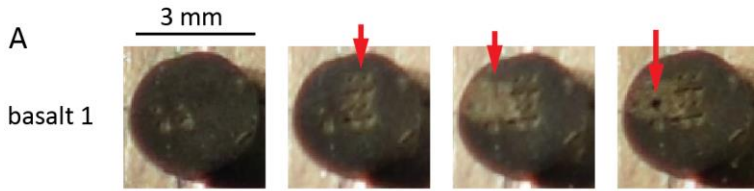
824  
 825 Figure 7: Hydrogen signal as a function of partial pressure of water added into the martian chamber  
 826 atmosphere. A total pressure of 6.3 mbar was maintained, mixing water vapor with CO<sub>2</sub>. The hydrogen  
 827 peak area (black dots) is represented normalized to carbon peak area at ~248 nm (A) and oxygen peak area  
 828 at ~778 nm (B) with linear regression (solid lines). Vertical dotted lines show the range of water vapor  
 829 pressures measured at Gale crater by the REMS instrument (10 – 80 ppmv in mixing ratio) [50].



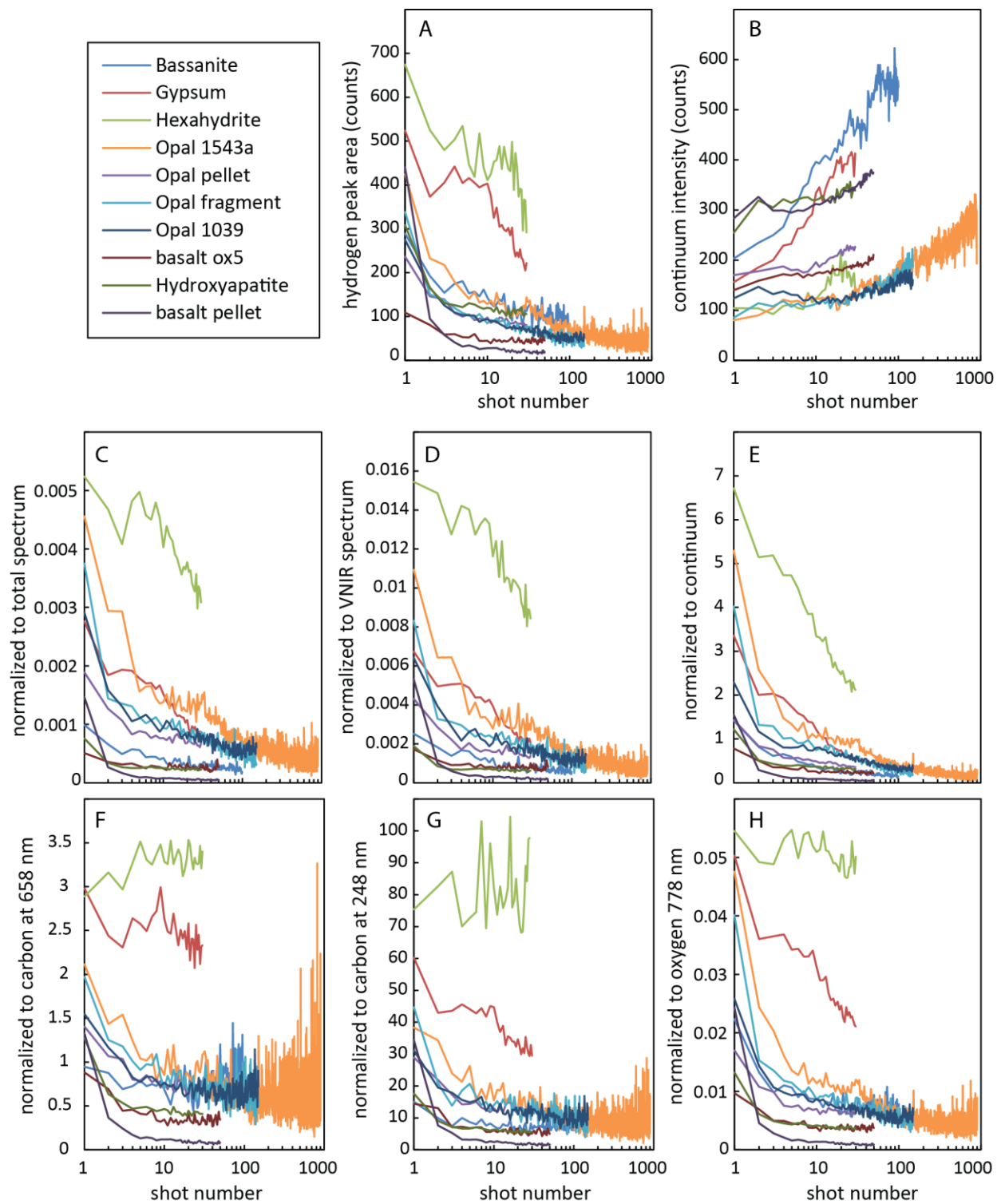
830  
 831 Figure 8: Calibration of the hydrogen signal with water content using different normalizations. For each  
 832 calibration (A to G), left plot is a close-up of right plot. The vertical error bars correspond to the point-to-  
 833 point standard deviation of the hydrogen signal for each sample, and the horizontal error bars correspond  
 834 to the uncertainty on the samples water content, which depends on the technique used. The linear regression  
 835 (black line) is represented for each normalization of the hydrogen signal along with the 95% confidence  
 836 prediction interval (dotted lines).



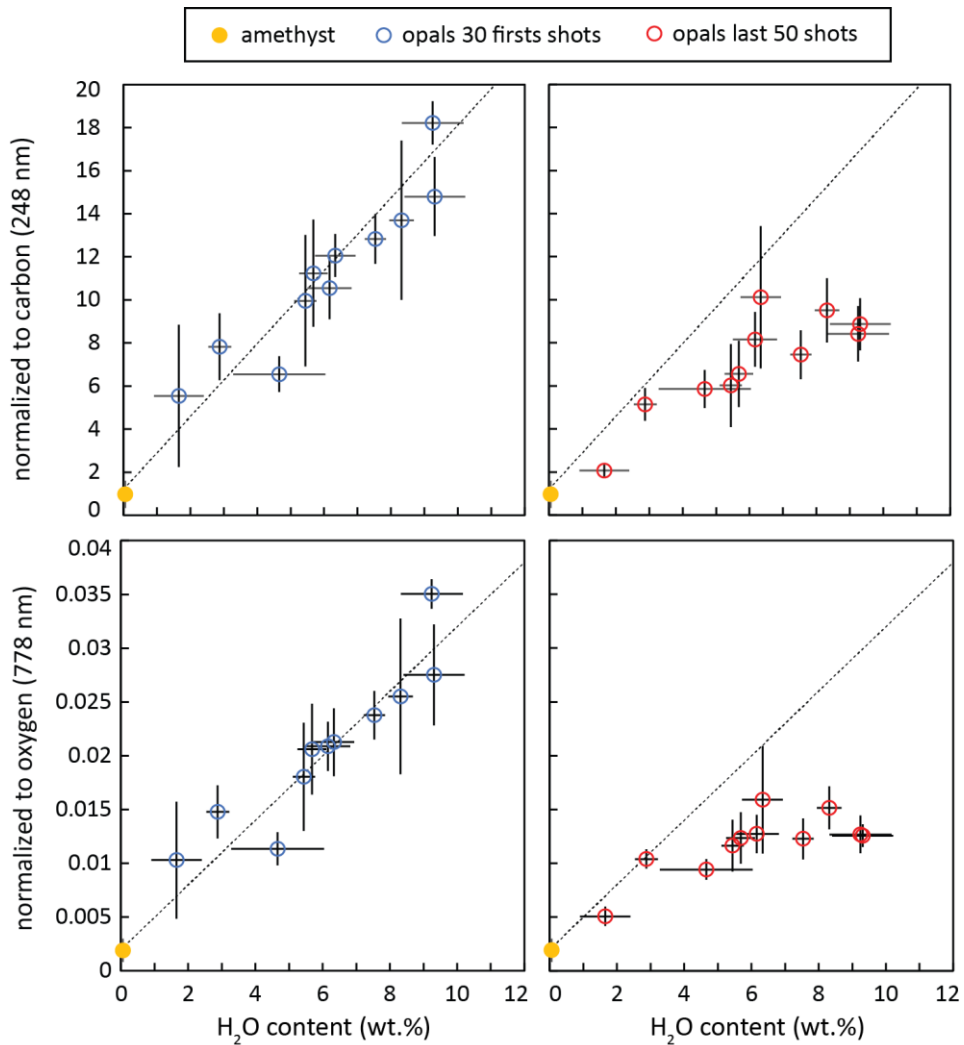
837  
 838 Figure 9: Close-up average spectrum obtained in the laboratory on a basalt sample containing 0.18 wt.%  
 839 H<sub>2</sub>O. The LIBS analyses have been performed under vacuum to check for the presence of a hydrogen signal  
 840 without possible contribution from the atmospheric breakdown (A), and at martian pressure using CO<sub>2</sub> gas  
 841 (B), with the corresponding fit (C). On plot (B), spectrum from the basalt sample (blue) is shown along  
 842 with the silicon wafer (purple) and the anhydrite pellet (green). The linear baseline is represented as a solid  
 843 black line (A and C), hydrogen and carbon peak fits in blue and green, respectively, and the total fit result  
 844 in red (C).



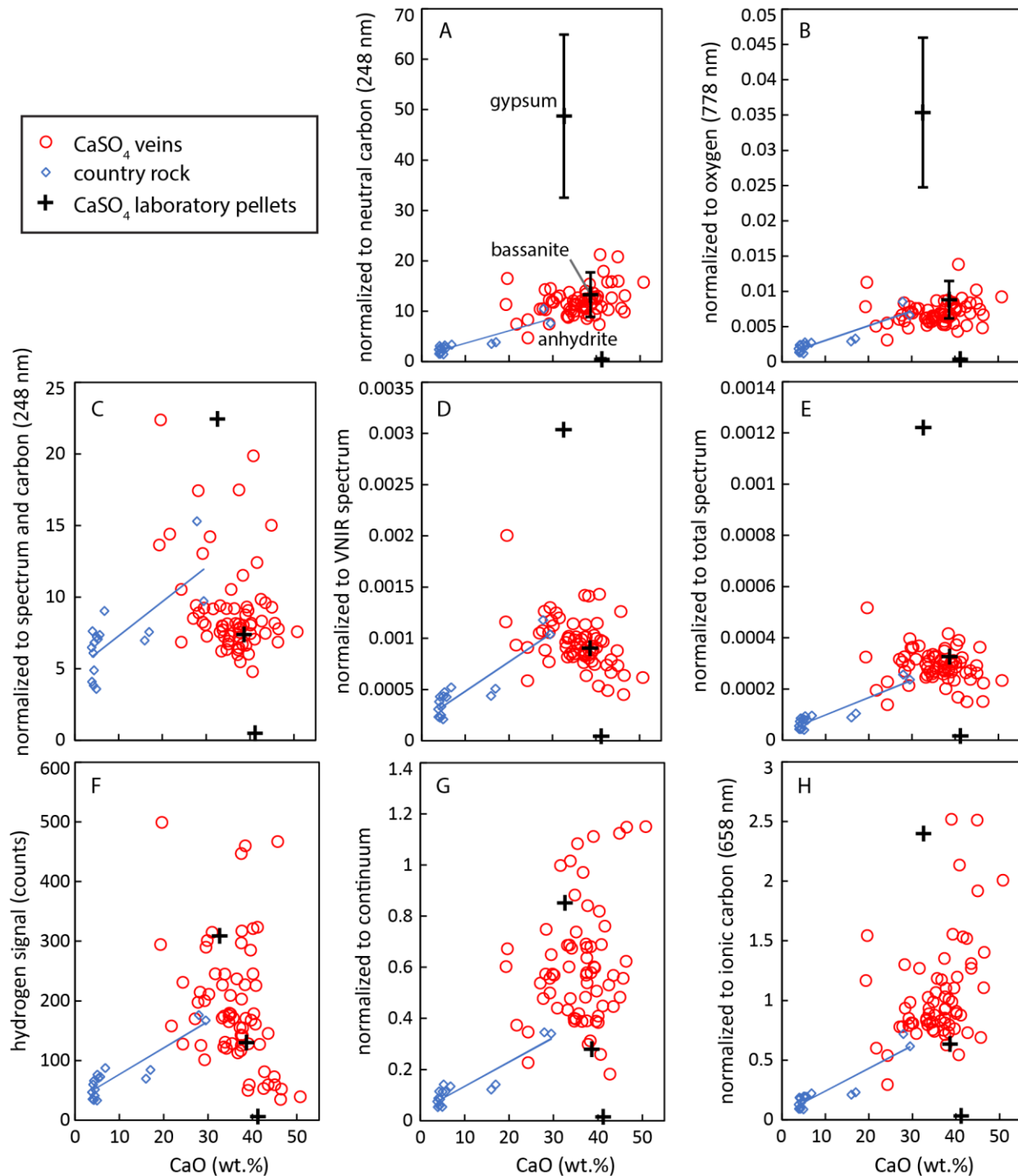
845  
 846 Figure 10: Results of the laser cleaning experiment on basalt standards (basalt 1: 0.18 wt.% H<sub>2</sub>O, basalt 2:  
 847 0.12 wt.%). Close-up views (A) show the basalt sample surface; from left to right with red arrow indicating  
 848 the change: sample before laser shots, group of laser pits before laser cleaning (50 shots per point), laser  
 849 cleaning (resulted in lighter toned surface), 150 shot pit within laser cleaned surface. Hydrogen signal is  
 850 represented (B) using no normalization and normalized to carbon and oxygen. For each sample, the  
 851 hydrogen signal of the first shot (f.s.) spectra and of the average spectra without the 5 first shots (avg.) are  
 852 represented.



853  
 854 Figure 11: Shot-to-shot profiles of the hydrogen signal for several types of samples containing  
 855 homogeneous water content and showing decrease of the hydrogen signal count (A). On the other hand, the  
 856 continuum intensity shows continuous increase (B). Results using the different normalizations of the  
 857 hydrogen signal are shown in plots C to H.

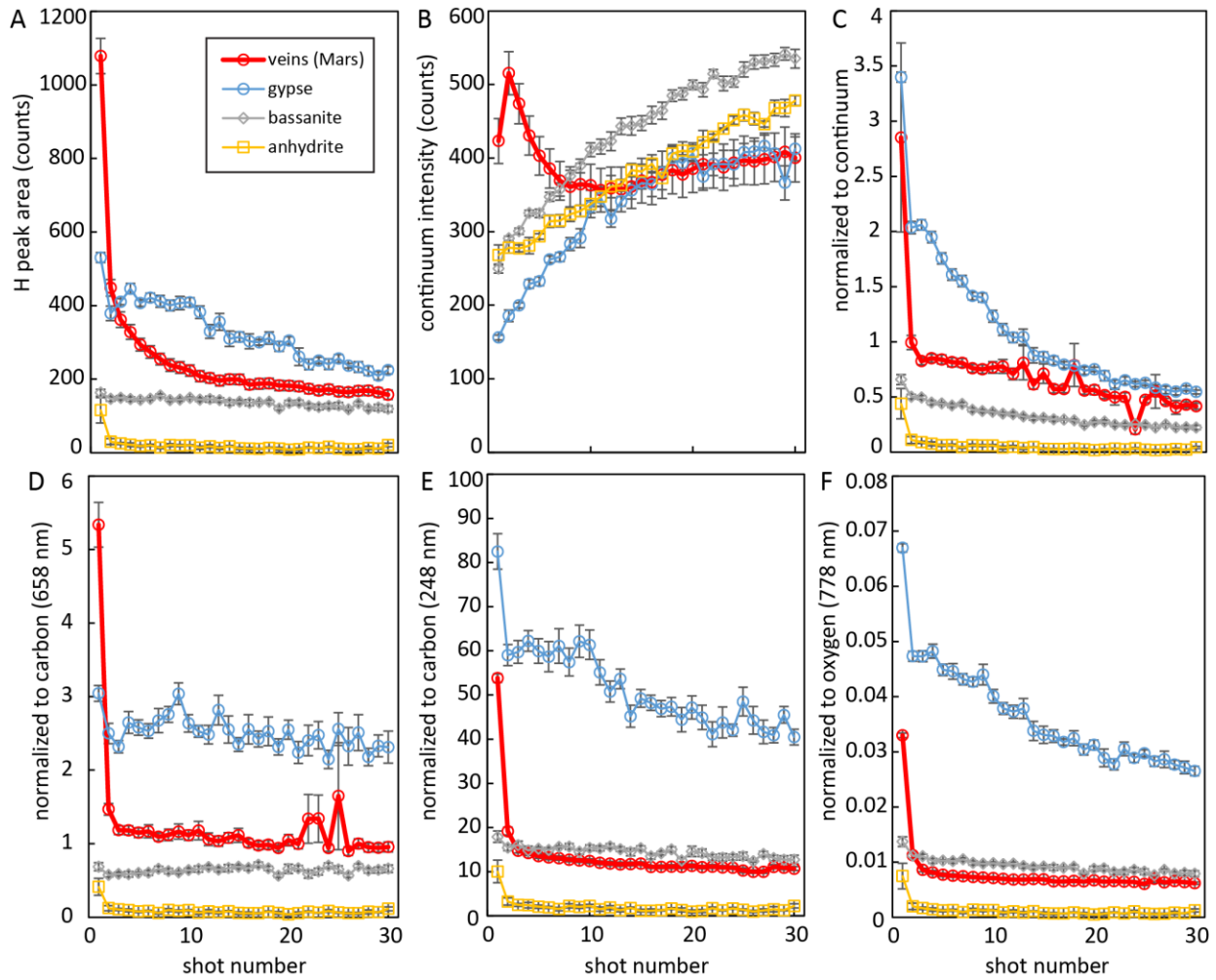


858  
 859 Figure 12: Hydrogen signal as a function of water content for different measurement protocols (i.e., number  
 860 of shots/point). 150 shots profiles were performed on all opal samples. The hydrogen signal is represented  
 861 as average of the shots 5 to 30 (blue circles) and as average of shots 100 to 150 (red circles). A natural  
 862 amethyst sample, which contains only trace amounts of water, was analyzed similarly and data is shown  
 863 (yellow circle) as a low hydrogen content reference. The calibration curve (dotted line) obtained for the  
 864 first 30 shots data (all samples included) is also represented for reference (see fig. 8).

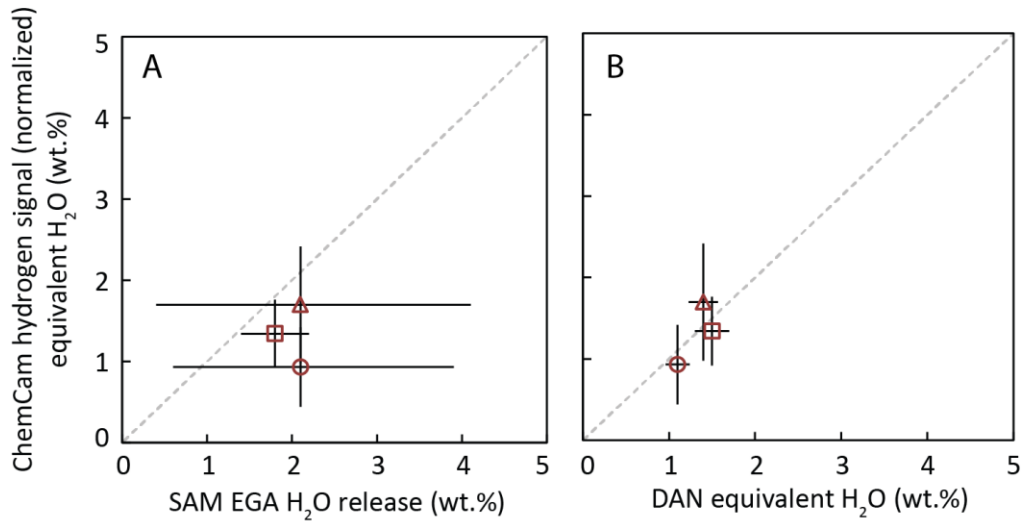


865  
 866 Figure 13: Hydrogen signal as a function of calcium oxide content using different normalizations, for veins  
 867 analyzed on Mars (red circles) along with data from a drill hole country rock named “Telegraph Peak”  
 868 including a veinlet (blue diamonds) with their linear regression (blue line); for more details on this dataset  
 869 see [41]. The hydrogen signal corresponding to laboratory pellets of calcium sulfates are represented as  
 870 well (dark crosses). Plot F shows the hydrogen signal without normalization. On plots A and B, the error  
 871 bars only represent the uncertainty on the true value related to IRF correction. The dispersion observed in  
 872 martian data partly reflects variations of the experimental parameters as shown in table 2. Plot C shows data  
 873 normalized to neutral carbon (248 nm) without IRF correction, but a normalization of the hydrogen area to  
 874 the total VNIR spectrum and of the carbon area to the total UV spectrum has been applied.





875  
 876 Figure 14: Shot-to-shot profiles of the hydrogen signal for calcium sulfates in laboratory and on Mars (red  
 877 circles and lines) showing a decrease of the hydrogen signal (A). Conversely, the continuum intensity shows  
 878 a continuous increase (B). Other normalizations of the hydrogen signal are represented in plots C to F. The  
 879 vertical error bars represent the standard deviation for all shots performed at each shot number on the  
 880 profile. Correction for IRF was applied for comparison to Mars for the normalization to carbon at 248 nm  
 881 (E) and oxygen at 778 nm (F). However, the vertical error bars do not account for the uncertainty on the  
 882 IRF correction (E and F).



883  
 884 Figure 15: Water content obtained from ChemCam hydrogen signal on the drill samples against water  
 885 content estimated by the SAM instrument evolved gas analysis [61,62] (A) and by the DAN measurements  
 886 [62,63] (B) for the first 3 drill sites at Mars named: John Klein (circle), Cumberland (triangle), Windjana  
 887 (square). The horizontal error bars represent the range of minimum to maximum values reported for the  
 888 SAM EGA runs on the drill samples (A), and the reported DAN uncertainties (B) [62]. Vertical error bars  
 889 include 1-sigma uncertainties related to the laboratory calibration and to the IRF correction factor.



**Annexe C.** Publication : “Hydration state of calcium sulfates in Gale crater, Mars: Identification of bassanite veins”, *EPSL*, 2016



## Hydration state of calcium sulfates in Gale crater, Mars: Identification of bassanite veins



W. Rapin<sup>a,b,\*</sup>, P.-Y. Meslin<sup>a,b</sup>, S. Maurice<sup>a,b</sup>, D. Vaniman<sup>c</sup>, M. Nachon<sup>d</sup>, N. Mangold<sup>d</sup>, S. Schröder<sup>b</sup>, O. Gasnault<sup>a,b</sup>, O. Forni<sup>a,b</sup>, R.C. Wiens<sup>e</sup>, G.M. Martínez<sup>f</sup>, A. Cousin<sup>a,b</sup>, V. Sautter<sup>g</sup>, J. Lasue<sup>a,b</sup>, E.B. Rampe<sup>h</sup>, D. Archer<sup>i</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulouse, UPS-OMP, Toulouse, France

<sup>b</sup> Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, CNRS, UMR 5277, Toulouse, France

<sup>c</sup> Planetary Science Institute, Tucson, AZ, USA

<sup>d</sup> Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes, CNRS, UMR6112, Université de Nantes, Nantes, France

<sup>e</sup> Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA

<sup>f</sup> University of Michigan, Ann Arbor, USA

<sup>g</sup> Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum, Paris, France

<sup>h</sup> Aerodyne Industries at NASA Johnson Space Center, Houston, TX, USA

<sup>i</sup> NASA Johnson Space Center, Houston, TX, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 October 2015

Received in revised form 13 July 2016

Accepted 25 July 2016

Available online xxx

Editor: C. Sotin

#### Keywords:

Mars  
calcium sulfate  
bassanite  
LIBS  
hydrogen  
ChemCam

### ABSTRACT

In-situ analyses reveal the presence of hydrogen within calcium sulfate veins crosscutting the sediments found in Gale crater. Laboratory experiments were performed to calibrate the hydrogen signal measured by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) in a range applicable to martian data. The analyses indicate that all veins targeted so far at Gale consist predominantly of bassanite which most likely formed by dehydration of gypsum. This scenario suggests that the percolating water produced gypsum, possibly by hydration of anhydrite in aqueous solution, and remained at temperatures below  $\sim 60^\circ\text{C}$  at that time. Desiccating conditions followed, consistent with a hyperarid climate and favored by burial or impacts. Additionally, anhydrite with lesser bassanite has been found by XRD in samples of sediments hosting the veins. Our result suggests bassanite is likely found in the veins and anhydrite may be more common as a fine-grained component within the sediments.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Calcium sulfates are relatively common evaporitic minerals which are found to hold structural water in three different phases: gypsum ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) with 20.9 wt.% water, bassanite ( $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) 6.2 wt.% (but variable), and anhydrite (anhydrous  $\text{CaSO}_4$ ). Because these sulfates mostly form in the presence of water, they can hold information about past aqueous activity on Mars in terms of temperature, humidity and salinity.

Calcium sulfates have been identified on Mars from orbit in different states of hydration. In near-infrared reflectance spectroscopy, gypsum presents strong but similar spectral features to bassan-

ite making the distinction difficult (Bishop et al., 2014). The anhydrous form is even more difficult to detect because it lacks diagnostic water absorption bands. Using data from orbital instruments, in particular Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) and Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité (OMEGA), gypsum dunes were identified in Olympia Planitia in the north polar region (Langevin et al., 2005) and light toned deposits with spectral signatures consistent with gypsum were also found at lower latitudes (Gendrin et al., 2005) in Iani Chaos (Gilmore and Greenwood, 2009) and Noctis Labyrinthus (Weitz et al., 2013). However, a horizontal unit in Mawrth Vallis presents signatures more consistent with bassanite (Wray et al., 2010) and a thin alteration layer described in Mangold et al. (2010) also has spectral features most similar to bassanite. CaO vs.  $\text{SO}_3$  correlations were seen by the Alpha Particle X-Ray Spectrometer in Endurance crater on the Homestake white vein (Squyres, 2012). The APXS is not sensitive to hydrogen but PanCam filter

\* Corresponding author at: IRAP/CNRS 9, avenue colonel Roche, 31028, Toulouse, France.

E-mail address: [william.rapin@irap.omp.eu](mailto:william.rapin@irap.omp.eu) (W. Rapin).

images suggested a hydration band near  $\sim 950$  nm in the spectra acquired on the vein (Squyres, 2012). In most places where gypsum or bassanite deposits were identified in-situ or from the orbit, the spectral signatures were not strong enough to distinguish unambiguously the two hydrated species.

More recently, numerous calcium-sulfate veins were found in-situ at Gale crater using the ChemCam instrument (Nachon et al., 2014) onboard Curiosity. The veins cross-cut the stratigraphic column from the oldest to the most recent units, including various types of sediments (e.g., mudstones and sandstones). This fracture filling suggests that the aqueous activity occurred after sedimentation. Some vein material in the mudstone named John Klein was sampled by the rover drill in the Yellowknife Bay area and analyzed by the XRD instrument; no gypsum was found in the drill powders but small amounts of anhydrite and bassanite (respectively  $\sim 1$  and  $0.7$  wt.%) were present (Vaniman et al., 2014). The rover mast color cameras (MastCams) have a series of spectral filters which cover the band depth at  $900$ – $1000$   $\mu\text{m}$  (Rice et al., 2013). Most of these multispectral images show no evidence for gypsum either, except a possible detection in some of the thick veins or nodules in the Yellowknife Bay area (Vaniman et al., 2014).

Given the ChemCam instrument's ability to detect hydrogen (Schröder et al., 2015), this study focuses on a calibration method to constrain the water content of the calcium sulfate veins targeted on Mars. We first present the experimental method and the signal processing used, then the calibrated result for the vein dataset at Gale crater. Finally the implications of the findings on the environment at the time of formation and during subsequent evolution are discussed based on the stability of the different calcium sulfate phases and kinetics of their formation and alteration.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Instrument description

The ChemCam instrument provides elemental compositions of targets at remote distances using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) (Maurice et al., 2012; Wiens et al., 2012) as well as high resolution images with a Remote Micro Imager (RMI) (Le Mouélic et al., 2015). A pulsed laser (14 mJ, 5 ns) is focused through an optical system to create a plasma on targets located up to 7 m from the rover. The plasma, containing excited atoms and ions, is observed through the same optics but directed to a spectrometer to resolve the emission peaks. The hydrogen atom emits photons at the Balmer alpha wavelength of 656.6 nm. The spectrometer FWHM resolution at this wavelength is 0.65 nm. Other hydrogen peaks lie outside of the spectrometer detection range (240–342 nm, 382–469 nm, 474–906 nm).

For each laser shot, the target's ablated area is about 300 to 600  $\mu\text{m}$  in diameter and a few micrometers in depth, depending on the targeted material. Due to the plasma-induced shockwave, dust is effectively removed by the first shots, enabling measurements of the substrate without influence from surface-deposited materials. This dust-removal ability is particularly important for studying the hydrogen content of rocks because a strong signal is reported in the martian dust both in situ (Meslin et al., 2013) and from orbital measurements (Audouard et al., 2014). Usual ChemCam observations consist typically of bursts of 30 laser shots on a given point; several points are generally analyzed at closely spaced locations on the target.

The ChemCam engineering qualification model, similar to the flight model (Maurice et al., 2012; Wiens et al., 2012) was used in this study to acquire LIBS spectra in the laboratory under conditions similar to Mars. The laser unit was maintained at a controlled temperature of  $-10$  °C in a climate chamber and pointed towards

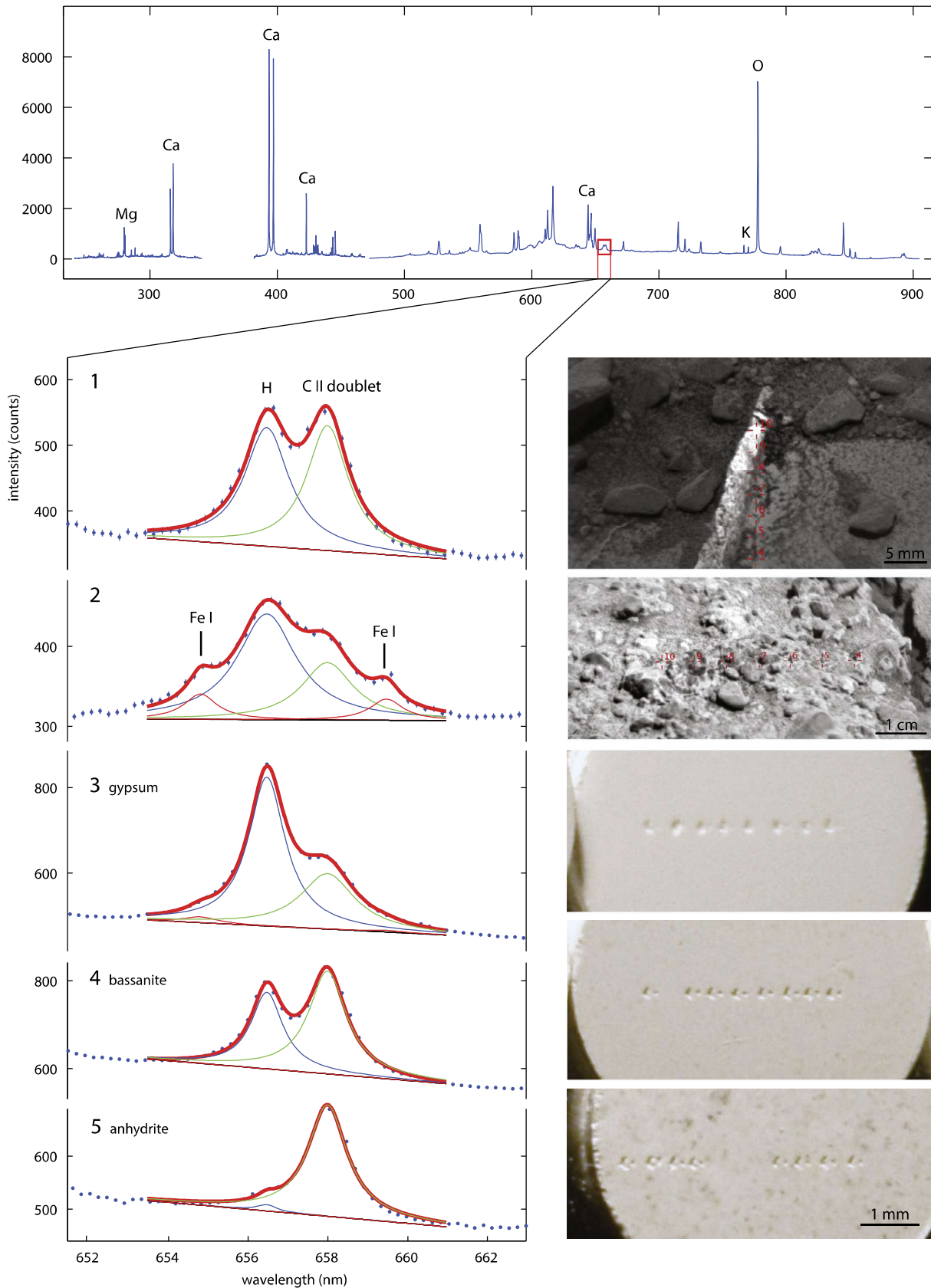
a window similar to the one mounted on the remote warm electronics box designed for the flight instrument onboard Curiosity. The laser beam was directed toward the samples through a window into a Mars-pressure chamber, with the beam directed vertically downward by an adjustable mirror. The total pressure was set to  $\sim 7$  mbar of  $\text{CO}_2$  (with a few % of  $\text{N}_2$  and argon similar to the martian atmosphere composition) and degassing did not increase by more than 0.05 mbar during the tests, which means that the relative humidity remained below 0.3%. A series of regularly-spaced LIBS points were observed on the target, similar to those performed on Mars with the ChemCam flight model. The spectra collected for each laboratory sample resulted from series of 30 laser shots on 8 locations. The instrument-to-target distance of 1.5 m results in a similar laser irradiance as obtained on Mars at distances between 2.5 and 3.5 m, where most of the Mars targets are located. Nonetheless, because of different end-to-end setups, the laser irradiance on target can differ from observations performed on Mars, so we used a data normalization method which has proved to correct this effect on the H signal (see Section 2.3 and Supplementary Material).

### 2.2. Sample preparation

Powders of pure gypsum and bassanite were pressed under 3 t into 1 cm- $\varnothing$  pellets. Commercial chemical reagent powders were used, and mineral purity was verified independently using Raman spectroscopy. Anhydrite pellets were obtained from dehydration of bassanite pellets. Since the LIBS signal is known to depend on the chemical matrix of the sample, additional pellets made of mixtures of gypsum and basalt with varying gypsum content were used to assess this effect on the H calibration. The basalt, from Skjaldbreiður, Iceland (2709SKA), was crushed and sieved to a grain size finer than 63  $\mu\text{m}$  then mixed with fine gypsum powder. To minimize the contribution of adsorbed water for bassanite, gypsum, and mixtures of gypsum and basalt, the samples were exposed to vacuum for 24 h at room temperature ( $\sim 22$  °C). In the case of anhydrite pellets, the samples were heated within the chamber at 750 °C under vacuum for 16 h. After the LIBS spectra were collected, the pellets' bulk water content was estimated using thermogravimetric analysis (TGA) with a moisture analyzer that heated the sample to 200 °C. Total water loss was reached within 1 h. The water content measured for the gypsum pellet matched the 20.1 wt.% stoichiometric value, and for the bassanite pellet it is near 6.2 wt.%, typical for the hemihydrate. The water content observed for mixtures of gypsum and basalt also matched the mixture stoichiometry.

### 2.3. Hydrogen data processing and normalization

Processing of the hydrogen LIBS signal was designed to extract the area of the hydrogen emission peak. Next to the hydrogen signal at 656.6 nm are carbon emission peaks grouped around 658 nm, forming a single peak in ChemCam spectra. During plasma expansion into the atmosphere, the breakdown of the atmospheric  $\text{CO}_2$  produces this peak seen in every martian spectrum. Nearby iron peaks are also detected and clearly seen in the case of high iron targets (Fe I 654.8 nm and Fe I 659.4 nm). Because of their spectral proximity, the C and Fe peaks are fitted simultaneously in order to extract the proper H peak from the spectral region. We use a multi-Lorentz fitting method with a linear baseline similar to Schröder et al. (2015). Fig. 1 shows an example of the fit result for a high iron target, where the resulting fitted hydrogen Lorentz peak is shown in blue. The H peak area is then easily computed from the parameters of this peak. Moreover, for each LIBS point location, a spectrum without laser pulses is acquired in order to remove the background light from the target in the active spectra. As



**Fig. 1.** Average total spectrum from the target "Bird Spring" point # 10 (top). Zoomed-in region shows the total emission profile (blue dots), with Lorentz peaks of hydrogen (blue), carbon (green) and the resulting fit (bold red) (1). Context RMI images for each sample are shown on the right, with annotated LIBS points. Example of a high-iron target (2) illustrates the presence of two iron peaks on the edges of the hydrogen and carbon peaks; the target shown here is "Butchers Gulley" with iron peak fits (red). The same LIBS spectral region is shown for laboratory pellets: gypsum (3), bassanite (4), anhydrite (5), and corresponding documentation images showing laser ablation pits on the surfaces of the pellets. Note the change of vertical scale between bassanite, gypsum and anhydrite.

shown by Schröder et al. (2015), this “dark removal” is particularly important to study the hydrogen signal because of the presence of the solar Balmer H absorption line observed in the background spectrum of targets illuminated by sunlight.

The LIBS hydrogen signal is known to vary because of many factors related to the technique. To correct for these effects, a normalization method must be applied to the signal. For the purpose of this study, an extensive set of factors affecting the hydrogen signal was investigated. Indeed, the H signal varies for instance with distance, laser energy, focus, crater depth, and the sample’s physical and chemical matrix. Most of the available normalization methods have been tested, both in the lab and on Mars for most factors, i.e. normalization to the continuum spectrum, to the total peak intensity, to the oxygen peak (O I 778 nm unresolved triplet) and to the carbon peaks (C II 658 nm and C I 248 nm). As detailed in the Supplementary Material, comparisons between these methods showed that the normalization to the carbon peak at 247.9 nm efficiently corrects for most of the effects in a range enabling the use of a majority of the Martian data. The other normalization methods resulted in a more dispersed calibration but gave consistent results with regard to the identification of bassanite.

However, the normalization does not correct for the difference between the laboratory setup and the flight instrument in the spectrometric instrument response ratio between the UV spectrometer at 248 nm and the VNIR spectrometer at 657 nm. Therefore, a dedicated method was used to determine this specific relative instrument response. Using calibration targets both in the lab and on Mars at similar laser irradiance, we were able to pick spectra that represent plasmas showing similar characteristics, both in the laboratory and on Mars. This is done using graphite and titanium-plate targets on Mars that display C and Ti peaks, respectively, in the two spectral areas of interest. The ratios obtained represent the relative instrument response needed to compare carbon-normalized (C I 248 nm) hydrogen data between the lab and Mars. After proper dark removal, peak fitting, instrument response correction, and normalization to the C peak area at 247.9 nm, the hydrogen data can then be used for comparisons between the laboratory and Mars.

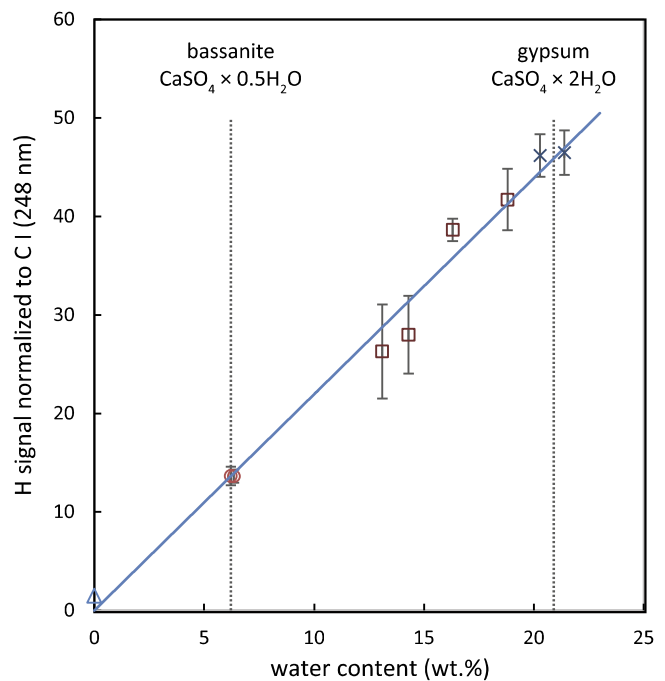
### 3. Experimental results and application to Gale crater observations

#### 3.1. Calibration curve

The signal obtained in the spectral region of interest, averaged over the 8 analyzed points, is shown in Fig. 1. In the case of the anhydrite pellet, the sample still produces a residual H signal interpreted as due to water molecules tightly bound to the surface, which seem to remain even after heating at 750 °C and is commonly seen in LIBS analyses of hydrogen (Kurniawan et al., 2014). The calibration curve is shown in Fig. 2, with two separate tests performed for each pure calcium sulfate pellet. Normalized H signals from pellet mixtures with gypsum and basalt are also shown along the calibration curve to highlight the linearity of the trend with mixtures. The error bars represent the standard deviation from the spectra of the 8 locations analyzed for each pellet.

#### 3.2. Description of the observations

In Gale crater, calcium sulfate has been detected and analyzed extensively by the ChemCam instrument on 29 different targets observed up to sol (martian day) 360 since Curiosity landing (Nachon et al., 2014). The alpha particle X-ray spectrometer (APXS) instrument also provided elemental composition for a few of the widest calcium sulfate veins. The APXS instrument measured the



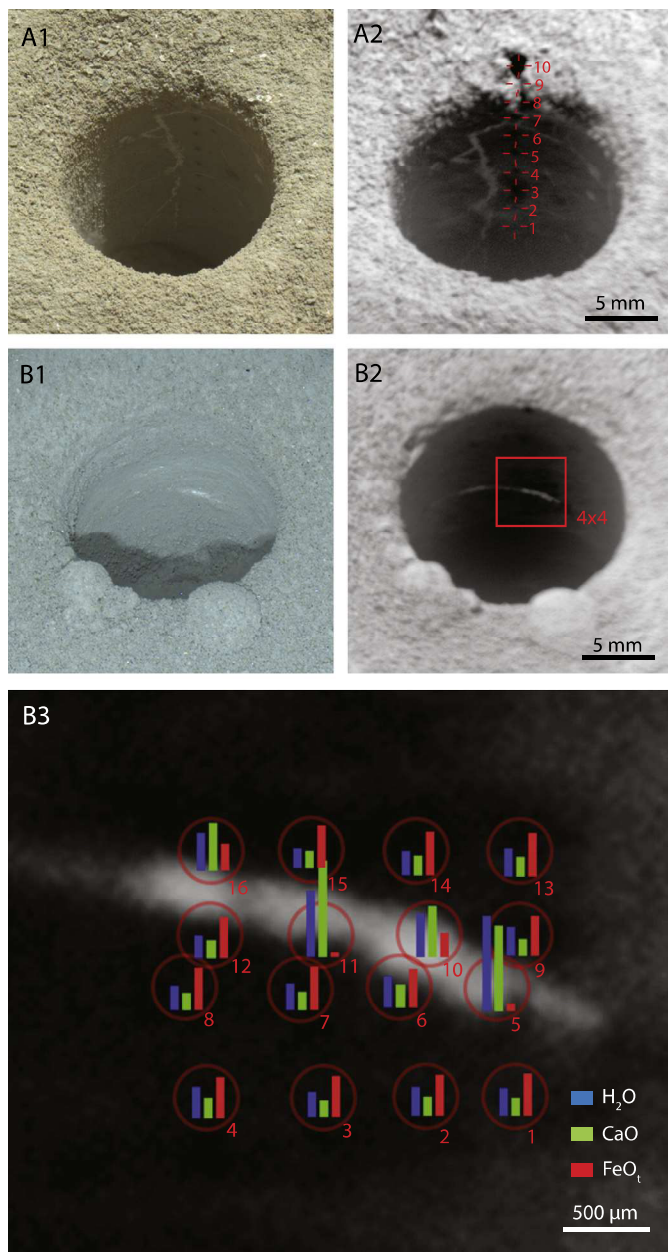
**Fig. 2.** Hydrogen peak area normalized to carbon peak area at 248 nm as a function of water content of the pellets measured by thermogravimetric analysis. Data points include pellets of anhydrite (triangle), bassanite (circles), gypsum (crosses) and mixtures of gypsum and basalt (squares). The calibration curve is a linear fit with zero intercept (line). The error bars represent the standard deviation from the 8 spectra analyzed for each pellet.

abundance of sulfur but it is not sensitive to hydrogen. APXS has an analytical footprint of 1.7 cm, which was wider than the Ca sulfate features in all cases, with the result that APXS never reported a pure Ca sulfate composition (McLennan et al., 2014) but supported the detection of sulfur and calcium when veins were present within the footprint.

All the ChemCam data obtained up to sol 1248 were classified using imagery and separately using elemental composition results. Based on remote micro-imager (RMI) documentation, points targeting clear white vein material were isolated from other points that were ambiguously mixed with soils or on the edge or outside of a white feature. Sixty-nine different points sampled apparently nearly-pure vein materials (Table S1). Using chemical criteria similar to Nachon et al. (2014), these points were all associated with a detection of sulfur and a high content of calcium. Major-element abundances are provided by calibrated Partial Least Square (Wiens et al., 2013) and Independent Component Analysis (Forni et al., 2013) combined methods for quantification. This re-calibration was completed in 2015 (Clegg et al., submitted). The sulfur signature is detected with ChemCam in the spectra of the calcium sulfate veins but it is not yet fully quantified.

In addition to these exposed vein observations, the rover drill was used several times to collect samples. The drill holes revealed subsurface materials, including small white veins, particularly at two different locations: in a mudstone called John Klein (JK) in the Yellowknife Bay fluvio-lacustrine sediments, and in a sandstone called Telegraph Peak (TP) in the Pahrump Hills at the base of Mount Sharp. These drilling activities enabled us to compare the ChemCam results obtained remotely on the drill hole walls with the results of the XRD and Evolved Gas Analysis (EGA) sample analyses performed by the CheMin and SAM instruments. In John Klein, the vertical ChemCam raster on the drill hole wall hit a white veinlet on the 7th of ten points, where sulfur is detected as well as higher calcium. In Telegraph Peak, a grid of 4 by 4 very closely spaced points was designed to analyze a white vein-



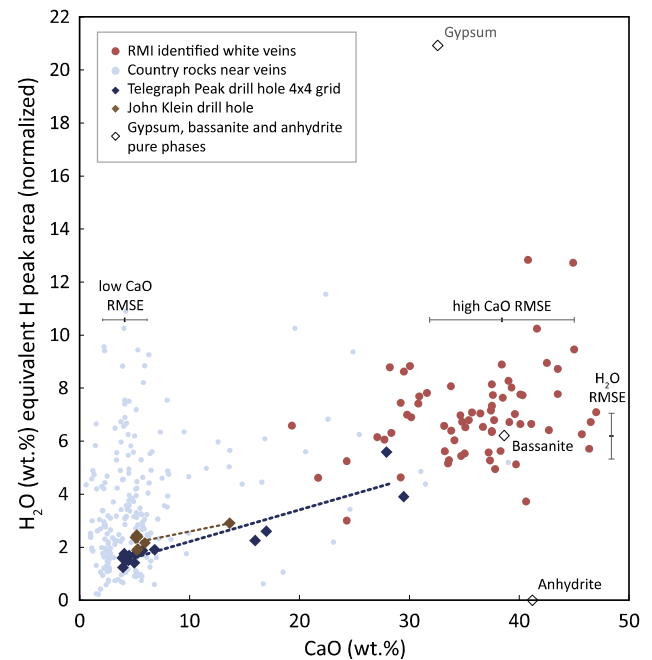


**Fig. 3.** Imagery from the drill hole analyses: (A1) John Klein (0270MH025200006R0\_DXXX), (A2) RMI image with annotated LIBS spots (CRM\_417641715\_CCAM01227), (B1) Night-time MAHLI image of the Telegraph Peak drill hole (0911MH0004750000303057R00\_DXXX), (B2) RMI image of Telegraph Peak with the approximate location of the  $4 \times 4$  grid of LIBS analyses (CRM\_479251063\_CCAM03921) (red rectangle) and (B3) close-up of the area analyzed by ChemCam with bar plots (arbitrary scale) showing the variability in water, CaO and FeOT contents.

let seen in the hole. Several points sampled the white material, in some cases mixed with the country rock. Indeed the calcium increased and the iron signal weakened according to the proximity of the points to the white material. Fig. 3 shows the settings for these drill hole observations. The H signal is seen to be strongly correlated with the veinlet material and with the calcium signal, providing strong evidence that it is associated with a hydrated calcium sulfate phase.

### 3.3. Estimation of vein water content: bassanite detection

After processing and calibration of the data from the previously described observations, the inferred  $H_2O$  content is plotted as a



**Fig. 4.** Water content as a function of CaO content for selected targets at Gale crater. Data include points on white veins identified from RMI images (red circles), points acquired on the country rocks of the same target near and on the edges of the veins (pale blue circles), and points in drill holes (blue and brown diamonds). Positions of pure gypsum, bassanite and anhydrite are shown with black diamonds. Horizontal and vertical errors represent respectively the root mean square error (RMSE) of the estimated CaO and  $H_2O$  content. Linear fits of the drill hole data (dashed lines), shown in Fig. 3, trend towards bassanite composition.

function of CaO content in Fig. 4. The 69 points obtained on all the clean and exposed veins cluster around a mean of 6.9 wt.% water content. This value corresponds to the hydration level of bassanite with a theoretical stoichiometric water content at 6.2 wt.%. None of the analysis points plot near gypsum at 20.9 wt.%  $H_2O$ , nor close to anhydrite. The root mean square error (RMSE) is 6.5 for such high values of CaO content (Clegg et al., submitted) and a  $H_2O$  content RMSE of 1.1 was evaluated using the calibration data in Fig. 2. Dispersion of the CaO and  $H_2O$  content is visible in the figure as well. As shown by the data from the country rock and points partially sampling the vein and from drill holes, several points fill the mixing trend with other phases which are mostly less hydrated (Fig. 4). The vertical dispersion seen in the data of nearly pure calcium sulfates, if not solely related to repeatability, could reflect mixtures with small amounts of anhydrite or variations in the bassanite water content. The assumption of 0.5 water of hydration in bassanite depends on relative humidity. Robertson and Bish (2013) have shown that exchange with the atmosphere could possibly occur in the current near-equatorial martian diurnal cycle of water vapor, leading to variable presence of 0.5 to 0.67  $H_2O$  molecules per chemical formula, resulting in water contents varying from 6.2 to 8.1 wt.% in the bassanite. Dedicated tests using ChemCam and REMS will help investigate if such exchange is occurring with the veins at Gale.

The data obtained in the drill holes is shown in Fig. 4 as well. In the Telegraph Peak drill hole, 10 of the 16 points sampled the country rock around the white vein, and their average water content is found to be 1.5 wt.%, which is consistent with the bulk water content provided by EGA of 1.2 wt.%. The 6 remaining points trend along a mixing line toward the bassanite composition with 2 points near 30 wt.% CaO. This trend confirms that the white vein hydration is consistent with bassanite. It is noteworthy that CheMin XRD analysis detected a small amount of calcium sulfate crystalline phases including bassanite and anhydrite in Telegraph

Peak at levels near the detection limit (i.e. <1 wt.%), but no gypsum. This supports the inference that the hydrogen signal seen by ChemCam is characteristic of bassanite, not of gypsum.

At John Klein, the only point with sulfur detection also trends towards bassanite but to a lower extent since most of the points did not sample the vein material. Here as well, CheMin XRD data has shown that bassanite (1.0 wt.%) and anhydrite (2.6 wt.%) were present, but not gypsum (Vaniman et al., 2014). For the 6 first points sampling the country rock in the hole, the average H<sub>2</sub>O content is found to be 2.2 wt.%, consistent again with the bulk water content of 2.3 wt.% measured by EGA.

Alternative sources of the hydrogen signal in ChemCam spectra of these veins can also be ruled out. First, although faint peaks of Fe and Mg in the spectra reveal the presence of another material or impurities mixed in the veins, the abundance is very small, as shown by CaO content close to the typical contents of pure calcium sulfate phases. Even if hydrated, such small quantities (a few wt.% at most) cannot contain H<sub>2</sub>O in such amounts as to bring the bulk water content near 6.9 wt.%. Second, surface adsorption of water could artificially increase the H signal. However, the measurements were taken during daytime, when relative humidities are very low on Mars (below REMS RH sensitivity of 2%). Moreover, other points within the drill holes would have likely been affected by surface adsorption as well. But Fig. 3 shows that the increase of the H signal is really associated with the vein in Telegraph Peak, and is not seen in the country rock. Finally, the good agreement with the theoretical value of 6.2 wt.% for bassanite, and with SAM analyses for the bulk samples, makes such a hypothesis very unlikely.

To summarize, all the exposed veins analyzed by ChemCam up to sol 1248 are found to consist predominantly of bassanite, and the XRD analyses from CheMin are consistent with the presence of bassanite in the bulk of the samples including veins analyzed by both CheMin and ChemCam instruments. However, anhydrite is found in a roughly similar amount as bassanite by CheMin in the John Klein sample. It should have been sampled at least a few times by ChemCam if it were contained in such amounts in most veins. The absence of pure anhydrite in any of the 69 ChemCam points, the vertical dispersion seen in Fig. 4 and the detection of the two different phases by CheMin XRD analyses, suggests that anhydrite could be a microcrystalline phase mixed within the rock matrix rather than present in the veins, although a small proportion of anhydrite intimately mixed with bassanite in the veins cannot be excluded.

#### 4. Discussion on thermodynamic stability and phase transitions kinetics

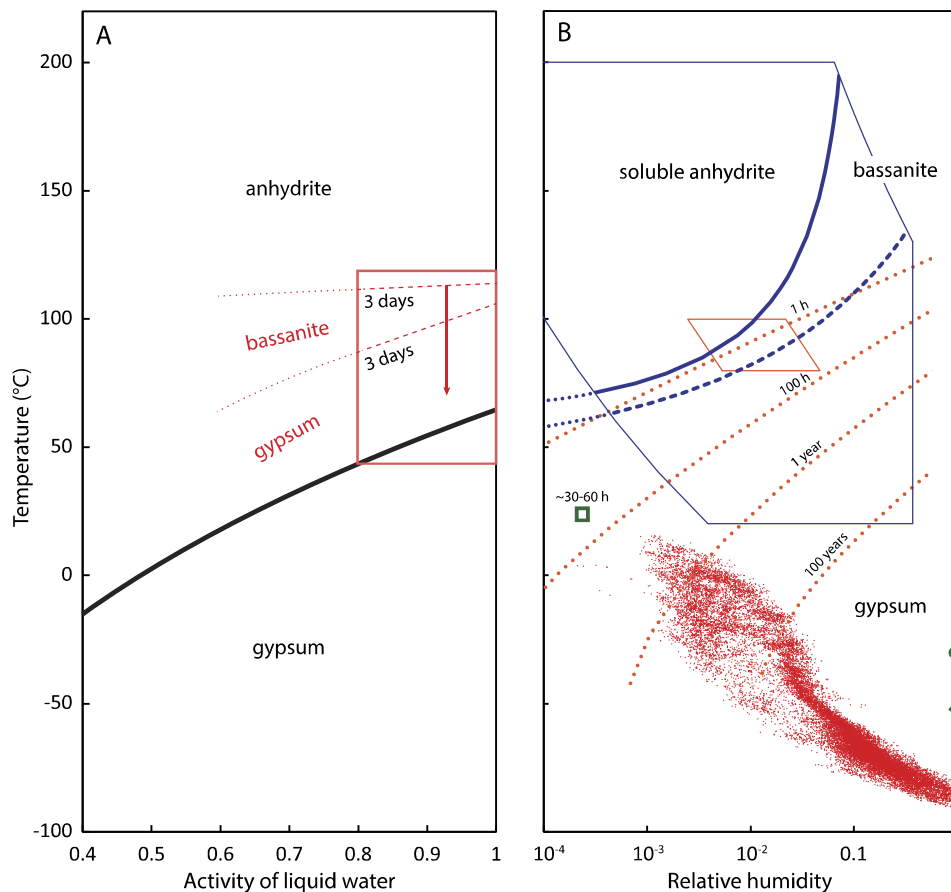
Bassanite, or calcium sulfate hemihydrate, is rare on Earth and often a product of alteration, but less frequently it can also be a primary mineral. It is found associated with gypsum in most cases. Bassanite was identified in volcanic ejecta (Spencer, 1913) and interpreted as dehydrated gypsum, but not as a magmatic mineral. It is also reported in directly deposited fumarolic mineral assemblages (Balić-Žunić et al., 2009). The largest occurrences of bassanite are found in highly arid zones and interpreted to be a dehydration product of gypsum at or near the surface: bassanite was found in salt lake deposits at shallow depths associated with gypsum gradually dehydrated from top to down (Mees, 1998) and in fluvial sediments that underwent hydration/dehydration cycles (Mees and De Dapper, 2005). Bassanite was also found in association with gypsum in a desert lake basin at burial depths greater than about 150 m (Allen and Kramer, 1953). Thin bassanite coatings around sand grains have formed by topotactic replacement of gypsum in an arid desert environment, in the absence of liquid water (Mees and Stoops, 2003). Bassanite was also reported in a semi-arid environment, in shallow acidic and saline desiccated

soils (Benison and Bowen, 2013), as well as in the upper section of gypsum-rich soil profiles (Akpokodje, 1984). In the latter case the bassanite/gypsum transition occurs at the depth of moisture penetration from below.

To our knowledge there is no site on Earth like Gale crater with a setting of millimeters to centimeters thick bassanite veins cross-cutting sedimentary country rocks. As a secondary mineral, bassanite most probably comes from the dehydration of gypsum. We do not consider bassanite hydration directly from anhydrite because there is no evidence in the literature for intermediate bassanite in the hydration process of anhydrite to gypsum (Hardie, 1967; Billo, 1987; Freyer and Voigt, 2003). On Earth, anhydrite is found in large amounts exposed at the surface in the saline and dry environments of sabkhas and is only seen to hydrate in the presence of liquid water (Warren, 1991). Under current conditions at Gale crater where the average humidity is much lower than in terrestrial deserts, and where liquid water or ice are not stable at the surface, the hydration of anhydrite is very unlikely. The Rocknest aeolian sand shadow analyzed by Curiosity at Gale crater was exposed at the surface for a substantially long period of time and yet anhydrite, and not bassanite or gypsum, was observed there (Bish et al., 2013). This confirms the inability of anhydrite to hydrate when exposed extensively to the current climate. Furthermore, high pressures are not considered in the following discussion on bassanite formation for the following reasons: bassanite was suggested to be stable in the presence of aqueous solution for a specific temperature range and only at pressures higher than 235 MPa (Yamamoto and Kennedy, 1969; Mirwald, 2006); if Gale crater was once completely filled, burying the calcium sulfates under 5 km of 2000 kg m<sup>-3</sup> sediments, the pressure achieved would not have exceeded ~40 MPa. Therefore, even if the aqueous event occurred at maximum burial, bassanite cannot be explained here by the high pressure effect, and temperature, water activity, or kinetic effects, should be invoked instead.

When calcium sulfates precipitate from solution, it has been shown that bassanite is a nano-phase precursor to the formation of gypsum (Van Driessche et al., 2012), but it is also a precursor of anhydrite in solution for potentially year-long durations (Ossorio et al., 2014), suggesting that bassanite could also have formed from direct precipitation under specific conditions.

For all the reasons mentioned previously, the discussion will focus on two scenarios, 1) direct precipitation of bassanite in aqueous solution, and 2) formation of gypsum veins first, then dehydration to bassanite due to desiccation in arid conditions. Fig. 5 summarizes thermodynamic equilibria of calcium sulfate phases overlaid with kinetic behavior results as a function of water activity and temperature. Boxes are used to represent the range of temperature and water activity of specific experiments reported here. Fig. 5(A) shows the thermodynamic equilibrium between anhydrite and gypsum in aqueous solution with variable water activity. Kinetic results from Ossorio et al. (2014) highlight the time-limited presence in solution of bassanite and gypsum in the anhydrite stability field. Fig. 5(B) shows experimental results for calcium sulfate phase transitions in air, where water activity corresponds to relative humidity. Bassanite dehydration to insoluble anhydrite is not represented here in this case but was reported to occur between 200 and 600 °C (Freyer and Voigt, 2003). The bassanite to soluble anhydrite reversible transition and gypsum to bassanite irreversible dehydration boundary from Oetzel et al. (2000) are shown. Additionally, extrapolated kinetic results on the dehydration of gypsum to bassanite from Robertson and Bish (2013) are represented as well, using dotted lines. These extrapolated kinetic trends should be considered indicative. In particular, the behavior at low temperatures is unknown.



**Fig. 5.** Calcium sulfate stability and kinetic data as a function of temperature and water activity, for an aqueous solution (A), and for different relative humidities (B). (A) Gypsum/anhydrite transition in aqueous solution (black line) (Raju and Atkinson, 1990; Freyer and Voigt, 2003) and the range covered by the kinetics experiments of Ossorio et al. (2014) (red lines and arrow). Kinetic boundaries (i.e. boundaries delimiting the phases found in solution after a specific timing) of the latter study are reported (red dashed lines) and represent the precursor phases found in solution after 3 days, with subsequent evolution path leading to the formation of anhydrite (red arrow). Extrapolated trends to lower water activities are shown in dotted red lines, and are only indicative. (B) Robertson and Bish (2013) investigated the time needed to start dehydration of gypsum (orange dotted lines) based on experiments performed in a specific narrow range (orange box). Dehydration of gypsum to bassanite at 0.7 Pa vapor pressure and 24 °C took ~30–60 h to initiate (green square) (Vaniman and Chipera, 2006). Additionally, bassanite hydration experiments in the presence of ice were performed for long durations (Vaniman et al., 2009): at –30 °C bassanite fully hydrated to gypsum in 2 yrs (green circle), but no gypsum was observed at –53 °C after 3 yrs (green diamond). Experiments by Oetzel et al. (2000) performed in a large range of temperature and air moisture (water vapor pressures range between 0.1 and 1000 mbar) (blue polygon) indicate reversible soluble anhydrite/bassanite transition (blue line), and irreversible gypsum to bassanite dehydration (dashed blue line). The duration of their experiment was not reported. Extrapolation of the transition trends to low RH are also represented (dotted blue lines). Hourly surface relative humidities and temperatures at Gale crater as derived from REMS data are shown in red. It represents the extent of diurnal variations over more than a Martian year, under which bassanite has been identified (this study).

#### 4.1. Direct precipitation of bassanite

Bassanite is a precursor to anhydrite precipitation for specific temperatures and water activity ranges: Ossorio et al. (2014) have shown that anhydrite growth rate is strongly dependent on temperature and is preceded by rapidly-formed bassanite. This is also true near the gypsum-anhydrite equilibrium, where bassanite forms massively first, followed by anhydrite formation only after some time in solution. Gypsum can even form at temperatures above its equilibrium, but will ultimately turn into anhydrite if still in contact with solution at these temperatures. Moreover, temperatures must remain relatively high for bassanite to persist for some time under aqueous conditions and not turn readily into gypsum (Fig. 5(A)). The effect of decreasing water activity is to increase the persistence time of the bassanite precursor: in a saline solution (water activity ~0.8) bassanite precipitates first for up to 2 months at 80 °C before turning into anhydrite (Ossorio et al., 2014). It has been suggested that the salinity of waters on Mars may have reached extreme levels (water activity down to 0.5) in a number of localities (Tosca et al., 2008). To our knowledge the phase transition kinetics of calcium sulfates was not tested down

to such extremely low water activities, but we can expect it would have resulted in the preservation of bassanite for even longer times in solution. These findings are particularly relevant to evaporitic environments where salinity reduces water activity. It was also reported that ions like phosphates act as retarders in the crystallization of gypsum and stabilize bassanite in solution (Wang and Meldrum, 2012). For example, this effect is suspected to stabilize bassanite found in crusts on the walls of caves containing large phosphate deposits (Onac and Veres, 2003), but at Gale crater no evidence for such impurities could be found within veins. In addition, there is yet no evidence of low water activities related to the presence of high-solubility salts (e.g. chlorides) in the veins, which would be found in such concentrated brines.

Direct precipitation of millimeter to centimeter thick bassanite veins – as seen at Gale crater – remains unlikely because of the narrow range of high temperatures and durations needed to avoid producing anhydrite or gypsum instead. Yet no evidence for bulk anhydrite has been found in the veins analyzed so far at Gale. This sets an upper limit, discussed below, for the precipitation temperature of the veins.

#### 4.2. Bassanite from gypsum dehydration

In this scenario, gypsum precipitated in the veins and then dehydrated into bassanite. Freyer and Voigt (2003) summarize the results of calcium sulfate thermodynamic stability in solution as a function of temperature and water activity. For gypsum to precipitate from solution, temperatures should be lower than 60 °C for a water activity of 1, and 27 °C for 0.7, otherwise bulk anhydrite would ultimately form (Fig. 5(A)). Therefore, from thermodynamic constraints, temperature had to remain below 60 °C when gypsum precipitated from the fluids at Gale crater. Subsequently, gypsum could have dehydrated into bassanite following exposure to hyperarid conditions. Indeed, bassanite has been documented on Earth mostly in arid settings (see references above), and it is known as plaster of Paris when produced from gypsum dehydration by heating in air. This dehydration process has been studied under various relative humidities (Fig. 5B) (Oetzel et al., 2000). A notable difference on Mars is the much lower surface temperature, which would imply much slower rates. There have been no long-exposure experiments of gypsum dehydration under truly martian conditions but a few experiments at higher temperatures and extrapolated to Mars suggest that dehydration could occur, but on a much longer time-scale than current diurnal and seasonal cycles (Fig. 5(B)) (Vaniman and Chipera, 2006; Robertson and Bish, 2013). Orbital data further suggests that bassanite is found in other sites at low latitudes (Mangold et al., 2010; Wray et al., 2010), and could therefore be more prevalent than gypsum under these climatic conditions. This dehydration process would be more efficient at depth due to higher subsurface temperatures, as a result of the geothermal gradient. Alternatively, dehydration could have been induced by impact-generated heat (Robertson and Bish, 2013). Although ChemCam observations done so far are mostly consistent with bassanite, the slow dehydration kinetics, not well constrained, do not rule out the possibility of minor gypsum residues in the sediments.

Once bassanite is formed, hydration to gypsum is unlikely at Gale crater. Vaniman et al. (2009) tested hydration of bassanite in contact with ice at low temperatures for as long as 3 yrs and found very sluggish gypsum formation, and at −53 °C, no gypsum was formed in this time interval. In Gale crater, frost was not directly identified, and environmental data from REMS (Fig. 5(B)) suggests that conditions for frost formation have been met only for a few nights in the first martian year that Curiosity spent on Mars, possibly resulting in the condensation of only a few tenths of microns of water ice (Martínez et al., 2015).

Although our observations are consistent with the presence of gypsum during the last contact with liquid water in the veins and subsequent dehydration to bassanite under more arid conditions, they do not rule out former distinct aqueous events. For instance, anhydrite could have been formerly present in the veins due to low water activity or high temperatures due to burial. It could then have hydrated to gypsum due to the presence of low temperature fluids as documented on Earth in a number of cases (Warren, 2006). In such cases, anhydrite hydration to gypsum is known to cause hydrofracturing of the bedrock (Shearman et al., 1972; Cosgrove, 2001; Philipp, 2008), which may explain the presence of a network of millimeter size veinlets along with thicker veins as seen by Curiosity (Nachon et al., 2014).

To date, no thick veins have been analyzed by CheMin so the vein mineralogy has not yet been examined by X-ray diffraction. The prevalence of anhydrite in CheMin XRD analyses of bulk sample still needs to be explained. Our results suggest the most likely hypothesis is that anhydrite is present in the bedrock, but absent or less common in veins. If anhydrite formed at an earlier stage within the sediments, it could suggest that the compaction was such that rock porosity remained below the percolation threshold,

isolating the anhydrite from water within the fractures where gypsum precipitated. Alternatively, the fluids could have percolated through the sediments and anhydrite could have formed locally due to higher salinity within the bedrock.

#### 5. Conclusions

On Mars, in-situ analyses of water have been scarce and limited to analyses of bulk samples by pyrolysis. ChemCam has the ability to detect hydrogen far more frequently and at a much finer spatial scale, typical of many diagenetic features observed by Curiosity. For instance, this enables a better assessment of the hydration states of salts and alteration products. The experiments reported here focused on the calibration of the hydrogen signal with a series of calcium sulfate samples, which complements rare laboratory data found in the literature on the quantification of hydrogen by the LIBS technique. Using a calibration of the hydrogen signal measured by ChemCam, our study indicates that the white veins cross-cutting sediments found in Gale crater are made predominantly of bassanite.

Because anhydrite is not found to hydrate under current conditions on Mars and the time and temperature range for bassanite direct precipitation is narrow, gypsum likely formed (either directly or as a result of anhydrite hydration under low-T, low-salinity aqueous conditions) and then dehydrated to bassanite. Gypsum formation implies that during the last presence of water in the veins, the temperature did not exceed 60 °C, otherwise anhydrite would have been found instead. Given current possible hypotheses on geothermal gradients and paleoclimates used by Borlina et al. (2015), this temperature limit could represent a maximum burial depth of 1.5 to 3 km during the Hesperian climate if the fluid temperature followed geothermal profiles. The subsequent formation and persistence of bassanite from gypsum found in the veins is consistent with hyperarid conditions and favored by burial or impacts, which would have increased the temperature of the sediments. The occurrence of anhydrite found in a mudstone crosscut by the veins remains to be explained. It could have formed separately, perhaps at higher temperature or due to the presence of more saline water percolating through the bedrock, before the formation of gypsum that ultimately dehydrated to produce bassanite.

#### Acknowledgements

This research was funded by Université Paul Sabatier as part of a PhD thesis, and experiments were conducted at Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP) with support from CNES. Funding for MSL and ChemCam operations and science in the US were provided by the NASA Mars Exploration Program. Funding for ChemCam operations in France was provided by CNES. The authors gratefully acknowledge the support of all of the people at JPL involved in making MSL a successful mission. The Raman spectroscopy analysis to assess the purity of the calcium sulfate pellets was performed by Olivier Beyssac and Sylvain Bernard from the Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPIC). The authors thankfully recognize their valuable help. The authors also thank Mikhail Zolotov and one anonymous reviewer for their helpful comments.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.07.045>.

## References

- Akpokodje, E.G., 1984. The occurrence of bassanite in some Australian arid-zone soils. *Chem. Geol.* 47 (3–4), 361–364. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90135-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(84)90135-9).
- Allen, R.D., Kramer, H., 1953. Occurrence of bassanite in two desert basins in southeastern California. *U.S. Geol. Surv.* 38, 1266–1268.
- Audouard, J., Poulet, F., Vincendon, M., Bibring, J.-P., Forget, F., Langevin, Y., Gondet, B., 2014. Mars surface thermal inertia and heterogeneities from OMEGA/MEX. *Icarus* 233, 194–213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2014.01.045>.
- Balić-Žunić, T., Garavelli, A., Acquafredda, P., Leonardsen, E., Jakobsson, S.P., 2009. Eldfellite, NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, a new fumarolic mineral from Eldfell volcano, Iceland. *Mineral. Mag.* 73 (1), 51–57. <http://dx.doi.org/10.1180/minmag.2009.073.1.51>.
- Benison, K.C., Bowen, B.B., 2013. Extreme sulfur-cycling in acid brine environments of Western Australia. *Chem. Geol.* 351, 154–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.05.018>.
- Billo, S.M., 1987. Petrology and kinetics of gypsum–anhydrite transitions. *J. Pet. Geol.* 10 (1), 73–85. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1747-5457.1987.tb00997.x>.
- Bish, D.L., et al., 2013. X-ray diffraction results from Mars science laboratory: mineralogy of rocknest at Gale crater. *Science* 341 (6153), 1238932. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1238932>.
- Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., King, S.J., Brown, A.J., Swayze, G.A., 2014. Spectral properties of Ca-sulfates; gypsum, bassanite, and anhydrite. *Am. Mineral.* 99 (10), 2105–2115. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2014-4756>.
- Borlina, C.S., Ehlmann, B.L., Kite, E.S., 2015. Modeling the thermal and physical evolution of Mount Sharp's sedimentary rocks, Gale Crater, Mars: implications for diagenesis on the MSL Curiosity rover traverse. *J. Geophys. Res., Planets* 120 (8), 2015JE004799. <http://dx.doi.org/10.1002/2015JE004799>.
- Clegg et al., submitted. Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam Instrument with an Expanded Geochemical Database. *Spectrochim. Acta B*.
- Cosgrove, J.W., 2001. Hydraulic fracturing during the formation and deformation of a basin; a factor in the dewatering of low-permeability sediments. *AAPG Bull.* 85 (4), 737–748. <http://dx.doi.org/10.1306/8626C997-173B-11D7-8645000102C1865D>.
- Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Wiens, R.C., Cousin, A., Clegg, S.M., Sirven, J.-B., Lasue, J., 2013. Independent component analysis classification of laser induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochim. Acta, Part B, At. Spectrosc.* 86, 31–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.003>.
- Freyer, D., Voigt, W., 2003. Crystallization and Phase Stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub>-based salts. *Monatsh. Chem.* 134 (5), 693–719. <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3>.
- Gendrin, A., et al., 2005. Sulfates in Martian layered terrains: the OMEGA/Mars express view. *Science* 307 (5715), 1587–1591. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1109087>.
- Gilmore, M.S., Greenwood, J.P., 2009. Gypsum and associated sulfates in Iani Chaos, Mars. *AGU Fall Meet.* 21, 4.
- Hardie, L.A., 1967. The gypsum–anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. *Am. Mineral.* 52, 171–200.
- Kurniawan, K.H., Tjia, M.O., Kagawa, K., 2014. Review of laser-induced plasma, its mechanism, and application to quantitative analysis of hydrogen and deuterium. *Appl. Spectrosc. Rev.* 49 (5), 323–434. <http://dx.doi.org/10.1080/05704928.2013.825267>.
- 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 (5715), 1581–1584. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1109438>.
- Le Mouélic, S., et al., 2015. The ChemCam remote micro-imager at Gale crater: review of the first year of operations on Mars. *Icarus* 249, 93–107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2014.05.030>.
- Mangold, N., Roach, L., Milliken, R., Le Mouélic, S., Ansan, V., Bibring, J.P., Masson, P., Mustard, J.F., Murchie, S., Neukum, G., 2010. A late Amazonian alteration layer related to local volcanism on Mars. *Icarus* 207, 265–276. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2009.10.015>.
- Martinez, G.M., et al., 2015. Potential sub-micrometer-thick frost events and soil water content at Gale crater: calculations from MSL/REMS measurements, vol. 46, p. 2277.
- Maurice, S., et al., 2012. The ChemCam instrument suite on the Mars science laboratory (MSL) rover: science objectives and mast unit description. *Space Sci. Rev.* 170 (1–4), 95–166. <http://dx.doi.org/10.1007/s11214-012-9912-2>.
- McLennan, S.M., et al., 2014. Elemental geochemistry of sedimentary rocks at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science* 343 (6169), 1244734. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1244734>.
- Mees, F., 1998. The alteration of glauconite in lacustrine deposits of the Taoudeni-Agorgott basin, northern Mali. *Sediment. Geol.* 117 (3–4), 193–205. [http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738\(98\)00042-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(98)00042-6).
- Mees, F., De Dapper, M., 2005. Vertical variations in bassanite distribution patterns in near-surface sediments, southern Egypt. *Sediment. Geol.* 181 (3–4), 225–229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.09.002>.
- Mees, F., Stoops, G., 2003. Circumgranular bassanite in a gypsum crust from eastern Algeria – a potential palaeosurface indicator. *Sedimentology* 50 (6), 1139–1145. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3091.2003.00598.x>.
- Meslin, P.-Y., et al., 2013. Soil diversity and hydration as observed by ChemCam at Gale crater, Mars. *Science* 341 (6153), 1238670. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1238670>.
- Mirwald, P.W., 2006. Dehydration study of gypsum–bassanite–anhydrite up to 3.5 GPa—indication of PVT anomalies of water at high pressure. *Geophys. Res. Abstr.* 8, 2724.
- Nachon, M., et al., 2014. Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars. *J. Geophys. Res., Planets* 119 (9), 2013JE004588. <http://dx.doi.org/10.1002/2013JE004588>.
- Oetzel, M., Heger, G., Koslowski, T., 2000. Einfluss von Umgebungsfeuchte und Temperatur auf die Phasenumwandlungen im System CaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. *ResearchGate* 53, 254–361.
- Onac, B.P., Veres, D.S., 2003. Sequence of secondary phosphates deposition in a karst environment: evidence from Magurici Cave (Romania). *Eur. J. Mineral.* 15 (4), 741–745. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0741>.
- Ossorio, M., Van Driessche, A.E.S., Pérez, P., García-Ruiz, J.M., 2014. The gypsum–anhydrite paradox revisited. *Chem. Geol.* 386, 16–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.026>.
- Philipp, S.L., 2008. Geometry and formation of gypsum veins in mudstones at Watchet, Somerset, SW England. *Geol. Mag.* 145 (6), 831–844. <http://dx.doi.org/10.1017/S0016756808005451>.
- Raju, K.U.G., Atkinson, G., 1990. The thermodynamics of “scale” mineral solubilities. 3. Calcium sulfate in aqueous sodium chloride. *J. Chem. Eng. Data* 35 (3), 361–367. <http://dx.doi.org/10.1021/je00061a038>.
- Rice, M.S., et al., 2013. Hydrated minerals at yellowknife bay, Gale crater, Mars: observations from Mastcam's science filters, vol. 23, p. 1795.
- Robertson, K., Bish, D., 2013. Constraints on the distribution of CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O phases on Mars and implications for their contribution to the hydrological cycle. *Icarus* 223 (1), 407–417. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.10.028>.
- Schröder, S., et al., 2015. Hydrogen detection with ChemCam at Gale crater. *Icarus* 249, 43–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2014.08.029>.
- Shearman, D.J., Mossop, G., Dunsmore, H., Martin, M., 1972. Origin of gypsum veins by hydraulic fracture. *J. Inst. Min. Metall. B* 149–155.
- Spencer, L.J., 1913. Sixth list of new mineral names. Bassanite. *Mineral. Mag.* 16 (354).
- Squyres, S.W., 2012. Clues to a hot, wet and violent ancient Mars: spirit in the Columbia hills and opportunity at Endeavour Crater. *AGU Fall Meet. Abstr.* 33, 3.
- Tosca, N.J., Knoll, A.H., McLennan, S.M., 2008. Water activity and the challenge for life on early Mars. *Science* 320 (5880), 1204–1207. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1155432>.
- Van Driessche, A.E.S., Benning, L.G., Rodriguez-Blanco, J.D., Ossorio, M., Bots, P., García-Ruiz, J.M., 2012. The role and implications of bassanite as a stable precursor phase to gypsum precipitation. *Science* 336 (6077), 69–72. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1215648>.
- Vaniman, D.T., Chipera, S.J., 2006. Transformations of Mg- and Ca-sulfate hydrates in Mars regolith. *Am. Mineral.* 91 (10), 1628–1642. <http://dx.doi.org/10.2138/am.2006.2092>.
- Vaniman, D.T., Bish, D.L., Chipera, S.J., 2009. Bassanite on Mars, vol. 40, p. 1654.
- Vaniman, D.T., et al., 2014. Mineralogy of a mudstone at yellowknife bay, Gale Crater, Mars. *Science* 343 (6169), 1243480. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1243480>.
- Wang, Y.W., Meldrum, F.C., 2012. Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate (bassanite) in solution. *J. Mater. Chem.* 22 (41), 22055–22062. <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm34087a>.
- Warren, J.K., 1991. Sulfate dominated sea-marginal and platform evaporative settings. Chapter 2. In: *Developments in Sedimentology*, vol. 50. Elsevier, pp. 69–187.
- Warren, J.K., 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer Science & Business Media.
- Weitz, C.M., Bishop, J.L., Grant, J.A., 2013. Gypsum, opal, and fluvial channels within a trough of Noctis Labyrinthus, Mars: implications for aqueous activity during the Late Hesperian to Amazonian. *Planet. Space Sci.* 87, 130–145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2013.08.007>.
- Wiens, R.C., et al., 2012. The ChemCam instrument suite on the Mars science laboratory (MSL) rover: body unit and combined system tests. *Space Sci. Rev.* 170 (1–4), 167–227. <http://dx.doi.org/10.1007/s11214-012-9902-4>.
- Wiens, R.C., et al., 2013. Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover. *Spectrochim. Acta, Part B, At. Spectrosc.* 82, 1–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.003>.
- Wray, J.J., Squyres, S.W., Roach, L.H., Bishop, J.L., Mustard, J.F., Noe Dobrea, E.Z., 2010. Identification of the Ca-sulfate bassanite in Mawrth Vallis, Mars. *Icarus* 209, 416–421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.06.001>.
- Yamamoto, H., Kennedy, G.C., 1969. Stability relations in the system CaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* A 267, 550–557.

# Bibliographie

- Abdul Rahman, M. T., N. Kawahara, K. Tsuboi, and E. Tomita (2015), Effect of ambient pressure on local concentration measurement of transient hydrogen jet in a constant-volume vessel using spark-induced breakdown spectroscopy, *Int. J. Hydrog. Energy*, 40(13), 4717–4725, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.121.
- Agee, C. B. et al. (2013), Unique Meteorite from Early Amazonian Mars: Water-Rich Basaltic Breccia Northwest Africa 7034, *Science*, 339(6121), 780–785, doi:10.1126/science.1228858.
- Alexiou, S. (2009), Overview of plasma line broadening, *High Energy Density Phys.*, 5(4), 225–233, doi:10.1016/j.hedp.2009.06.003.
- Allen, C. C., R. V. Morris, D. J. Lindstrom, M. M. Lindstrom, and J. P. Lockwood (1997), JSC Mars-1 - Martian regolith simulant, vol. 28.
- Anderson, R., and J. F. Bell (2010), Geologic mapping and characterization of Gale Crater and implications for its potential as a Mars Science Laboratory landing site, *Mars J.*, 5, 76–128, doi:10.1555/mars.2010.0004.
- Arvidson, R. E. (2016), Aqueous history of Mars as inferred from landed mission measurements of rocks, soils, and water ice, *J. Geophys. Res. Planets*, doi:10.1002/2016JE005079.
- Audouard, J., F. Poulet, M. Vincendon, R. E. Milliken, D. Jouglet, J.-P. Bibring, B. Gondet, and Y. Langevin (2014), Water in the Martian regolith from OMEGA/Mars Express, *J. Geophys. Res. Planets*, 119(8), 2014JE004649, doi:10.1002/2014JE004649.
- Baker, V. R., R. G. Strom, V. C. Gulick, J. S. Kargel, G. Komatsu, and V. S. Kale (1991), Ancient oceans, ice sheets and the hydrological cycle on Mars, *Nature*, 352(6336), 589–594, doi:10.1038/352589a0.
- Ball, A. J., V. Hohreiter, and D. W. Hahn (2005), Hydrogen leak detection using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 59(3), 348–353.
- Ballirano, P., A. Maras, S. Meloni, and R. Caminiti (2001), The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate (CaSO<sub>4</sub> center dot 0.5H(2)O), *Eur. J. Mineral.*, 13(5), 985–993, doi:10.1127/0935-1221/2001/0013/0985.
- Bandfield, J. L. (2008), High-silica deposits of an aqueous origin in western Hellas Basin, Mars, *Geophys. Res. Lett.*, 35(12), L12205, doi:10.1029/2008GL033807.
- Bandfield, J. L., T. D. Glotch, and P. R. Christensen (2003), Spectroscopic identification of carbonate minerals in the martian dust, *Science*, 301(5636), 1084–1087, doi:10.1126/science.1088054.
- Bandfield, J. L., E. S. Amador, and N. H. Thomas (2013), Extensive hydrated silica materials in western Hellas Basin, Mars, *Icarus*, 226(2), 1489–1498, doi:10.1016/j.icarus.2013.08.005.

- Banham, S., S. Gupta, D. Rubin, J. Watkins, D. Sumner, J. Grotzinger, K. W. Lewis, K. Edgett, L. Edgar, and K. Stack (2016), RECONSTRUCTION OF AN ANCIENT EOLIAN DUNE FIELD AT GALE CRATER, MARS: SEDIMENTARY ANALYSIS OF THE STIMSON FORMATION, in *ResearchGate*.
- Barabash, S., A. Fedorov, R. Lundin, and J.-A. Sauvaud (2007), Martian Atmospheric Erosion Rates, *Science*, *315*(5811), 501–503, doi:10.1126/science.1134358.
- Bell, J. F. et al. (2007), Mars Exploration Rover Pancam Multispectral Imaging of Rocks, Soils, and Dust at Gusev Crater and Meridiani Planum., in *The Martian Surface : Composition, Mineralogy, and Physical Properties*.
- Bibring, J.-P. et al. (2006), Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data, *Science*, *312*(5772), 400–404, doi:10.1126/science.1122659.
- Bish, D. L., J. William Carey, D. T. Vaniman, and S. J. Chipera (2003), Stability of hydrous minerals on the martian surface, *Icarus*, *164*(1), 96–103, doi:10.1016/S0019-1035(03)00140-4.
- Bish, D. L. et al. (2013), X-ray Diffraction Results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of Rocknest at Gale Crater, *Science*, *341*(6153), 1238932, doi:10.1126/science.1238932.
- Bishop, J. L., M. D. Lane, M. D. Dyar, S. J. King, A. J. Brown, and G. A. Swayze (2014), Spectral properties of Ca-sulfates; gypsum, bassanite, and anhydrite, *Am. Mineral.*, *99*(10), 2105–2115, doi:10.2138/am-2014-4756.
- Blake, D. et al. (2012), Characterization and Calibration of the CheMin Mineralogical Instrument on Mars Science Laboratory, *Space Sci. Rev.*, *170*(1–4), 341–399, doi:10.1007/s11214-012-9905-1.
- Blake, D. F. et al. (2013), Curiosity at Gale Crater, Mars: Characterization and Analysis of the Rocknest Sand Shadow, *Science*, *341*(6153), 1239505, doi:10.1126/science.1239505.
- Bogard, D. D., and P. Johnson (1983), Martian Gases in an Antarctic Meteorite?, *Science*, *221*(4611), 651–654, doi:10.1126/science.221.4611.651.
- Bouley, S., and R. A. Craddock (2014), Age dates of valley network drainage basins and subbasins within Sabae and Arabia Terrae, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, *119*(6), 2013JE004571, doi:10.1002/2013JE004571.
- Bouley, S., D. Baratoux, I. Matsuyama, F. Forget, A. Séjourné, M. Turbet, and F. Costard (2016), Late Tharsis formation and implications for early Mars, *Nature*, *531*(7594), 344–347, doi:10.1038/nature17171.
- Bousquet, B. et al. (2008), Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, *63*(10), 1085–1090, doi:10.1016/j.sab.2008.09.008.
- Boynton, W. v. et al. (2007), Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the low- and mid-latitude regions of Mars, *J. Geophys. Res. - Part E - Planets*, *112*(E12), (15 pp.), doi:10.1029/2007JE002887.
- Boynton, W. V. et al. (2009), Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site, *Science*, *325*(5936), 61–64, doi:10.1126/science.1172768.

- Brasser, R. (2012), The Formation of Mars: Building Blocks and Accretion Time Scale, *Space Sci. Rev.*, 174(1–4), 11–25, doi:10.1007/s11214-012-9904-2.
- Brennetot, R., J. L. Lacour, E. Vors, A. Rivoallan, D. Vailhen, and S. Maurice (2003), Mars analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (MALIS): influence of mars atmosphere on plasma emission and study of factors influencing plasma emission with the use of doehlert designs, *Appl. Spectrosc.*, 57(7), 744–752.
- Bristow, T. F. et al. (2015), The origin and implications of clay minerals from Yellowknife Bay, Gale crater, Mars, *Am. Mineral.*, 100(4), 824–836, doi:10.2138/am-2015-5077CCBYNCND.
- Burr, D. M., A. S. McEwen, and S. E. H. Sakimoto (2002), Recent aqueous floods from the Cerberus Fossae, Mars, *Geophys. Res. Lett.*, 29(1), 13–1, doi:10.1029/2001GL013345.
- Cabrol, N., and E. A. Grin (2001), The Evolution of Lacustrine Environments on Mars: Is Mars Only Hydrologically Dormant?, *Icarus*, 149(2), 291–328, doi:10.1006/icar.2000.6530.
- Cabrol, N. A., and E. A. Grin (1999), Distribution, Classification, and Ages of Martian Impact Crater Lakes, *Icarus*, 142, 160–172, doi:10.1006/icar.1999.6191.
- Cabrol, N. A., and E. A. Grin (2003), Overview on the formation of paleolakes and ponds on Mars, *Glob. Planet. Change*, 35(3–4), 199–219, doi:10.1016/S0921-8181(02)00127-3.
- Cabrol, N. A., E. A. Grin, H. E. Newsom, R. Landheim, and C. P. McKay (1999), Hydrogeologic Evolution of Gale Crater and Its Relevance to the Exobiological Exploration of Mars, *Icarus*, 139(2), 235–245, doi:10.1006/icar.1999.6099.
- Campbell, J. L., R. Gellert, M. Lee, C. L. Mallett, J. A. Maxwell, and J. M. O’Meara (2008), Quantitative in situ determination of hydration of bright high-sulfate Martian soils, *J. Geophys. Res. Planets*, 113(E6), E06S11, doi:10.1029/2007JE002959.
- Carr, M. H. (1987), Water on Mars, *Nature*, 326(6108), 30–35, doi:10.1038/326030a0.
- Carr, M. H., and G. D. Clow (1981), Martian channels and valleys: Their characteristics, distribution, and age, *Icarus*, 48(1), 27.
- Carr, M. H., and J. W. Head (2015), Martian surface/near-surface water inventory: Sources, sinks, and changes with time, *Geophys. Res. Lett.*, 42(3), 2014GL062464, doi:10.1002/2014GL062464.
- Carter, J., F. Poulet, J.-P. Bibring, N. Mangold, and S. Murchie (2013), Hydrous minerals on Mars as seen by the CRISM and OMEGA imaging spectrometers: Updated global view, *J. Geophys. Res. Planets*, 118(4), 831–858, doi:10.1029/2012JE004145.
- Chassefière, E., F. Leblanc, and B. Langlais (2007), The combined effects of escape and magnetic field histories at Mars, *Planet. Space Sci.*, 55, 343–357, doi:10.1016/j.pss.2006.02.003.
- Chauviré, B., B. Rondeau, and N. Mangold (submitted), Near Infrared signature of opal and chalcedony as a proxy for their condition of formation, *Am. Mineral.*



- Chen, M., T. Yuan, Z. Hou, Z. Wang, and Y. Wang (2015), Effects of moisture content on coal analysis using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, *112*, 23–33, doi:10.1016/j.sab.2015.08.003.
- Chipera, S. J., and D. T. Vaniman (2007), Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *71*(1), 241–250, doi:10.1016/j.gca.2006.07.044.
- Chou, I.-M., R. R. Seal II, and A. Wang (2013), The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences, *J. Asian Earth Sci.*, *62*, 734–758, doi:10.1016/j.jseaes.2012.11.027.
- Christensen, P. et al. (2003), Miniature Thermal Emission Spectrometer for the Mars Exploration Rovers, *J. Geophys. Res. E Planets*, *108*(12).
- Clark, B. C. et al. (2005), Chemistry and mineralogy of outcrops at Meridiani Planum, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *240*(1), 73–94, doi:10.1016/j.epsl.2005.09.040.
- Clayton, R. N., and T. K. Mayeda (1996), Oxygen isotope studies of achondrites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *60*(11), 1999–2017, doi:10.1016/0016-7037(96)00074-9.
- Cosgrove, J. W. (2001), Hydraulic fracturing during the formation and deformation of a basin; a factor in the dewatering of low-permeability sediments, *AAPG Bull.*, *85*(4), 737–748, doi:10.1306/8626C997-173B-11D7-8645000102C1865D.
- Cousin, A., V. Sautter, V. Payré, and O. Forni (submitted), Classification of Igneous Rocks analyzed by ChemCam at Gale Crater, Mars, *Icarus*.
- Cousin, A. et al. (2015a), Compositions of coarse and fine particles in martian soils at gale: A window into the production of soils, *Icarus*, *249*, 22–42, doi:10.1016/j.icarus.2014.04.052.
- Cousin, A. et al. (2015b), Igneous Rock Classification at Gale (Sols 13-800), vol. 46, p. 2452.
- Cremers, D. A., and L. J. Radziemski (2006), Basics of the LIBS Plasma, in *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, pp. 23–52, John Wiley & Sons, Ltd.
- Cristoforetti, G., A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, and N. Omenetto (2010), Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, *65*(1), 86–95, doi:10.1016/j.sab.2009.11.005.
- De Giacomo, A., M. Dell’Aglia, R. Gaudioso, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, and E. Tognoni (2008), Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy measurements, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, *63*(9), 980–987, doi:10.1016/j.sab.2008.06.010.
- De Hon, R. A. (1992), Martian lake basins and lacustrine plains, *Earth Moon Planets*, *56*(2), 95–122, doi:10.1007/BF00056352.

- Dehouck, E., S. M. McLennan, P.-Y. Meslin, A. Cousin, E. B. Rampe, R. V. Morris, N. L. Lanza, J. A. Hurowitz, W. Rapin, and MSL Science Team (2014a), Constraints on Abundances and Compositional Ranges of X-Ray Amorphous Components in Soils and Rocks at Gale Crater from Mass Balance Calculations, *LPI Contrib.*, 1791, 1224.
- Dehouck, E., S. M. McLennan, P.-Y. Meslin, A. Cousin, E. B. Rampe, N. L. Lanza, J. A. Hurowitz, W. Rapin, and MSL Science Team (2014b), Exploring the Composition and Nature of the X-Ray Amorphous Components of Martian Soil and Rocks at Gale Crater, Mars, vol. 45, p. 1454.
- Devismes, D., B. A. Cohen, and P. Y. Gillot (2015), Developing a Relationship Between LIBS Ablation and Pit Volume for In Situ Dating of Geologic Samples, vol. 46, p. 1406.
- Ding, H., L. Gao, H. Zheng, Y. Wang, T. Huang, L. Ding, W. Zhang, and L. Fang (2010), Experimental investigation of atmosphere and water vapor with laser induced breakdown spectroscopy, *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi Guang Pu*, 30(1), 1–5.
- Donahue, T. M. (2004), Accretion, loss, and fractionation of martian water, *Icarus*, 167(1), 225–227, doi:10.1016/j.icarus.2003.09.015.
- Dreibus, G., and H. Wanke (1985), Mars, a volatile-rich planet, *Meteoritics*, 20, 367–381.
- Effenberger, A. J., and J. R. Scott (2010), Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra, *Sensors*, 10(5), 4907–4925, doi:10.3390/s100504907.
- Eggleton, R. A., and D. B. Tilley (1998), Hisingerite; a ferric kaolin mineral with curved morphology, *Clays Clay Miner.*, 46(4), 400–413.
- Ehlmann, B. L., and J. Buz (2015), Mineralogy and fluvial history of the watersheds of Gale, Knobel, and Sharp craters: A regional context for the Mars Science Laboratory Curiosity’s exploration, *Geophys. Res. Lett.*, 42(2), 2014GL062553, doi:10.1002/2014GL062553.
- Ehlmann, B. L., J. F. Mustard, S. L. Murchie, J.-P. Bibring, A. Meunier, A. A. Fraeman, and Y. Langevin (2011), Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars, *Nature*, 479(7371), 53–60, doi:10.1038/nature10582.
- Ehlmann, B. L., G. Berger, N. Mangold, J. R. Michalski, D. C. Catling, S. W. Ruff, E. Chassefière, P. B. Niles, V. Chevrier, and F. Poulet (2012), Geochemical Consequences of Widespread Clay Mineral Formation in Mars’ Ancient Crust, *Space Sci. Rev.*, 174(1–4), 329–364, doi:10.1007/s11214-012-9930-0.
- Elkins-Tanton, L. T. (2008), Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for Earth and Mars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 271(1–4), 181–191, doi:10.1016/j.epsl.2008.03.062.
- Eseller, K., F.-Y. Yueh, and J. Singh (2011), Non-intrusive, on-line, simultaneous multi-species impurity monitoring in hydrogen using LIBS, *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, 102(4), 963–969, doi:10.1007/s00340-010-4202-8.
- Fabre, C., S. Maurice, A. Cousin, R. C. Wiens, O. Forni, V. Sautter, and D. Guillaume (2011), Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 66(3–4), 280–289, doi:10.1016/j.sab.2011.03.012.

- Farrell, W. M., J. J. Plaut, S. A. Cummer, D. A. Gurnett, G. Picardi, T. R. Watters, and A. Safaeinili (2009), Is the Martian water table hidden from radar view?, *Geophys. Res. Lett.*, *36*(15), L15206, doi:10.1029/2009GL038945.
- Fassett, C. I., and J. W. Head III (2008), Valley network-fed, open-basin lakes on Mars: Distribution and implications for Noachian surface and subsurface hydrology, *Icarus*, *198*(1), 37–56, doi:10.1016/j.icarus.2008.06.016.
- Feldman, W. C. et al. (2004a), Global distribution of near-surface hydrogen on Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, *109*(E9), E09006, doi:10.1029/2003JE002160.
- Feldman, W. C. et al. (2004b), Hydrated states of MgSO<sub>4</sub> at equatorial latitudes on Mars, *Geophys. Res. Lett.*, *31*(16), L16702, doi:10.1029/2004GL020181.
- Fialips, C. I., J. W. Carey, D. T. Vaniman, D. L. Bish, W. C. Feldman, and M. T. Mellon (2005), Hydration state of zeolites, clays, and hydrated salts under present-day martian surface conditions: Can hydrous minerals account for Mars Odyssey observations of near-equatorial water-equivalent hydrogen?, *Icarus*, *178*(1), 74–83, doi:10.1016/j.icarus.2005.04.020.
- Filiberto, J., and A. H. Treiman (2009), Martian magmas contained abundant chlorine, but little water, *Geol. Boulder*, *37*(12), 1087–1090, doi:10.1130/G30488A.1.
- Flahaut, J., C. Quantin, P. Allemand, P. Thomas, and L. Le Deit (2010), Identification, distribution and possible origins of sulfates in Capri Chasma (Mars), inferred from CRISM data, *J. Geophys. Res. Planets*, *115*(E11), E11007, doi:10.1029/2009JE003566.
- Flahaut, J., C. Quantin, H. Clenet, P. Allemand, J. F. Mustard, and P. Thomas (2012), Pristine Noachian crust and key geologic transitions in the lower walls of Valles Marineris: Insights into early igneous processes on Mars, *Icarus*, *221*(1), 420–435, doi:10.1016/j.icarus.2011.12.027.
- Flörke, O. W., B. Köhler-Herbertz, K. Langer, and I. Tönges (1982), Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *80*(4), 324–333, doi:10.1007/BF00378005.
- Forget, F., R. M. Haberle, F. Montmessin, B. Levrard, and J. W. Head (2006), Formation of Glaciers on Mars by Atmospheric Precipitation at High Obliquity, *Science*, *311*(5759), 368–371, doi:10.1126/science.1120335.
- Forni, O. et al. (2015), First detection of fluorine on Mars: Implications for Gale Crater’s geochemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *42*(4), 2014GL062742, doi:10.1002/2014GL062742.
- Freissinet, C. et al. (2015), Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, *120*(3), 2014JE004737, doi:10.1002/2014JE004737.
- Freyer, D., and W. Voigt (2003), Crystallization and Phase Stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub> – Based Salts, *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.*, *134*(5), 693–719, doi:10.1007/s00706-003-0590-3.
- Frydenvang, J. et al. (2016), Discovery of Silica-Rich Lacustrine and Eolian Sedimentary Rocks in Gale Crater, Mars, vol. 47, p. 2349.
- Gaillou, É. (2006), Relations entre nanostructure, propriétés physiques et mode de formation des opales A et CT., Nantes, 1 January.

- Gendrin, A. et al. (2005), Sulfates in Martian Layered Terrains: The OMEGA/Mars Express View, *Science*, 307(5715), 1587–1591, doi:10.1126/science.1109087.
- Gerhard, C., J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C. R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, and W. Viöl (2014), Quantitative analyses of glass via laser-induced breakdown spectroscopy in argon, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 101, 32–45, doi:10.1016/j.sab.2014.07.014.
- Gilmore, M. S., and J. P. Greenwood (2009), Gypsum and Associated Sulfates in Iani Chaos, Mars, *AGU Fall Meet.*, 21, 04.
- Glotch, T. D., J. L. Bandfield, P. R. Christensen, W. M. Calvin, S. M. McLennan, B. C. Clark, A. D. Rogers, and S. W. Squyres (2006), Mineralogy of the light-toned outcrop at Meridiani Planum as seen by the Miniature Thermal Emission Spectrometer and implications for its formation, *J. Geophys. Res. Planets*, 111(E12), E12S03, doi:10.1029/2005JE002672.
- Golombek, M. et al. (2012), Selection of the Mars Science Laboratory Landing Site, *Space Sci. Rev.*, 170(1–4), 641–737, doi:10.1007/s11214-012-9916-y.
- Griem, H. R. (1974), *Spectral line broadening by plasmas*.
- Grima, C., W. Kofman, J. Mouginot, R. J. Phillips, A. Hérique, D. Biccari, R. Seu, and M. Cutigni (2009), North polar deposits of Mars: Extreme purity of the water ice, *Geophys. Res. Lett.*, 36(3), L03203, doi:10.1029/2008GL036326.
- Grott, M., A. Morschhauser, D. Breuer, and E. Hauber (2011), Volcanic outgassing of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on Mars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 308(3–4), 391–400, doi:10.1016/j.epsl.2011.06.014.
- Grott, M. et al. (2012), Long-Term Evolution of the Martian Crust-Mantle System, *Space Sci. Rev.*, 174(1–4), 49–111, doi:10.1007/s11214-012-9948-3.
- Grotzinger, J. P. et al. (2012), Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation, *Space Sci. Rev.*, 170(1–4), 5–56, doi:10.1007/s11214-012-9892-2.
- Grotzinger, J. P. et al. (2014), A Habitable Fluvio-Lacustrine Environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science*, 343(6169), 1242777, doi:10.1126/science.1242777.
- Grotzinger, J. P. et al. (2015), Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, Gale crater, Mars, *Science*, 350(6257), aac7575, doi:10.1126/science.aac7575.
- Grove, T. L., N. Chatterjee, S. W. Parman, and E. Médard (2006), The influence of H<sub>2</sub>O on mantle wedge melting, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 249(1–2), 74–89, doi:10.1016/j.epsl.2006.06.043.
- Hahn, D. W., and N. Omenetto (2010), Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community, *Appl. Spectrosc.*, 64(12), 335–366, doi:10.1366/000370210793561691.
- Hahn, D. W., and N. Omenetto (2012), Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Appl. Spectrosc.*, 66(4), 347–419, doi:10.1366/11-06574.

- Hanley, J., V. F. Chevrier, J. B. Dalton, and C. S. Jamieson (2011), Reflectance spectra of low-temperature chloride and perchlorate hydrates relevant to planetary remote sensing, in *Lunar and Planetary Science Conference*, vol. 42, p. 2327.
- Hatch, J. E. (1984), *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, ASM International.
- Hausrath, E. M., W. Goetz, A. Cousin, R. C. Wiens, P.-Y. Meslin, and W. Rapin (2016), Signs of Transport of Chemical Elements and Soil-Forming Processes in Surface Soils at Gale Crater, Mars, vol. 47, p. 2493.
- Hori, M., R. S. Hayano, M. Fukuta, T. Koyama, H. Nobusue, and J. Tanaka (2009), Large-area imager of hydrogen leaks in fuel cells using laser-induced breakdown spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 80(10), 103104, doi:10.1063/1.3244089.
- Hurowitz, J. A., S. M. McLennan, N. J. Tosca, R. E. Arvidson, J. R. Michalski, D. W. Ming, C. Schröder, and S. W. Squyres (2006), In situ and experimental evidence for acidic weathering of rocks and soils on Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, 111(E2), E02S19, doi:10.1029/2005JE002515.
- Hynek, B. M., M. Beach, and M. R. T. Hoke (2010), Updated global map of Martian valley networks and implications for climate and hydrologic processes, *J. Geophys. Res. Planets*, 115(E9), E09008, doi:10.1029/2009JE003548.
- Iida, Y. (1990), Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 45(12), 1353–1367, doi:10.1016/0584-8547(90)80188-O.
- Ingrin, J., and H. Skogby (2000), Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals, *Eur. J. Mineral.*, 12(3), 543–570, doi:10.1127/0935-1221/2000/0012-0543.
- Irwin, R. P., R. A. Craddock, and A. D. Howard (2005), Interior channels in Martian valley networks: Discharge and runoff production, *Geology*, 33(6), 489–492, doi:10.1130/G21333.1.
- Jakosky, B. M., J. M. Grebowsky, J. G. Luhmann, and D. A. Brain (2015), Initial results from the MAVEN mission to Mars, *Geophys. Res. Lett.*, 42(21), 2015GL065271, doi:10.1002/2015GL065271.
- Jones, B., and R. W. Renaut (2004), Water content of Opal-A: Implications for the origin of laminae in geyserite and sinter, *J. Sediment. Res.*, 74(1), 117–128, doi:10.1306/052403740117.
- Karato, S. (2008), Effects of pressure and water, in *Deformation of Earth Materials: An Introduction to the Rheology of Solid Earth* by Shun-ichiro Karato, vol. 166, pp. 2095–2096.
- Karunatillake, S., J. J. Wray, O. Gasnault, S. M. McLennan, A. D. Rogers, S. W. Squyres, W. V. Boynton, J. R. Skok, L. Ojha, and N. Olsen (2014), Sulfates hydrating bulk soil in the Martian low and middle latitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 41(22), 2014GL061136, doi:10.1002/2014GL061136.
- Kite, E. S., K. W. Lewis, M. P. Lamb, C. E. Newman, and M. I. Richardson (2013), Growth and form of the mound in Gale Crater, Mars: Slope wind enhanced erosion and transport, *Geology*, 41(5), 543–546, doi:10.1130/G33909.1.
- Knight, A. K., N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, and M. J. Ferris (2000), Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration, *Appl. Spectrosc.*, (3), doi:10.1366/0003702001949591.

- Krasnopolsky, V. (2000), On the Deuterium Abundance on Mars and Some Related Problems, *Icarus*, 148(2), 597–602, doi:10.1006/icar.2000.6534.
- Kronyak, R. E., L. C. Kah, D. L. Blaney, D. Y. Sumner, M. R. Fisk, W. Rapin, M. Nachon, N. Mangold, J. P. Grotzinger, and R. C. Wiens (2015), Garden City Vein Complex, Gale Crater, Mars: Implications for Late Diagenetic Fluid Flow, *AGU Fall Meet. Abstr.*, 43.
- Kuntze, R. A. (1965), Effect of Water Vapor on the Formation of Modifications, *Can. J. Chem.*, 43(9), 2522–2529, doi:10.1139/v65-346.
- Kurniawan, K. H., M. O. Tjia, and K. Kagawa (2014), Review of Laser-Induced Plasma, Its Mechanism, and Application to Quantitative Analysis of Hydrogen and Deuterium, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 49(5), 323–434, doi:10.1080/05704928.2013.825267.
- Lammer, H., J. F. Kasting, E. Chassefière, R. E. Johnson, Y. N. Kulikov, and F. Tian (2008), Atmospheric Escape and Evolution of Terrestrial Planets and Satellites, in *Comparative Aeronomy*, edited by A. F. Nagy, A. Balogh, T. E. Cravens, M. Mendillo, and I. Mueller-Wodarg, pp. 399–436, Springer New York.
- Lammer, H. et al. (2012), Outgassing History and Escape of the Martian Atmosphere and Water Inventory, *Space Sci. Rev.*, 174(1–4), 113–154, doi:10.1007/s11214-012-9943-8.
- Langevin, Y., F. Poulet, J.-P. Bibring, B. Schmitt, S. Douté, and B. Gondet (2005), Summer Evolution of the North Polar Cap of Mars as Observed by OMEGA/Mars Express, *Science*, 307(5715), 1581–1584, doi:10.1126/science.1109438.
- Lanza, N. L. et al. (2015), Understanding the signature of rock coatings in laser-induced breakdown spectroscopy data, *Icarus*, 249, 62–73, doi:10.1016/j.icarus.2014.05.038.
- Laskar, J., A. C. M. Correia, M. Gastineau, F. Joutel, B. Levrard, and P. Robutel (2004), Long term evolution and chaotic diffusion of the insolation quantities of Mars, *Icarus*, 170(2), 343–364, doi:10.1016/j.icarus.2004.04.005.
- Lasue, J., N. Mangold, E. Hauber, S. Clifford, W. Feldman, O. Gasnault, C. Grima, S. Maurice, and O. Mosis (2012a), Quantitative Assessments of the Martian Hydrosphere, *Space Sci. Rev.*, 174(1–4), 155–212, doi:10.1007/s11214-012-9946-5.
- Lasue, J., R. C. Wiens, S. M. Clegg, D. T. Vaniman, K. H. Joy, S. Humphries, A. Mezzacappa, N. Melikechi, R. E. McInroy, and S. Bender (2012b), Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration, *J. Geophys. Res. Planets*, 117(E1), E01002, doi:10.1029/2011JE003898.
- Lasue, J. et al. (2014), ChemCam Analysis of Martian Fine Dust, vol. 45, p. 1224.
- Lasue, J., S. M. Clegg, O. Forni, A. Cousin, R. C. Wiens, N. L. Lanza, N. Mangold, L. Le Deit, and O. Gasnault (2016), Observation of > 5 wt% zinc by ChemCam LIBS at the Kimberley, Gale Crater, Mars, *J Geophys Res Planets*, 121, 338–352.
- Le Deit, L., E. Hauber, F. Fueten, M. Pondrelli, A. P. Rossi, and R. Jaumann (2013), Sequence of infilling events in Gale Crater, Mars: Results from morphology, stratigraphy, and mineralogy, *J. Geophys. Res. Planets*, 118, 2439–2473, doi:10.1002/2012JE004322.

- Le Deit, L. et al. (2016), The potassic sedimentary rocks in Gale Crater, Mars, as seen by ChemCam on board Curiosity, *J. Geophys. Res. Planets*, *121*(5), 2015JE004987, doi:10.1002/2015JE004987.
- Le Mouélic, S. et al. (2015), The ChemCam Remote Micro-Imager at Gale crater: Review of the first year of operations on Mars, *Icarus*, *249*, 93–107, doi:10.1016/j.icarus.2014.05.030.
- Lee, Y.-I., K. Song, H.-K. Cha, J.-M. Lee, M.-C. Park, G.-H. Lee, and J. Sneddon (1997), Influence of Atmosphere and Irradiation Wavelength on Copper Plasma Emission Induced by Excimer and Q-switched Nd:YAG Laser Ablation, *Appl. Spectrosc.*, *51*(7), 959–964.
- Lei, W., V. Motto-Ros, M. Boueri, Q. Ma, D. Zhang, L. Zheng, H. Zeng, and J. Yu (2009), Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, *64*(9), 891–898, doi:10.1016/j.sab.2009.07.015.
- Leshin, L. A., S. Epstein, and E. M. Stolper (1996), Hydrogen isotope geochemistry of SNC meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *60*(14), 2635–2650, doi:10.1016/0016-7037(96)00122-6.
- Leshin, L. A. et al. (2013), Volatile, Isotope, and Organic Analysis of Martian Fines with the Mars Curiosity Rover, *Science*, *341*(6153), 1238937, doi:10.1126/science.1238937.
- Léveillé, R. J. et al. (2014), Chemistry of fracture-filling raised ridges in Yellowknife Bay, Gale Crater: Window into past aqueous activity and habitability on Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, *119*(11), 2014JE004620, doi:10.1002/2014JE004620.
- Lie, Z. et al. (2013), Direct evidence of mismatching effect on H emission in laser-induced atmospheric helium gas plasma, *J. Appl. Phys.*, *113*(5), 053301, doi:10.1063/1.4789817.
- Lie, Z. S., H. Niki, K. Kagawa, M. O. Tjia, R. Hedwig, M. Pardede, E. Jobiliong, M. M. Suliyanti, S. N. Abdulmadjid, and K. H. Kurniawan (2011), Observation of exclusively He-induced H emission in cooled laser plasma, *J. Appl. Phys.*, *109*(10), 103305, doi:10.1063/1.3592351.
- Lie, Z. S., M. Pardede, M. O. Tjia, K. H. Kurniawan, and K. Kagawa (2015), Nanosecond Nd-YAG laser induced plasma emission characteristics in low pressure CO<sub>2</sub> ambient gas for spectrochemical application on Mars, *J. Appl. Phys.*, *118*(8), 083304, doi:10.1063/1.4929570.
- Litvak, M. L. et al. (2014), Local variations of bulk hydrogen and chlorine-equivalent neutron absorption content measured at the contact between the Sheepbed and Gillespie Lake units in Yellowknife Bay, Gale Crater, using the DAN instrument onboard Curiosity, *J. Geophys. Res. Planets*, *119*(6), 2013JE004556, doi:10.1002/2013JE004556.
- Litvak, M. L. et al. (2016), Hydrogen and chlorine abundances in the Kimberley formation of Gale crater measured by the DAN instrument on board the Mars Science Laboratory Curiosity rover, *J. Geophys. Res. Planets*, *121*(5), 2015JE004960, doi:10.1002/2015JE004960.
- Liu, Y., L. Gigant, M. Baudelet, and M. Richardson (2012), Correlation between laser-induced breakdown spectroscopy signal and moisture content, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, *73*, 71–74, doi:10.1016/j.sab.2012.07.009.
- London, D., R. L. Hervig, and G. B. Morgan (1988), Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite systems; experimental results with Macusani glass at 200 MPa, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *99*(3), 360–373.

- Lunine, J. I., J. Chambers, A. Morbidelli, and L. A. Leshin (2003), The origin of water on Mars, *Icarus*, *165*(1), 1–8, doi:10.1016/S0019-1035(03)00172-6.
- Lynne, B. Y., and K. A. Campbell (2004), Morphologic and Mineralogic Transitions From Opal-A to Opal-CT in Low-Temperature Siliceous Sinter Diagenesis, Taupo Volcanic Zone, New Zealand, *J. Sediment. Res.*, *74*(4), 561–579, doi:10.1306/011704740561.
- Lynne, B. Y., K. A. Campbell, J. N. Moore, and P. R. L. Browne (2005), Diagenesis of 1900-year-old siliceous sinter (opal-A to quartz) at Opal Mound, Roosevelt Hot Springs, Utah, U.S.A., *Sediment. Geol.*, *179*(3–4), 249–278, doi:10.1016/j.sedgeo.2005.05.012.
- Madeleine, J.-B., F. Forget, J. W. Head, B. Levrard, F. Montmessin, and E. Millour (2009), Amazonian northern mid-latitude glaciation on Mars: A proposed climate scenario, *Icarus*, *203*(2), 390–405, doi:10.1016/j.icarus.2009.04.037.
- Mahaffy, P. R. et al. (2012), The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite, *Space Sci. Rev.*, *170*(1–4), 401–478, doi:10.1007/s11214-012-9879-z.
- Manga, M. (2004), Martian floods at Cerberus Fossae can be produced by groundwater discharge, *Geophys. Res. Lett.*, *31*(2), L02702, doi:10.1029/2003GL018958.
- Mangold, N., and V. Ansan (2006), Detailed study of an hydrological system of valleys, a delta and lakes in the Southwest Thaumasia region, Mars, *Icarus*, *180*, 75–87, doi:10.1016/j.icarus.2005.08.017.
- Mangold, N., C. Quantin, V. Ansan, C. Delacourt, and P. Allemand (2004), Evidence for Precipitation on Mars from Dendritic Valleys in the Valles Marineris Area, *Science*, *305*(5680), 78–81, doi:10.1126/science.1097549.
- Mangold, N., E. S. Kite, M. G. Kleinhans, H. Newsom, V. Ansan, E. Hauber, E. Kraal, C. Quantin, and K. Tanaka (2012), The origin and timing of fluvial activity at Eberswalde crater, Mars, *Icarus*, *220*(2), 530–551, doi:10.1016/j.icarus.2012.05.026.
- Mangold, N. et al. (2016), Composition of conglomerates analyzed by the Curiosity rover: Implications for Gale Crater crust and sediment sources, *J. Geophys. Res. Planets*, *121*(3), 2015JE004977, doi:10.1002/2015JE004977.
- Mangold, N. et al. (2017), Classification scheme for sedimentary and igneous rocks in Gale crater, Mars, *Icarus*, *284*, 1–17, doi:10.1016/j.icarus.2016.11.005.
- Manning, C. V., Y. Ma, D. A. Brain, C. P. McKay, and K. J. Zahnle (2011), Parametric analysis of modeled ion escape from Mars, *Icarus*, *212*, 131–137, doi:10.1016/j.icarus.2010.11.028.
- Maurice, S., W. Feldman, B. Diez, O. Gasnault, D. J. Lawrence, A. Pathare, and T. Prettyman (2011), Mars Odyssey neutron data: 1. Data processing and models of water-equivalent-hydrogen distribution, *J. Geophys. Res. Planets*, *116*(E11), E11008, doi:10.1029/2011JE003810.
- Maurice, S. et al. (2012), The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description, *Space Sci. Rev.*, *170*(1–4), 95–166, doi:10.1007/s11214-012-9912-2.



- Maurice, S. et al. (2016), ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars, *J. Anal. At. Spectrom.*, 31(4), 863–889, doi:10.1039/C5JA00417A.
- McCubbin, F. M., A. Smirnov, H. Nekvasil, J. Wang, E. Hauri, and D. H. Lindsley (2010), Hydrous magmatism on Mars: A source of water for the surface and subsurface during the Amazonian, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 292(1–2), 132–138, doi:10.1016/j.epsl.2010.01.028.
- McCubbin, F. M., E. H. Hauri, S. M. Elardo, K. E. V. Kaaden, J. Wang, and C. K. Shearer (2012), Hydrous melting of the martian mantle produced both depleted and enriched shergottites, *Geology*, 40(8), 683–686, doi:10.1130/G33242.1.
- McGlynn, I. O., C. M. Fedo, and H. Y. McSween (2012), Soil mineralogy at the Mars Exploration Rover landing sites: An assessment of the competing roles of physical sorting and chemical weathering, *J. Geophys. Res. Planets*, 117(E1), E01006, doi:10.1029/2011JE003861.
- McSween, H. Y., T. L. Grove, R. C. F. Lentz, J. C. Dann, A. H. Holzheid, L. R. Riciputi, and J. G. Ryan (2001), Geochemical evidence for magmatic water within Mars from pyroxenes in the Shergotty meteorite, *Nature*, 409(6819), 487–490, doi:10.1038/35054011.
- Mees, F. (1998), The alteration of glauberite in lacustrine deposits of the Taoudenni-Agorgott basin, northern Mali, *Sediment. Geol.*, 117(3–4), 193–205, doi:10.1016/s0037-0738(98)00042-6.
- Mees, F., and M. De Dapper (2005), Vertical variations in bassanite distribution patterns in near-surface sediments, southern Egypt, *Sediment. Geol.*, 181(3–4), 225–229, doi:10.1016/j.sedgeo.2005.09.002.
- Mees, F., and G. Stoops (2003), Circumgranular bassanite in a gypsum crust from eastern Algeria - a potential palaeosurface indicator, *Sedimentology*, 50(6), 1139–1145, doi:10.1046/j.1365-3091.2003.00598.x.
- Melikechi, N. et al. (2014), Correcting for variable laser-target distances of laser-induced breakdown spectroscopy measurements with ChemCam using emission lines of Martian dust spectra, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 96, 51–60, doi:10.1016/j.sab.2014.04.004.
- Mellon, M. T. et al. (2009), Ground ice at the Phoenix Landing Site: Stability state and origin, *J. Geophys. Res. Planets*, 114(E1), E00E07, doi:10.1029/2009JE003417.
- Meslin, P.-Y. et al. (2013), Soil Diversity and Hydration as Observed by ChemCam at Gale Crater, Mars, *Science*, 341(6153), 1238670, doi:10.1126/science.1238670.
- Meslin, P.-Y. et al. (2016), Calibration of the Fluorine, Chlorine and Hydrogen Content of Apatites With the ChemCam LIBS Instrument, 21-25 Mar. 2016, United States.
- Mezzacappa, A. et al. (2016), Application of distance correction to ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 120, 19–29, doi:10.1016/j.sab.2016.03.009.
- Michalski, J. R., and P. B. Niles (2010), Deep crustal carbonate rocks exposed by meteor impact on Mars, *Nat. Geosci.*, 3(11), 751–755, doi:10.1038/ngeo971.

- Milliken, R. E., and J. F. Mustard (2007), Estimating the water content of hydrated minerals using reflectance spectroscopy: II. Effects of particle size, *Icarus*, 189(2), 574–588, doi:10.1016/j.icarus.2006.12.028.
- Milliken, R. E. et al. (2008), Opaline silica in young deposits on Mars, *Geology*, 36(11), 847–850, doi:10.1130/G24967A.1.
- Milliken, R. E., J. P. Grotzinger, and B. J. Thomson (2010), Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater, *Geophys. Res. Lett.*, 37(4), @CitationL04201-@CitationL04201, doi:10.1029/2009GL041870.
- Ming, D. W., R. V. Morris, and B. C. Clark (2007), Aqueous alteration on Mars, in *The Martian Surface : Composition, Mineralogy and Physical Properties*.
- Ming, D. W. et al. (2014), Volatile and Organic Compositions of Sedimentary Rocks in Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science*, 343(6169), 1245267, doi:10.1126/science.1245267.
- Miziolek, A. W., V. Palleschi, and I. Schechter (Eds.) (2006), History and fundamentals of LIBS, in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, pp. 1–39, Cambridge University Press, Cambridge.
- Moon, Y., J. H. Han, J. J. Lee, and S. Jeong (2015), Influence of water content on the laser-induced breakdown spectroscopy analysis of human cell pellet, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 114, 27–33, doi:10.1016/j.sab.2015.09.020.
- Morbidelli, A., J. Chambers, J. I. Lunine, J. M. Petit, F. Robert, G. B. Valsecchi, and K. E. Cyr (2000), Source regions and time scales for the delivery of water to Earth, *Meteorit. Planet. Sci.*, 35, 1309–1320, doi:10.1111/j.1945-5100.2000.tb01518.x.
- Morris, R. V. et al. (2016), Silicic volcanism on Mars evidenced by tridymite in high-SiO<sub>2</sub> sedimentary rock at Gale crater, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 113(26), 7071–7076, doi:10.1073/pnas.1607098113.
- van der Mullen, J. A. M. (1989), On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas—I. Thermodynamic equilibrium considered on the elementary level, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 44(11), 1067–1080, doi:10.1016/0584-8547(89)80107-7.
- Murchie, S. L. et al. (2009), A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter, *J. Geophys. Res. Planets*, 114(E2), E00D06, doi:10.1029/2009JE003342.
- Musselwhite, D. S., H. A. Dalton, W. S. Kiefer, and A. H. Treiman (2005), Experimental petrology of the basaltic shergottite Yamato-980459: Implications for the thermal structure of the Martian mantle, *Meteorit. Planet. Sci. Arch.*, 41(9), 1271–1290.
- Mustard, J. F. et al. (2008), Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument, *Nature*, 454(7202), 305–309, doi:10.1038/nature07097.
- Mysen, B. O., D. Virgo, R. K. Popp, and C. M. Bertka (1998), The role of H<sub>2</sub>O in Martian magmatic systems, *Am. Mineral.*, 83(9–10), 942–946.

- Nachon, M. et al. (2014a), Calcium Sulfate Characterized by ChemCam/Curiosity at Gale Crater, Mars, *LPI Contrib.*, 1791, 1334.
- Nachon, M. et al. (2014b), Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, 119(9), 2013JE004588, doi:10.1002/2013JE004588.
- Nachon, M. et al. (2015), Diagenetic Features Analyzed by ChemCam/Curiosity at Pahrump Hills, Gale Crater, Mars, vol. 46, p. 1524.
- Nachon, M. et al. (2016), Chemistry of diagenetic features analyzed by ChemCam at Pahrump Hills, Gale crater, Mars, *Icarus*, doi:10.1016/j.icarus.2016.08.026.
- Newman, S., E. M. Stolper, and S. Epstein (1986), Measurement of water in rhyolitic glasses; calibration of an infrared spectroscopic technique, *Am. Mineral.*, 71(11–12), 1527–1541.
- Newsom, H. E. et al. (2016), The Materials at an Unconformity Between the Murray and Stimson Formations at Marias Pass, Gale Crater, Mars, vol. 47, p. 2397.
- Niles, P. B., D. C. Catling, G. Berger, E. Chassefière, B. L. Ehlmann, J. R. Michalski, R. Morris, S. W. Ruff, and B. Sutter (2012), Geochemistry of Carbonates on Mars: Implications for Climate History and Nature of Aqueous Environments, *Space Sci. Rev.*, 174(1–4), 301–328, doi:10.1007/s11214-012-9940-y.
- Ody, A., F. Poulet, Y. Langevin, J.-P. Bibring, G. Bellucci, F. Altieri, B. Gondet, M. Vincendon, J. Carter, and N. Manaud (2012), Global maps of anhydrous minerals at the surface of Mars from OMEGA/MEx, *J. Geophys. Res. Planets*, 117(E11), E00J14, doi:10.1029/2012JE004117.
- Oetzel, M., G. Heger, and T. Koslowski (2000), Einfluss von Umgebungsfeuchte und Temperatur auf die Phasenumwandlungen im System CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, *ResearchGate*, 53, 254–361.
- Ohtani, E. (2015), Hydrous minerals and the storage of water in the deep mantle, *Chem. Geol.*, 418, 6–15, doi:10.1016/j.chemgeo.2015.05.005.
- Ojha, L., M. B. Wilhelm, S. L. Murchie, A. S. McEwen, J. J. Wray, J. Hanley, M. Massé, and M. Chojnacki (2015), Spectral evidence for hydrated salts in recurring slope lineae on Mars, *Nat. Geosci.*, 8(11), 829–832, doi:10.1038/ngeo2546.
- Ollila, A. M. et al. (2014), Trace element geochemistry (Li, Ba, Sr, and Rb) using Curiosity's ChemCam: Early results for Gale crater from Bradbury Landing Site to Rocknest, *J. Geophys. Res. Planets*, 119(1), 2013JE004517, doi:10.1002/2013JE004517.
- Ossorio, M., A. E. S. Van Driessche, P. Pérez, and J. M. García-Ruiz (2014), The gypsum–anhydrite paradox revisited, *Chem. Geol.*, 386, 16–21, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.07.026.
- Owen, T., J. P. Maillard, C. de Bergh, and B. L. Lutz (1988), Deuterium on Mars: The Abundance of HDO and the Value of D/H, *Science*, 240(4860), 1767–1767, doi:10.1126/science.240.4860.1767.
- Pardede, M. et al. (2007), Comparative study of laser-induced plasma emission of hydrogen from zircaloy-2 samples in atmospheric and low pressure ambient helium gas, *Appl. Phys. B*, 89(2–3), 291–298, doi:10.1007/s00340-007-2780-x.

- Pardini, L., S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, R. Gaudiuso, A. De Giacomo, D. M. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, G. de Holanda Cavalcanti, and C. Parigger (2013), On the determination of plasma electron number density from Stark broadened hydrogen Balmer series lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiments, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, *88*, 98–103, doi:10.1016/j.sab.2013.05.030.
- Parigger, author, author Alexander C. Woods, author Michael J. Witte, author Lauren D. Swafford, and author David M. Surmick (2014), Measurement and Analysis of Atomic Hydrogen and Diatomic Molecular AIO, C2, CN, and TiO Spectra Following Laser-induced Optical Breakdown, *J. Vis. Exp.*, (84), doi:10.3791/51250.
- Paris, P., K. Piip, A. Lepp, A. Lissovski, M. Aints, and M. Laan (2015), Discrimination of moist oil shale and limestone using laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, *107*, 61–66, doi:10.1016/j.sab.2015.02.017.
- Payré, V. et al. (2016), Copper Abundances in Gale Crater: First Chemcam Calibration and Quantification, vol. 47, p. 1347.
- Peslier, A. H. (2010), A review of water contents of nominally anhydrous natural minerals in the mantles of Earth, Mars and the Moon, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *197*(1–4), 239–258, doi:10.1016/j.jvolgeores.2009.10.006.
- Phillips, R. J. et al. (2008), Mars North Polar Deposits: Stratigraphy, Age, and Geodynamical Response, *Science*, *320*(5880), 1182–1185, doi:10.1126/science.1157546.
- Pichavant, M. et al. (1987), The Macusani glasses, SE Peru; evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas, *Spec. Publ. - Geochem. Soc.*, *1*, 359–373.
- Plaut, J. J. et al. (2007), Subsurface radar sounding of the south polar layered deposits of Mars, *Science*, *316*(5821), 92–95, doi:10.1126/science.1139672.
- Plaut, J. J., A. Safaeinili, J. W. Holt, R. J. Phillips, J. W. Head, R. Seu, N. E. Putzig, and A. Frigeri (2009), Radar evidence for ice in lobate debris aprons in the mid-northern latitudes of Mars, *Geophys. Res. Lett.*, *36*(2), L02203, doi:10.1029/2008GL036379.
- Pommerol, A., and B. Schmitt (2008), Strength of the H<sub>2</sub>O near-infrared absorption bands in hydrated minerals: Effects of particle size and correlation with albedo, *J. Geophys. Res. Planets*, *113*(E10), E10009, doi:10.1029/2007JE003069.
- Poulet, F. et al. (2005), Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate, *Nature*, *438*(7068), 623–627, doi:10.1038/nature04274.
- Rahman, K. M., N. Kawahara, D. Matsunaga, E. Tomita, Y. Takagi, and Y. Mihara (2016), Local fuel concentration measurement through spark-induced breakdown spectroscopy in a direct-injection hydrogen spark-ignition engine, *Int. J. Hydrog. Energy*, *41*(32), 14283–14292, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.280.
- Raju, K. U. G., and G. Atkinson (1990), The thermodynamics of “scale” mineral solubilities. 3. Calcium sulfate in aqueous sodium chloride, *J. Chem. Eng. Data*, *35*(3), 361–367, doi:10.1021/je00061a038.

- Rampe, E., D. W. Ming, D. F. Blake, S. J. Chipera, T. F. Bristow, R. V. Morris, and A. S. Yen (Submitted), Mineralogical trends in mudstone deposits from the Murray formation, Gale crater, Mars, *EPSL*.
- Rampe, E. B. et al. (2015), Potential Cement Phases in Sedimentary Rocks Drilled by Curiosity at Gale Crater, Mars, 16-20 Mar. 2015, United States.
- Rampe, E. B. et al. (2016), Diagenesis in the Murray Formation, Gale Crater, Mars, vol. 47, p. 2543.
- Rapin, W., P.-Y. Meslin, S. Schroder, S. Maurice, O. Gasnault, A. Cousin, R. Wiens, and O. Forni (2014), Study Towards the Calibration of the Hydrogen Signal with Water Content as Measured by Chem-Cam in Martian Soils, vol. 45, p. 1982.
- Rapin, W. et al. (2016), Hydration state of calcium sulfates in Gale crater, Mars: Identification of bassanite veins, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 452, 197–205, doi:10.1016/j.epsl.2016.07.045.
- Rice, M. S., and J. F. Bell (2011), Mapping Hydrated Materials with MER Pancam and MSL Mastcam: Results from Gusev Crater and Meridiani Planum, and Plans for Gale Crater, *AGU Fall Meet. Abstr.*, 22.
- Rice, M. S., E. A. Cloutis, J. F. Bell III, D. L. Bish, B. H. Horgan, S. A. Mertzman, M. A. Craig, R. W. Renaut, B. Gautason, and B. Mountain (2013), Reflectance spectra diversity of silica-rich materials: Sensitivity to environment and implications for detections on Mars, *Icarus*, 223(1), 499–533, doi:10.1016/j.icarus.2012.09.021.
- Roach, L. H. (2009), Sulfates in Valles Marineris as indicators of the aqueous evolution of Mars.
- Robertson, K., and D. Bish (2013), Constraints on the distribution of  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  phases on Mars and implications for their contribution to the hydrological cycle, *Icarus*, 223(1), 407–417, doi:10.1016/j.icarus.2012.10.028.
- Rosell, L., F. Orti, A. Kasprzyk, E. Playa, and T. M. Peryt (1998), Strontium geochemistry of Miocene primary gypsum; Messinian of southeastern Spain and Sicily and Badenian of Poland, *J. Sediment. Res.*, 68(1), 63–79, doi:10.2110/jsr.68.63.
- Ruff, S. W., J. D. Farmer, W. M. Calvin, J. R. Johnson, R. E. Arvidson, S. W. Squyres, and P. R. Christensen (2007), Evidence for a Possible Siliceous Sinter Deposit at Home Plate in Gusev Crater, *AGU Fall Meet. Abstr.*, 23.
- Ruff, S. W., P. R. Christensen, T. D. Glotch, D. L. Blaney, J. E. Moersch, and M. B. Wyatt (2008), The mineralogy of Gusev Crater and Meridiani Planum derived from the miniature thermal emission spectrometers on the Spirit and Opportunity rovers, pp. 315–338, Cambridge University Press: New York, NY, United States, United States.
- Ruff, S. W. et al. (2011), Characteristics, distribution, origin, and significance of opaline silica observed by the Spirit rover in Gusev crater, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, 116(E7), E00F23, doi:10.1029/2010JE003767.
- Rusak, D. A., M. Clara, E. E. Austin, K. Visser, R. Niessner, B. W. Smith, and J. D. Winefordner (1997), Investigation of the Effect of Target Water Content on a Laser-Induced Plasma, *Appl. Spectrosc.*, 51(11), 1628–1631, doi:10.1366/0003702971939613.

- Sallé, B., D. A. Cremers, S. Maurice, and R. C. Wiens (2005), Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 60(4), 479–490, doi:10.1016/j.sab.2005.02.009.
- Sallé, B., P. Mauchien, and S. Maurice (2007), Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 62(8), 739–768, doi:10.1016/j.sab.2007.07.001.
- Sautter, V. et al. (2015), In situ evidence for continental crust on early Mars, *Nat. Geosci.*, 8(8), 605–609, doi:10.1038/ngeo2474.
- Savijärvi, H., A.-M. Harri, and O. Kempainen (2016), The diurnal water cycle at Curiosity: Role of exchange with the regolith, *Icarus*, 265, 63–69, doi:10.1016/j.icarus.2015.10.008.
- Schieber, J., D. Bish, M. Coleman, M. Reed, E. Hausrath, J. W. Cosgrove, and S. Gupta (Submitted), Encounters with an unearthy mudstone,
- Schmidt, H., I. Paschke, D. Freyer, and W. Voigt (2011), Water channel structure of bassanite at high air humidity: crystal structure of CaSO<sub>4</sub> center dot 0.625H(2)O, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, 67, 467–475, doi:10.1107/s0108768111041759.
- Schröder, S., P.-Y. Meslin, A. Cousin, O. Gasnault, W. Rapin, J. Blank, J. Lasue, and S. Maurice (2014), ChemCam Hydrogen Detection in Soils and Dust Along Curiosity's Traverse, *LPI Contrib.*, 1791, 1214.
- Schröder, S. et al. (2015), Hydrogen detection with ChemCam at Gale crater, *Icarus*, 249, 43–61, doi:10.1016/j.icarus.2014.08.029.
- Schwenzer, S. P. et al. (2012), Gale Crater: Formation and post-impact hydrous environments, *Planet. Space Sci.*, 70(1), 84–95, doi:10.1016/j.pss.2012.05.014.
- Senesi, G. S., P. A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi (2010), Hydrogen Balmer  $\alpha$  line behavior in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy depth scans of Au, Cu, Mn, Pb targets in air, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 65(7), 557–564, doi:10.1016/j.sab.2010.05.010.
- Shearman, D. J., G. Mossop, H. Dunsmore, and M. Martin (1972), Origin of gypsum veins by hydraulic fracture, *J Inst Min Met*, B149–B155.
- Shudo, T., and S. Oba (2009), Mixture distribution measurement using laser induced breakdown spectroscopy in hydrogen direct injection stratified charge, *Int. J. Hydrog. Energy*, 34(5), 2488–2493, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.012.
- Singh, N. B., and B. Middendorf (2007), Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 53(1), 57–77, doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.002.
- Sivakumar, P., L. Taleh, Y. Markushin, and N. Melikechi (2014), Packing density effects on the fluctuations of the emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 92, 84–89, doi:10.1016/j.sab.2013.10.007.

- Smith, M. D. (2004), Interannual variability in TES atmospheric observations of Mars during 1999–2003, *Icarus*, 167(1), 148–165, doi:10.1016/j.icarus.2003.09.010.
- Sobron, P., A. Wang, and F. Sobron (2012), Extraction of compositional and hydration information of sulfates from laser-induced plasma spectra recorded under Mars atmospheric conditions — Implications for ChemCam investigations on Curiosity rover, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 68, 1–16, doi:10.1016/j.sab.2012.01.002.
- Squyres, S. W. et al. (2008), Detection of Silica-Rich Deposits on Mars, *Science*, 320(5879), 1063–1067, doi:10.1126/science.1155429.
- Squyres, S. W. et al. (2012), Ancient Impact and Aqueous Processes at Endeavour Crater, Mars, *Science*, 336(6081), 570–576, doi:10.1126/science.1220476.
- Stack, K. M. et al. (2014), Diagenetic origin of nodules in the Sheepbed member, Yellowknife Bay formation, Gale crater, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, 119(7), 2014JE004617, doi:10.1002/2014JE004617.
- Stack, K. M. et al. (2015), Sedimentology and Stratigraphy of the Pahrump Hills Outcrop, Lower Mount Sharp, Gale Crater, Mars, vol. 46, p. 1994.
- Stavropoulos, P., A. Michalakou, G. Skevis, and S. Couris (2005), Quantitative local equivalence ratio determination in laminar premixed methane–air flames by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Chem. Phys. Lett.*, 404(4–6), 309–314, doi:10.1016/j.cplett.2005.01.105.
- Stawski, T. M., A. E. S. van Driessche, M. Ossorio, J. D. Rodriguez-Blanco, and L. G. Benning (2016), Formation of calcium sulfate through the aggregation of sub-3 nm anhydrous primary species, *Nat. Commun.*, 7, 11177, doi:10.1038/ncomms11177.
- Stolper, E. (1982), Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 81(1), 1–17, doi:10.1007/BF00371154.
- Suchoňová, M., J. Křištof, M. Pribula, M. Veis, F. L. Tabarés, and P. Veis (2016), Analysis of LiSn alloy at several depths using LIBS, *Fusion Eng. Des.*, doi:10.1016/j.fusengdes.2016.08.010.
- Sutter, B., A. C. McAdam, E. B. Rampe, D. W. Ming, P. R. Mahaffy, R. Navarro-Gonzalez, J. C. Stern, J. L. Eigenbrode, and P. D. Archer (2016), Evolved Gas Analyses of Sedimentary Materials in Gale Crater, Mars: Results of the Curiosity Rover’s Sample Analysis at Mars (SAM) Instrument from Yellowknife Bay to the Stimson Formation, 21–25 Mar. 2016, United States.
- Tanaka, K. L. (1986), The stratigraphy of Mars, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 91(B13), E139–E158, doi:10.1029/JB091iB13p0E139.
- Tian, F., J. F. Kasting, and S. C. Solomon (2009), Thermal escape of carbon from the early Martian atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 36(2), L02205, doi:10.1029/2008GL036513.
- Tornabene, L. L., G. R. Osinski, A. S. McEwen, J. J. Wray, M. A. Craig, H. M. Sapers, and P. R. Christensen (2013), An impact origin for hydrated silicates on Mars: A synthesis, *J. Geophys. Res. Planets*, 118(5), 994–1012, doi:10.1002/jgre.20082.

- Tosca, N. J., and A. H. Knoll (2009), Juvenile chemical sediments and the long term persistence of water at the surface of Mars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 286(3–4), 379–386, doi:10.1016/j.epsl.2009.07.004.
- Treiman, A. H. et al. (2016), Mineralogy, provenance, and diagenesis of a potassic basaltic sandstone on Mars: CheMin X-ray diffraction of the Windjana sample (Kimberley area, Gale Crater), *J. Geophys. Res. Planets*, 121(1), 2015JE004932, doi:10.1002/2015JE004932.
- Vadillo, J. M., J. M. Fernández Romero, C. Rodríguez, and J. J. Laserna (1999), Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure, *Surf. Interface Anal.*, 27(11), 1009–1015, doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199911)27:11<1009::AID-SIA670>3.0.CO;2-2.
- Van Driessche, A. E. S., L. G. Benning, J. D. Rodriguez-Blanco, M. Ossorio, P. Bots, and J. M. García-Ruiz (2012), The Role and Implications of Bassanite as a Stable Precursor Phase to Gypsum Precipitation, *Science*, 336(6077), 69–72, doi:10.1126/science.1215648.
- VanBommel, S. J., R. Gellert, J. A. Berger, J. L. Campbell, L. M. Thompson, K. S. Edgett, M. J. McBride, M. E. Minitti, I. Pradler, and N. I. Boyd (2016), Deconvolution of distinct lithology chemistry through oversampling with the Mars Science Laboratory Alpha Particle X-Ray Spectrometer, *X-Ray Spectrom.*, 45(3), 155–161, doi:10.1002/xrs.2681.
- Vaniman, D., M. D. Dyar, R. Wiens, A. Ollila, N. Lanza, J. Lasue, J. M. Rhodes, S. Clegg, and H. Newsom (2012), Ceramic ChemCam Calibration Targets on Mars Science Laboratory, *Space Sci. Rev.*, 170(1–4), 229–255, doi:10.1007/s11214-012-9886-0.
- Vaniman, D. T., and S. J. Chipera (2006), Transformations of Mg- and Ca-sulfate hydrates in Mars regolith, *Am. Mineral.*, 91(10), 1628–1642, doi:10.2138/am.2006.2092.
- Vaniman, D. T., D. L. Bish, and S. J. Chipera (2009), Bassanite on Mars, vol. 40, p. 1654.
- Vaniman, D. T. et al. (2014), Mineralogy of a Mudstone at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science*, 343(6169), 1243480, doi:10.1126/science.1243480.
- Vasavada, A. R. et al. (2014), Overview of the Mars Science Laboratory mission: Bradbury Landing to Yellowknife Bay and beyond, *J. Geophys. Res. Planets*, 119(6), 2014JE004622, doi:10.1002/2014JE004622.
- Vors, E., C. Gallou, and L. Salmon (2008), Laser-induced breakdown spectroscopy of carbon in helium and nitrogen at high pressure, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 63(10), 1198–1204, doi:10.1016/j.sab.2008.08.015.
- Walsh, K. J., A. Morbidelli, S. N. Raymond, D. P. O'Brien, and A. M. Mandell (2011), A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration, *Nature*, 475(7355), 206–209, doi:10.1038/nature10201.
- Wang, A. et al. (2006), Sulfate deposition in subsurface regolith in Gusev crater, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, 111(E2), E02S17, doi:10.1029/2005JE002513.
- Wang, A. et al. (2008), Light-toned salty soils and coexisting Si-rich species discovered by the Mars Exploration Rover Spirit in Columbia Hills, *J. Geophys. Res. Planets*, 113(E12), E12S40, doi:10.1029/2008JE003126.



- Wang, A., W. C. Feldman, M. T. Mellon, and M. Zheng (2012), Preservation of Subsurface Sulfates with mid-to-high degree of hydration in Equatorial regions on Mars, *AGU Fall Meet. Abstr.*, 14.
- Wang, S., J. Zhang, C. Wu, and D. Wang (2014), An application scheme of LIBS to detect trace ethanol and methanol, *Vacuum*, 110, 221–227, doi:10.1016/j.vacuum.2014.05.016.
- Warren, J. K. (2006), *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*, Springer Science & Business Media.
- Weitz, C. M., J. L. Bishop, and J. A. Grant (2013), Gypsum, opal, and fluvial channels within a trough of Noctis Labyrinthus, Mars: Implications for aqueous activity during the Late Hesperian to Amazonian, *Planet. Space Sci.*, 87, 130–145, doi:10.1016/j.pss.2013.08.007.
- Wentworth, C. K. (1922), A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments, *J. Geol.*, 30(5), 377–392, doi:10.1086/622910.
- Wiens, R. C. et al. (2012), The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests, *Space Sci. Rev.*, 170(1–4), 167–227, doi:10.1007/s11214-012-9902-4.
- Wiens, R. C. et al. (2015), Centimeter to Decimeter Size Spherical and Cylindrical Features in Gale Crater Sediments, vol. 46, p. 1249.
- Williams, L. A., and D. A. Crerar (1985), Silica diagenesis; II, General mechanisms, *J. Sediment. Res.*, 55(3), 312–321, doi:10.1306/212F86B1-2B24-11D7-8648000102C1865D.
- Williams, R. M. E., and M. C. Malin (2004), Evidence for late stage fluvial activity in Kasei Valles, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, 109(E6), E06001, doi:10.1029/2003JE002178.
- Williams, R. M. E. et al. (2013), Martian Fluvial Conglomerates at Gale Crater, *Science*, 340(6136), 1068–1072, doi:10.1126/science.1237317.
- Wray, J. J. (2013), Gale crater: the Mars Science Laboratory/Curiosity Rover Landing Site, *Int. J. Astrobiol.*, 12(1), 25–38, doi:10.1017/S1473550412000328.
- Wray, J. J., S. W. Squyres, L. H. Roach, J. L. Bishop, J. F. Mustard, and E. Z. Noe Dobrea (2010), Identification of the Ca-sulfate bassanite in Mawrth Vallis, Mars, *Icarus*, 209, 416–421, doi:10.1016/j.icarus.2010.06.001.
- Yalçın, Ş., Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs (2004), Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19(10), 1295–1301, doi:10.1039/B404132A.
- Yen, A. S. et al. (2016), Cementation and Aqueous Alteration of a Sandstone Unit Under Acidic Conditions in Gale Crater, Mars, 21-25 Mar. 2016, United States.

