HAL
open science

Contribution de l'instrument ChemCam à la compréhension de la croûte primitive martienne et des mécanismes d'altération de la surface de Mars : quantification LIBS des éléments traces Li, Rb, Sr, Ba et Cu

Valérie Payré

To cite this version:

Valérie Payré. Contribution de l'instrument ChemCam à la compréhension de la croûte primitive martienne et des mécanismes d'altération de la surface de Mars : quantification LIBS des éléments traces Li, Rb, Sr, Ba et Cu. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0264 . tel-01756846

HAL Id: tel-01756846

https://theses.hal.science/tel-01756846v1

Submitted on 3 Apr 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine, Collegium Sciences et Technologies
École Doctorale RP2E 'Ressources, Procédés, Produits, Environnement'

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine
Mention Geosciences

Par

Valérie Payré

Contribution de l'Instrument ChemCam à la Compréhension de la Croûte Primitive Martienne et des Mécanismes d'Altération de la Surface de Mars

Quantification LIBS des éléments traces Li, Rb, Sr, Ba et Cu

Soutenance Publique le Vendredi 1er Décembre 2017

MEMBRES DU JURY

Directrices de Thèse:

Mme Cécile Fabre	Maître de Conférences, Université de Lorraine, France
Mme Violaine Sautter	Directrice de Recherche CNRS, Université de Paris 6, France

Rapporteurs:

Mme Cathy Quantin	Professeure, Université Claude Bernard, Lyon 1, France
M. Bruno Bousquet	Maître de Conférences, Université de Bordeaux, France

Examinateurs:

M. Sylvain Bouley	Maître de Conférences, Université de Paris Sud, France
M. Philippe de Donato	Directeur de Recherche CNRS, Université de Lorraine, France

Invitée:

Mme Agnès Cousin	Astronome Adjointe, Université de Toulouse III Paul Sabatier, France
Mme Arya Udry	Assistant Professor, University of Las Vegas, Nevada, United States

Faculté des Sciences et Techniques - Campus Aiguillettes - Entrée 3B - 54 500 Vandoeuvre-lès-Nancy

‘La curiosité naturelle à l'homme lui inspire l'envie d'apprendre.’

J.J. Rousseau

Remerciements

Bien que les remerciements soient dans les premières pages des manuscrits de thèse, il s'agit bel et bien d'un point final à une écriture pleine de rebondissements, digne d'un marathon. L'adrénaline du début diminue au fur et à mesure de l'écriture jusqu'à un point bas au 2/3 voire au 3/4 de l'écriture, et finalement, plus la fin approche, plus la motivation, la rage de vaincre nous emporte. C'est physique, c'est moral. Mais qu'est ce que ça fait plaisir de voir l'accouchement de ce bébé ! L'aboutissement d'un travail, de trois ans de recherche, dans une équipe incroyable, inoubliable… C'est avec un petit pincement au cœur que je tiens à remercier toute une série de personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à l'aboutissement de cette thèse.

Cette thèse a été permise par le financement du ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation (MESR). Je remercie tout particulièrement le président de l'Université de Lorraine Pierre Mutzenhardt et le directeur du laboratoire GeoRessources Jacques Pironon pour leur soutien au projet ChemCam. Les missions que j'ai pu faire et les opérations ChemCam sont financées en France par le CNES et aux Etats-Unis par la NASA dans le cadre du *'Mars Exploration Program'*. Merci à eux ! Je remercie également chacun des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'avoir lu l'ensemble de ce long manuscrit. Merci à Arya pour sa compréhension face à une décision incompréhensible de l'école doctorale. Merci à Cathy Quantin d'avoir accepté d'être rapportrice au dernier moment.

Je voudrais ensuite remercier l'ensemble de mes encadrants, qui ont chacun contribué à ce travail. Tout d'abord, je souhaiterais remercier Philippe de Donato, sans qui cette thèse n'aurait pas pu naître. Et merci d'avoir pris en main un changement de co-direction à la toute dernière minute ! Je remercie bien sûr ma directrice, Cécile, qui m'a soutenue tout le long de ma thèse. Tu m'as laissé voler de mes propres ailes, ça m'a appris à aller chercher par moi-même les personnes dont j'avais besoin. Tu as toujours été là pour m'appuyer, m'aider, me suivre et me redonner du courage, et ça, je t'en remercie vraiment beaucoup ! Merci à toi Violaine, ma co-directrice nommée officiellement tardivement mais officieusement là depuis le début. Merci pour tous ces échanges plus enrichissants les uns que les autres. Toutes ces discussions intéressantes que nous avons pu avoir, m'ont beaucoup appris sur la géologie, sur Mars, sur les Sciences. Merci pour ton aide précieuse ! J'étais venue te voir pour une thèse sur Mars, et grâce à toi, j'ai fait parti de la mission MSL. Ce n'est pas rien ! Je t'en suis vraiment reconnaissante. Je terminerai par remercier quelqu'un qui n'avait aucune obligation ni engagement de direction, et pourtant, c'était tout comme ! MILLE mercis à toi, Agnès ! Tu m'as suivi durant ces trois ans, j'ai beaucoup appris que ce soit dans le domaine de la LIBS, de la géologie ou de l'expérimental. Tu feras une co-directrice exceptionnelle auprès de Gaël, n'en doute même pas une seconde ! Et bien sûr, je n'oublie pas toutes ces soirées, repas et

moments de bêtises passés avec Paolo, c'était vraiment sympa ! Vous avez tous les deux le don de changer les idées radicalement ! Merci !

Je souhaite remercier vivement l'ensemble de l'équipe ChemCam. Vous m'avez tous apporté énormément. Je suis vraiment heureuse d'avoir fait parti de cette équipe, de cette famille. Merci de m'avoir intégrée si facilement, merci pour toutes ces discussions toujours enrichissantes, merci pour votre soutien et pour toute votre aide. J'admire les grands chercheurs que vous êtes ou que vous ferez. Être dans une mission comme celle-ci, on sait tous que ce n'est pas tous les jours de tout repos ! Je pense aussi à tous les congrès, les évènements, les voyages, et tous les moments passés avec vous, merci à vous tous, Sylvestre, Olivier F, Laetitia, Marion, William, Pierre-Yves, Erwin, Susanne, Jessica, Jonas, Olivier G, Nicolas, Jérémie, Brigitte. Je pense aussi à ceux du côté américain qui m'ont également beaucoup aidé et aiguillé dont Roger, Nina et Ann. Merci à Walter qui, malgré des débuts difficiles, a contribué au travail de détection et quantification du cuivre. Je remercie également les ingénieurs ChemCam qui m'ont permis d'analyser mes échantillons avec la réplique de ChemCam de l'IRAP. De chercheurs à ingénieurs, vous contribuez tous au bon fonctionnement de l'instrument et de ses répliques, et à l'avancée de la compréhension géologique de Mars: vous méritez un énorme MERCI rien que pour ça ! Ce manuscrit, c'est notamment grâce à vous !

Je remercie également tout le personnel ingénieur-chercheur-secrétaire de GeoRessources qui m'ont aidée, de prêt ou de loin, durant ces trois ans. Je pense aussi à Patrick et Zyra, votre attention avec nous est à saluer et remercier de 1000 fois. Le labo ne serait pas le même sans vous, ayez en conscience !

Merci aux doctorants sans qui tout ça aurait été différent ! Merci Jérémie, tu as toujours été là, dans les bons moments comme dans les mauvais. Je sais que je peux compter à 1000% sur toi. Merci Roland, tout loin là-bas à Marseille, toi aussi tu as toujours été là, tu es une rencontre unique en son genre. Avec vous deux, les moments sont toujours inoubliables ! Merci Guillaume, mon confident depuis le début, toi aussi tu m'as toujours soutenue. Pour vivre les moments les plus improbables, c'est toi qu'il faut appeler ! Merci Raphi… Alors toi… Ce Lion si valeureux et élégant du haut de ses ~1.80 m… Que te dire ? Ton arrivée a changé ma vision des choses et a amélioré ma manière de penser, j'ai appris à voir les choses autrement et c'est sûrement grâce à ça que j'ai si bien vécu la période de rédaction. Rien de mieux à dire qu'un grand MERCI ! Je remercie également Pierre, Matthieux, Christophe, Maïa, Julien, Hélène, Yoram, Nora, Justine, François, Benoît, Aurélien, Héloïse, Max, tout ce petit monde qui fait vivre les couloirs de GeoRessources.

Merci à mes petits stagiaires si sages et innocents Lara, Clément et Lisa. Vous avez été super pour ces quelques semaines voire mois. Merci de m'avoir apporté des points de vue différents, et de m'avoir rappelé que travailler dans une mission comme celle-ci, même un temps soit peu, c'est unique !

Je remercie chaleureusement toutes ces rencontres pendant les congrès notamment la LPSC. Sans vous tous, la LPSC ne serait pas la LPSC ! De discussions scientifiques à fous rires en passant par du skydiving indoor et de la visite du musée NASA, vous êtes tous

géniaux ! Je vous dis merci Lucie R, John C, Fanny C, Sylvain P, Anthony L, Damien L, Benjamin, et j'en oublie certainement (oui j'ai une mémoire de poisson rouge…). Je remercie également les LIBSien Flo, Léna, Julian pour leur soutien et pour les discussions LIBS-géol que nous avons pu avoir !

Je n'oublie pas l'équipe SAM ! Les petits foufous de l'équipe MSL… Les réunions d'équipe ne seraient rien sans vous ! ;-) Merci à Jean-Yves, Arnaud, David, Maëva, Tristan et Cyril.

Et là commence les remerciements de tout mon entourage hors thèse… J'espère n'oublier personne mais SVP ne m'en voulez pas si c'est le cas, c'est difficile de penser à tout le monde ! :-D

Un grand MERCI aux nancéiens ! Vous m'avez tous soutenue et c'est avec vous que j'ai vécu 3 ans inoubliables dans la ville si froide qu'est Nancy… Je pense à Mathilde, Kathy, Océane, Clémence. Et je n'oublie pas notre belle association sportive M'WellDance ! Qu'une belle histoire celle-ci ! Merci à vous tous, j'ai passé des moments inoubliables avec des fous rires, des histoires à couchées dehors, des soirées, des journées, des animations… Merci Kamel, je t'ai rencontré au tout début de mes 3 ans de thèse, tu as su partager ta bonne humeur, ton smile et tes blagues parfois incompréhensibles (;)), et toute ton affection. Tu es quelqu'un de dévoué et d'adorable, à toujours vouloir aider… Merci beaucoup, et merci pour ces superbes images qui illustrent ma vie martienne tout le long du manuscrit. Cette épopée Nancéienne ne terminera pas là, elle continuera tant que le cœur y sera. Merci à ma maman nancéienne, Laeti, à Mjid et Léa, merci pour toutes ces soirées passées, ces runnings, merci pour tout votre soutien. Vous avez contribué à mon épanouissement durant ces trois années, ça fait chaud au cœur. Merci à Lila et Martin pour tous ces moments gustatifs et culinaires autour de plats succulents. Merci à Monia pour ton inlassable bêtise de cacahuète ! Toujours le mot pour rire, je suis bien contente de t'avoir dans mon entourage ! :-D Merci à Anne-So, Valérie, Béa !

Je me tourne vers les Parisiens ! Qu'aurais-je fait sans vous ? Des voyages, des discussions sérieuses et profondes, des week-ends, des fous rires, des délires, des soirées inoubliables, des repas… Tout ça grâce à vous ! Merci à Lambert, Morgane, Océane, Anthony, Lise, David, Anaïs, Manon, Popo, Guillaume, Géraldine, Pierre, Julia, Nobu, Elsa, Marthe, Clara, Tom, Franck, Stefan. Je vous remercie chaleureusement pour ces trois années (et pour celles d'avant ;-)).

On descend un peu plus dans le Sud ! Merci aux toulousains ! Je pense à Pierre Nounou, Lucie DO et Laura. Malgré que je sois à plus de 800 km de vous, vous m'avez toujours soutenue, je ne me lasserai jamais des moments passés avec chacun d'entre vous.

Et on finit avec les meilleurs, les Catalans (désolé je reste Catalane dans l'âme) ! Beaucoup de monde à remercier pour ces moments de déconnection avec Nancy et la thèse ! Je pense à mon escargot… On ne se voit pas souvent, mais chaque moment passé ensemble est inoubliable, on rattrape le temps perdu et on profite ! Merci de m'avoir toujours soutenue, d'avoir toujours cru en moi et d'être toujours là pour moi, depuis maintenant 20 ans. Merci à mon 'PETIT' frère Julien aha, pas plus petit en taille mais on s'y fait. Merci pour ton soutien et tous ces moments de bêtises :-D Merci à Ben, Marine, Rémy, Camille, Julie, Lulu, Jenny, Victoria. Vous avez tous contribué à tout ça, je vous en remercie.

Et bien sûr, je remercie chaleureusement toute ma famille qui a toujours été là, à être fière de moi. Votre soutien a été primordial, merci beaucoup ! Je voudrais également remercier Anne, Adeline et Ophélie, vous êtes là pour moi et je sais que vous le serez toujours, quoiqu'il arrive, merci beaucoup ! Je finirai par remercier Cindy de m'avoir supportée pendant ces derniers mois de thèse, durant cette longue période de rédaction. Tu as été là plus que n'importe qui, que ce soit pour me sortir de ma bulle martienne, pour me changer les idées ou tout simplement pour me nourrir aha ! Je t'en suis vraiment reconnaissante, ce n'aurait pas été si plaisant sans toi !

Table des matières

Introduction **1**

Chapitre 1 Comportement des éléments traces sur Terre et Mars **7**

1-1 Les éléments traces : nature et comportement **7**

1-1.1 Nature des éléments traces 7

1-1.2 Comportements des éléments traces : quatre classifications possibles 9

1-1.3 Distribution des éléments traces dans la Terre 14

1-2 **Distribution des éléments traces pour la planète Mars** **16**

1-2.1 Les éléments traces dans le manteau primitif martien 16

1-2.2 Les éléments traces dans la croûte martienne 20

1-3 **Analyse in situ des éléments traces dans le cratère de Gale : implications sur le magmatisme et l'altération martienne** **30**

1-3.1 La diversité minéralogique des terrains du cratère de Gale : d'un point de vue orbital 30

1-3.2 Diversité minéralogique et compositionnelle des matériaux du cratère de Gale : d'un point de vue *in situ* 32

1-3.3 Problématique sur les éléments traces dans le cratère de Gale 34

Chapitre 2 Apport de ChemCam à l'étude des éléments traces dans le cratère de Gale **39**

2-1 **Laser Induced Breakdown Spectroscopy : fonctionnement et description de ChemCam** **39**

2-1.1 Principes généraux de la spectroscopie LIBS 40

2-1.2 La LIBS de ChemCam 43

2-2 **Traitement des spectres LIBS obtenus par ChemCam** **47**

2-3 **Détection et mise en place de courbes de calibration des éléments traces** **50**

2-3.1 Du signal d'émission LIBS à la quantification 50

2-3.2 Mise en place des courbes de calibration avec l'instrument ChemCam 52

2-4 **Bilan des résultats MSL basés sur la distribution des éléments traces identifiés par Curiosity** **58**

2-4.1 Les éléments traces analysés par l'instrument APXS 59

2-4.2 Les éléments traces analysés par ChemCam 60

2-5 **Apport de la (re)quantification LIBS de nouveaux éléments traces** **63**

Chapitre 3 Les éléments traces alcalines détectés à Gale : mise en place de courbes de calibration et implications géologiques **69**

Key Points: 75

Abstract 76

3-1 **Introduction** **76**
3-1.1 Mars Science Laboratory (MSL) overview and ChemCam results 76
3-1.2 Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) 77
3-1.3 Terrestrial geological occurrences of Li, Sr, Rb and Ba 78
3-2 **Methods** **79**
3-2.1 New laboratory database 79
3-2.2 Experimental setup 81
3-2.3 Univariate calibration 81
3-2.4 Previous studies on Li, Sr, Rb and Ba calibrations 82
3-3 **New calibration curves** **84**
3-3.1 Lithium 84
3-3.2 Strontium 88
3-3.3 Rubidium 92
3-3.4 Barium 95
3-3.5 Summary of Li, Sr, Rb and Ba calibration models 99
3-4 **Trace element enriched targets: Geological implications** **99**
3-4.1 Trace enrichments in igneous rocks 100
3-4.2 Trace enrichments in sedimentary rocks 103
3-5 **Gale crater viewed by ChemCam** **109**
3-5.1 Bimodal composition in Gale crater 109
3-5.2 Gale crater composition compared to Martian meteorite compositions 110
3-6 **Conclusion** **113**

References **114**

Chapitre 4 Le cuivre à Kimberley : indice de processus hydrothermaux chauds **123**
4-1 **Enrichissements en métaux dans le cratère de Gale : traces d'un gisement minier ?** **124**
4-1.1 Quantification du cuivre par la LIBS 125
4-1.2 Origine des enrichissements en cuivre à Kimberley 129
4-2 **Détection de l'or avec la LIBS de ChemCam** **132**
4-3 **Introduction** **139**
4-4 **Geological context and composition of the Kimberley formation** **140**
4-5 **Copper as seen by ChemCam** **144**
4-5.1 ChemCam instrument 144
4-5.2 Copper calibration and quantification using LIBS 144
4-6 **Enrichment of Cu at Kimberley** **147**
4-6.1 Liga member 148
4-6.2 Square Top member 149
4-6.3 Dillinger member 149
4-6.4 Mount Remarkable 149
4-7 **Chemical composition and mineralogy of Cu-rich ChemCam LIBS points** **149**

4-7.1 Copper association within rocks 151
4-7.2 Copper within fracture fills 157
4-8 Provenance of copper 159
4-8.1 Provenance of copper concentrated within the Kimberley sedimentary rocks 160
4-8.2 Origin of Cu enrichments in fractures and environmental implications 164
4-9 Conclusion 165

Chapitre 5 À la recherche d'une croûte primitive évoluée à la surface de Mars 171
5-1 Mise en évidence de terrains Noachiens ignés évolués 172
5-1.1 Données *in situ* 173
5-1.2 Données des météorites martiennes : exploitation de la brèche noachienne 179
5-1.3 Données orbitales : exploitation des données GRS 181
5-2 Discussion 184
5-2.1 Une croûte primitive évoluée locale ou globale ? 184
5-2.2 Plusieurs réservoirs magmatiques primitifs ? 188

Chapitre 6 Trois années de contributions scientifiques et techniques au sein de l'équipe ChemCam 201
6-1 La récupération des données depuis le cratère de Gale 201
6-1.1 Les échanges entre Curiosity et l'équipe MSL 202
6-1.2 Les opérations de ChemCam 203
6-2 Quantification des éléments majeurs par l'instrument ChemCam 206
6-2.1 Utilisation de la méthode univariée appliquée aux cibles de calibration embarquées 208
6-2.2 Validation des modèles de calibration 217
6-2.3 'Multivariate Oxide Compositions' (MOC) : modèle de calibration des éléments majeurs utilisé par l'équipe ChemCam 230

Conclusion 235

Annexes 241

Références 267

Résumé 292

"Que les cieux soient tendus de noir !
Que le jour fasse place à la nuit !
Comètes, qui amenez le changement des temps et des empires,
Secouez dans le firmament vos tresses cristallines... "
W. Shakespeare

"Je me prosterne,
j'ai observé l'apparition d'une étoile invitée.
Le pays connaîtra une grande prospérité"
Yang Wei Te, astronome impérial chinois (1054)
© K. P. Mouats

Introduction

'On ne force pas une curiosité, on l'éveille.' D. Pennac

L'être humain est né curieux. Depuis la nuit des temps, sa volonté de découvrir de nouvelles terres le pousse à aller chercher toujours plus loin, au-delà des frontières que lui imposent les mathématiques, la physique et la chimie. Apparu quelque part sur Terre, sûrement dans une contrée lointaine africaine, l'Homme a laissé ses empreintes partout sur le globe : en Afrique, Europe, Amériques, Asie, Australie, il a sillonné tous l'ensemble des continents avant même toutes avancées techniques. À explorer des continents lointains tels que les Amériques au XVème siècle jusqu'à visiter l'espace pour la première fois en 1961 avec le pilote soviétique Yuri A. Gagarin, sa curiosité l'a conduit toujours plus loin. Si la compétitivité entre l'URSS et les États-Unis a propulsé Neil Armstrong et Buzz Aldrin directement sur la Lune lors de la mission Apollo 11, un des objectifs majeur de la mission était de comprendre la géologie qui se cachait derrière ce satellite si mystérieux qui éclaire nos nuits terrestres. Les géosciences sont vite devenues un domaine attisant l'intérêt des plus curieux : d'où venons-nous ? À quoi ressemblait notre planète lors de sa formation ? Comment en est-elle arrivée à ce qu'elle est aujourd'hui ? Rapidement, la géologie est une science qui s'est imposée dans le domaine des géosciences. Les hommes ont compris que les roches, si inertes et fades au premier abord, peuvent apporter des informations fructueuses racontant l'histoire de la Terre. Par ses études plus passionnantes les unes que les autres, le géologue s'est vite retrouvé face à un mur difficile à franchir : la tectonique des plaques en route depuis plusieurs milliards d'années ainsi que l'altération de la surface terrestre ont effacé au fur et à mesure le passé géologique de la Terre. Quelques rares restes datant au plus de 4.36 milliards d'années représentent les uniques témoins de la jeunesse de notre planète (Nemchin et al., 2006). Malgré des études approfondies révélant l'existence d'une potentielle protocroûte au temps Hadéen (4.6 – 4.0 Ga) et d'une croûte primitive au temps Archéen (4.0 – 2.5 Ga), les mécanismes de formation ainsi que la composition précise de ces croûtes restent

encore des énigmes partiellement voire totalement irrésolues (Drummond & Defant, 1990; Harrison, 2009; S. R. Taylor & McLennan, 1985).

Face à cette page blanche, le recours à l'histoire géologique d'autres corps de notre système solaire devint nécessaire. Une série de satellites a alors été envoyé vers les planètes, satellites, astéroïdes et comètes les plus proches de nous. Mars, 4ème planète de notre système, de sa couleur rougeâtre, est parue au premier abord très différente de notre planète bleue. Pourtant, contrairement aux autres corps de notre système, c'est celle qui est la plus comparable à la Terre. Des traces de volcanisme sont visibles depuis l'orbite : du haut de ses 21 km d'altitude, le complexe volcanique *Olympus Mons* domine les hauteurs de notre système solaire. Des preuves d'altération aqueuse passée ont également été mises au jour grâce à l'identification de minéraux ne se formant que lors de l'interaction de roches avec de l'eau liquide. Ces similarités grandissantes ont incité des recherches approfondies sur la géologie de la planète rouge, d'autant plus qu'une grande partie de ses terrains anciens a été conservée. L'Homme a finalement accès sur Mars, à ce qui reste inaccessible sur Terre : comprendre la géologie primitive martienne (> 3.8 Ga) peut nous aider à reconstituer les pièces manquantes du passé hadéen et archéen terrestre.

Si l'étude des météorites ayant échantillonné la surface de Mars apporte des informations cruciales sur les processus magmatiques et sédimentaires martiens, la plupart sont jeunes (< 1.3 Ga), limitant la compréhension de la géologie primitive martienne. Des missions *in situ* ont eu pour objectif de caractériser les terrains géologiques que traversaient les rovers *Viking, Spirit* et *Opportunity*. Mais ce n'est qu'avec l'arrivée de la mission MSL dans le cratère de Gale que des matériaux extraordinairement diversifiés, datant de plus de 3.8 Ga, ont pu être analysés. Le robot *Curiosity* a mis en appétit la curiosité des chercheurs : à quoi ressemble la croûte primitive martienne ? Quels processus sédimentaires ont subi les roches de la surface du cratère ? Les instruments à bord du rover sont missionnés pour répondre à ces questions.

La minéralogie et la composition chimique des matériaux du cratère de Gale peuvent nous en dire long sur les processus géologiques ayant eu lieu sur la planète Mars. Ainsi, pour la première fois observée sur la planète rouge, une croûte primitive jusque là pensée majoritairement basaltique d'après les observations satellitaires, a été identifiée comme étant évoluée, formée de roches ignées siliceuses andésitiques à trachytiques. Cette révolution géologique s'est accordée avec la découverte d'une météorite martienne bréchique datant de la même époque et contenant des clastes ignés évolués. Le magmatisme primitif martien aurait-il été plus évolué que ce que l'on aurait pu penser ?

De plus, la majorité des analyses de matériaux sédimentaires de Gale a révélé des processus d'altération basse température. Pourtant, de plus en plus d'études de météorites martiennes démontrent la possibilité de mécanismes d'altération à haute température à la surface de Mars. Les terrains sédimentaires du cratère de Gale auraient-il été affectés par de l'hydrothermalisme ?

Si les concentrations en éléments majeurs sont nécessaires à la compréhension de la croûte primitive martienne et des mécanismes d'altération, les abondances en éléments traces

peuvent affiner les modèles et révéler des processus difficilement identifiables par la seule composition en majeurs. Ainsi, ce travail de thèse repose majoritairement sur l'étude des variations de concentrations en éléments traces qui peuvent être observées par seulement deux instruments à bord du rover : APXS par spectroscopie d'absorption couplée à la fluorescence X, et ChemCam par spectroscopie d'émission optique de plasma induit par laser (en anglais *'Laser Induced Breakdown Spectroscopy'*, LIBS). La majeure partie de ce travail orbite autour des mesures ChemCam qui fournissent la composition à l'échelle minéralogique, de matériaux situés jusqu'à 7 m du rover. Ces données uniques en leur genre, combinées aux mesures APXS, permettent d'investiguer des questionnements majeurs auxquels nous allons essayer d'apporter des éléments de réponse : la croûte martienne est-elle localement évoluée ? Des processus hydrothermaux ont-ils affecté les terrains du cratère de Gale ?

Six chapitres constituent ce manuscrit. Le premier chapitre 'Comportement des éléments traces sur Terre et Mars' se consacre à la définition des éléments traces et à leur distribution dans les différentes enveloppes terrestres. Les résultats martiens des observations orbitales, des météorites martiennes et des missions *in situ* sont également décrits pour comprendre la répartition des éléments traces dans le manteau primitif et la croûte martiens. La géologie du cratère de Gale est finalement contextualisée afin d'amener les problématiques abordées dans ce mémoire.

Le second chapitre 'Apport de ChemCam à l'étude des éléments traces dans le cratère de Gale' détaille les processus géologiques du cratère mis en évidence par les variations des concentrations en éléments traces observées par APXS et ChemCam. La LIBS permet d'obtenir la composition chimique en éléments majeurs et traces des matériaux analysés par ChemCam : le fonctionnement de la LIBS est donc décrit, et les processus de traitements des données LIBS sont présentés. La fin de ce chapitre s'intéresse à la routine utilisée dans la quantification des éléments traces présentée dans ce manuscrit.

Le troisième chapitre 'Les éléments traces alcalines détectés à Gale : mise en place de courbes de calibration et implications géologiques' s'attarde sur les éléments traces alcalines analysées par ChemCam dans les matériaux de Gale des 1000 premiers jours martiens (Li, Rb, Sr et Ba). Une première partie détaille largement le développement des modèles de calibration LIBS qui permettent de quantifier leurs compositions le long de la traverse. Une deuxième partie discute des potentielles implications magmatiques et d'altération liées aux concentrations en traces alcalines anormalement élevées dans des roches ignées et sédimentaires.

Le quatrième chapitre 'Le cuivre à Kimberley : indice de processus hydrothermaux chauds' s'intéresse aux enrichissements en traces métallifères dans les grès potassiques de la région de *Kimberley* dans le cratère Gale. Un modèle de calibration du cuivre est tout d'abord présenté, et les roches concentrant de fortes teneurs en Cu sont ensuite décrites. Finalement, les associations minéralogiques avec le cuivre sont discutées, et la combinaison des mesures APXS et ChemCam des traces métallifères (Cu, Zn, Ge, Ni et Mn) aide à contraindre les origines magmatiques et/ou sédimentaires des enrichissements en cuivre.

Le cinquième chapitre ‘À la recherche d’une croûte primitive évoluée à la surface de Mars’ est axé sur la compréhension de la croûte primitive martienne à partir des analyses d’éléments traces. Dans un premier temps, les données orbitales sont étudiées afin de découvrir la localisation de zones ayant potentiellement échantillonné une croûte primitive martienne évoluée. Dans un second temps, les mesures MSL ainsi que les données des clastes ignés primitifs de la brèche martienne sont confrontés pour contraindre les conditions magmatiques primitives de la planète Mars.

Le sixième chapitre ‘Trois années de contributions scientifiques et techniques au sein de l’équipe ChemCam’ décrit ma contribution technique au sein de l’équipe ChemCam. Une partie présente les opérations MSL et le rôle que j’y ai joué, et une seconde partie détaille l’étude que j’ai menée lors du travail de quantification des éléments majeurs dans les matériaux analysés par la LIBS de ChemCam.

Ce manuscrit se conclue sur les éléments de réponse apportés par l’ensemble de ces études.

Chapitre 1 Comportement des éléments traces sur Terre et Mars

L'étude des éléments traces fournit des informations essentielles sur les processus géologiques et géochimiques passés liés à l'environnement dans lesquels ils ont pris part. Dans un système donné, ces éléments se distinguent des éléments majeurs formant plus de 99% du système, par leur très faible concentration ne dépassant pas 0.1%. De ce fait, ils obéissent, dans les minéraux et les liquides, à un certain nombre de lois simples relevant de la thermodynamique des solutions idéales diluées. Malgré leur faible concentration, ils fournissent, du point de vue géologique et géochimique, des informations uniques aussi nombreuses que précieuses. Tout d'abord, leurs variations en concentration suivant le type de roche sont plus importantes que celles observées chez les majeurs. Ensuite, si les éléments majeurs se résument à moins de 10 éléments emblématiques, on dénombre plus de 80 éléments traces ayant, chacun, des propriétés chimiques spécifiques et donc des comportements uniques. Enfin, ils sont sensibles, collectivement, à des processus auxquels les majeurs sont insensibles. Par conséquent, leurs variations, dans un système donné, reflètent des processus géochimiques très diversifiés en quantité comme en qualité, difficilement identifiables par les variations compositionnelles en éléments majeurs. Ce sont donc des éléments essentiels et incontournables des grands processus géologiques tels que l'on peut les lire sur les surfaces des planètes telluriques. Si Mars est une planète lointaine et mystérieuse dans sa géologie, l'étude des éléments traces ne peut qu'apporter des informations cruciales quant aux phénomènes géologiques qui ont façonné les profondeurs et la surface de cette planète.

Ce chapitre reviendra sur la nature des éléments traces et leurs comportements chimiques particuliers, afin de mieux comprendre leurs distributions observées à la fois dans le manteau et la croûte terrestre mais aussi dans le contexte martien qui nous intéresse.

1-1 Les éléments traces : nature et comportement

1-1.1 Nature des éléments traces

Dans les roches silicatées, les éléments majeurs, dont la concentration, se doit de dépasser 1 wt. %, regroupent une dizaine d'éléments (O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti). Les éléments mineurs, dont la concentration est généralement comprise entre 1 et 0.1 wt. %, rassemblent le plus souvent Mn, H, S, P, et C. La teneur en éléments 'majeurs' et 'mineurs' détermine 99% de la composition des minéraux et phases non-cristallines formant une roche silicatée. Tous les autres éléments du tableau de Mendeleïev sont éléments des traces, soit un total de 80 éléments (éléments non barrés de la Figure 1-1). Contrairement aux éléments majeurs, ces

derniers ne sont pas les éléments constitutifs de phases majeures d'une roche, ils y sont soit inclus en tant qu'« impuretés » (e.g., barium dans les feldspaths), soit concentrés en tant qu'éléments majeurs dans un minéral lui-même trace (e.g., soufre dans les sulfures ; le cuivre dans les chalcopryrites, covellite et chalcocite ; le chlore dans le sel ; le fluor dans la fluorite) ((William M. White, 2013) ; and citations therein). Il est important de souligner qu'un élément considéré comme trace dans un système peut ne pas l'être dans un autre. Par exemple, le cuivre est une trace dans les roches basaltiques (< 60 ppm, (Wedepohl, 1978)), mais ne l'est plus dans des roches de gisements de cuivre lorsqu'il atteint l'ordre du pourcent (Tourtelot & Vine, 1976).

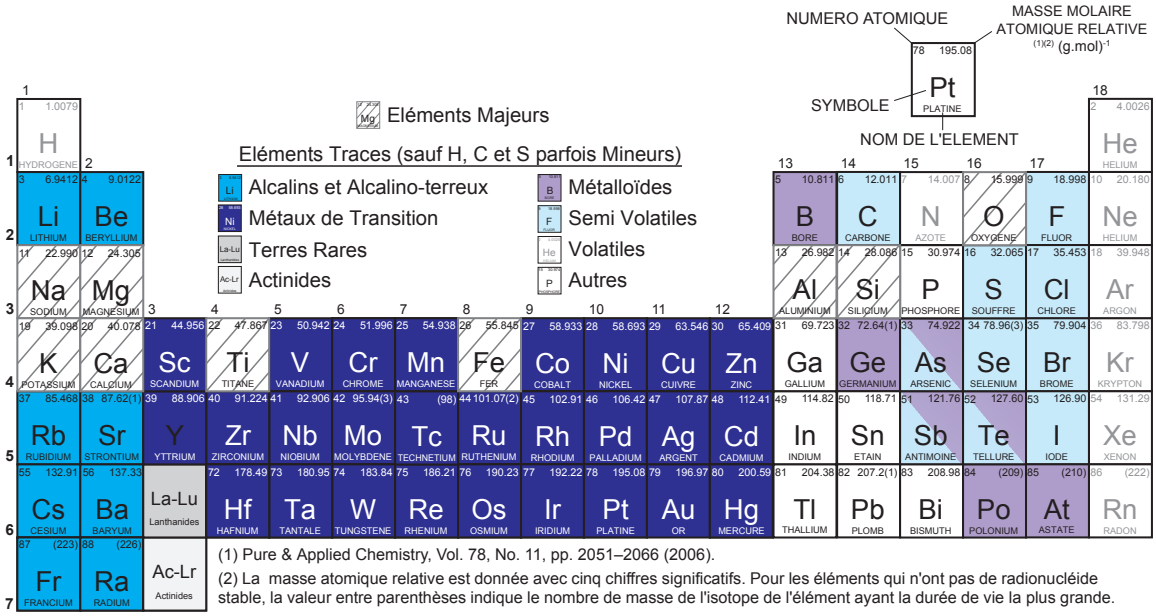


Figure 1-1 Tableau de Mendeleïev mettant en évidence les éléments traces des éléments majeurs (cases barrées) dans les roches silicatées (Goldschmidt, 1958).

La classification présentée en Figure 1-1 est utile pour les géochimistes puisqu'elle illustre le comportement des éléments traces dans la portion silicatée de la Terre. Afin de simplifier le discours, nous allons nous focaliser dans les prochaines sous-sections au comportement des éléments les plus utilisés en géologie : (1) les alcalins et alcalino-terreux électropositifs à fort rayon ionique (colonnes 1 et 2 du tableau indiquées en bleu dans la Figure 1-1) tels que les cations Rb^{+}, Sr^{2+}, et Ba^{2+} ; (2) les métaux de transition à valence variable de la famille du fer comme Cr, Ni, Zn, Cu et Mn (cases bleues marines dans la Figure 1-1); (3) certains métalloïdes à électronégativité intermédiaire comme B et Ge (cases violettes dans la Figure 1-1) ; (4) les Terres Rares qui regroupent les lanthanides (case grise foncée dans la Figure 1-1) ; (5) les halogènes (colonne 18) fortement électronégatifs formant les anions fluorure F^{-} et chlorure Cl^{-}; et (6) le Th, Pb, et U, éléments à relativement fortes masses atomiques (Th et U sont des actinides).

1-1.2 Comportements des éléments traces : quatre classifications possibles

À l'échelle du minéral, le comportement géochimique des éléments traces est, en partie, gouverné par les règles de substitution de Goldschmidt prenant en compte le rayon ionique et la charge électronique de ces éléments en fonction de la forme et de la dimension des sites cristallographiques hôtes. Il dépend aussi des conditions physico-chimiques dans lesquelles ces minéraux ont cristallisé (ex : température, pression, pH, rapport de concentrations entre éléments constituant la roche). Ces éléments traces forment des solutions solides 'diluées' obéissant à la loi de Henry : leur activité est fonction directe de leur concentration dans le système. En d'autres termes, du fait de leur faible concentration, ils n'affectent pas, de façon significative les propriétés physico-chimiques du système étudié (White, 2013).

Les bases de données d'analyses géochimiques des matériaux ignés et sédimentaires révèlent que les éléments traces sont plus ou moins présents dans les liquides silicatés et aqueux selon leur compatibilité avec les phases solides, leur mobilité dans l'eau, leur volatilité dans une portion silicatée et leur affinité pour d'autres éléments. Les paragraphes suivants vont décrire chacun de ces comportements.

1-1.2.1 Classification par compatibilité dans les magmas (processus endogènes)

Cette classification décrit le comportement des éléments traces lors des processus de fusion partielle ou de cristallisation fractionnée lors de la genèse des magmas dans la croûte des planètes telluriques.

Durant la fusion ou la cristallisation de roches silicatées, certains éléments vont préférer se concentrer dans le magma : ce sont des éléments dits 'incompatibles' (e.g., (Nash & Crecraft, 1985)). Ceux qui vont préférentiellement dans les phases solides sont appelés éléments 'compatibles'. Ainsi, cette notion de compatibilité dépend directement de la taille et de la charge de l'élément mais aussi de la nature des phases cristallines présentes dans le système.

Les éléments incompatibles sont généralement des ions à fort rayon ionique (> 1 Å) et faible valence (valence < 3). Leur potentiel ionique, défini comme le rapport entre la charge et le rayon ionique, est faible (< 3). On parle de LILE pour *'large ion lithophile element'*, parmi lesquels les alcalins et alcalinoterreux à large rayon ionique font partie (e.g., K^{+}=1.64 Å ; Rb^{+}=1.72 Å ; Sr^{2+} =1.26 ; Ba^{2+}= 1.61 Å) : ils sont incompatibles avec les minéraux mafiques tels que l'olivine et le pyroxène. Les minéraux accepteurs de ces éléments sont essentiellement les feldspaths et parfois les micas dont les sites cationiques sont plus larges. Ainsi, les structures minérales silicatées du manteau pauvres en feldspaths contiennent peu de LILE qui préfèrent se solubiliser dans les liquides magmatiques résultants de fusion partielle ou de cristallisation fractionnée. Par conséquent, leur extraction dans la croûte sera favorisée. Par exemple, lors de la fusion partielle des roches ultrabasiques du manteau, les alcalins et alcalino-terreux passent immédiatement dans le liquide basaltique résultant. Un faible degré de fusion partielle produit donc des liquides très enrichis en ces éléments par rapport au solide résiduel. Si davantage de solide fond, le liquide dilue ces fortes teneurs, et les concentrations en K, Rb, Sr, et Ba diminuent. Ainsi sur Terre, les basaltes continentaux alcalins (1 à 2 wt .% de K, 20 à 50 ppm de Rb) résultent notamment d'un faible degré de fusion partielle par

rapport aux basaltes des fonds océaniques (0.2 wt.% K, 0.5 à 5ppm de Rb) qui eux témoignent d'un degré de fusion partielle important du manteau (e.g., (Yang & Zhou, 2013)). On notera que le Rb est plus incompatible que Sr à faible degré de fusion partielle (Deer et al., 2013). Certains métalloïdes à plus forte énergie potentielle que les LILE peuvent avoir également un comportement d'élément incompatible ; c'est le cas du germanium qui se concentre préférentiellement dans les minéraux les plus siliceux du fait de substitutions Ge-Si (Breiter et al., 2013; Dill, 2010).

À l'inverse, les éléments qui intègrent facilement les minéraux sont appelés compatibles. À plus faible rayon ionique que les LIL (< 1 Å), les éléments du groupe des métaux de transition comme le Ni, Cr, Cu et Zn, sont souvent compatibles avec les minéraux du manteau puisqu'ils se substituent facilement dans les sites cristallins tétrahédriques et octahédriques de petites tailles des minéraux mafiques comme le pyroxène et l'olivine.

Entre les deux, certains éléments tels que les métalloïdes et les éléments des colonnes 3-5 et 13-15 du tableau de Mendeleïev présentent des compatibilités intermédiaires : ils sont modérément incompatibles dans les systèmes mafiques et ultramafiques.

La notion de compatibilité illustre notamment les substitutions d'éléments majeurs par des éléments traces au sein de phases minéralogiques. Les substitutions sont d'autant plus faciles que la taille et la charge entre élément majeur et élément trace sont comparables. Par exemple, le barium et rubidium, qui sont des éléments incompatibles lors de la fusion partielle du manteau, deviennent compatibles lors de la cristallisation de feldspaths : ils se substituent facilement au potassium dans les feldspaths potassiques (Deer et al., 2013). De plus, même si les métaux de transition sont majoritairement compatibles, la composition du magma influence leur degré de compatibilité. Ainsi, le cuivre va être fortement compatible avec les sulfures du magma, mais dès lors que ces derniers sont épuisés, le cuivre devient incompatible et son comportement va majoritairement dépendre des phases silicatées présentes dans le magma (C.-T. A. Lee et al., 2012).

1-1.2.2 Classification par solubilité dans les solutions aqueuses (processus exogènes)

Dans les phases aqueuses, les éléments n'ont pas forcément le même comportement que dans les liquides magmatiques. La classification décrite ici considère les éléments dans l'hydrosphère depuis la phase d'altération jusqu'à la sédimentation et la diagénèse, en classant les éléments traces en fonction de leur rayon hydraté.

Lors de l'altération aqueuse d'une roche, les éléments constitutifs vont être plus ou moins lessivés selon leur solubilité (ou mobilité) dans l'eau. La molécule d'eau H_2O est un dipôle, avec l'oxygène à charge partielle négative δ^-, et les hydrogènes à charges partielles positives δ^+. Comme le montre le diagramme de Goldschmidt présenté en Figure 1-2, le comportement des ions vis-à-vis de la molécule d'eau varie selon leur potentiel ionique (rapport entre la charge et le rayon ionique).

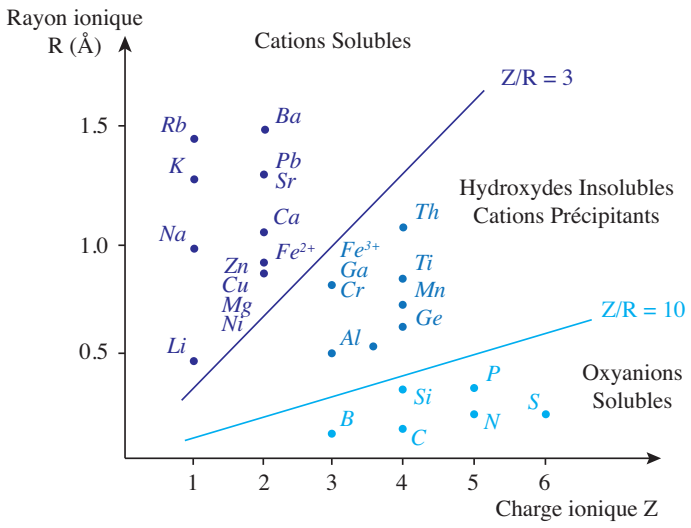


Figure 1-2 Diagramme de Goldschmidt montrant le comportement des ions envers la molécule d'eau selon le potentiel ionique Z/R, avec Z la charge ionique et R le rayon ionique en Ångström (Å).

Les éléments à potentiel ionique faible (< 3) sont des cations fortement électropositifs qui attirent la charge partielle négative (δ^-) des molécules d'eau. Dès lors, une sphère de solvatation se forme autour de l'ion. Ces cations sont ainsi facilement lessivés de leur roche hôte par l'eau (Figure 1-2). Ainsi, les alcalins et alcalino-terreux sont majoritairement solubles dans l'eau. La solubilité des métaux de transition en solution aqueuse (e.g., Cu, Ni et Zn) est globalement plus faible que celle des traces alcalines et alcalino-terreuses : leur mobilité dépend également de la disponibilité dans le milieu des anions pour lesquels ces métaux ont une forte affinité : par exemple, l'existence de sulfate dans un fluide réducteur enrichi en cuivre favorise la précipitation de chalcocite Cu_2S (e.g., gisement de la 'Copperbelt' de Zambie (Sweeney et al., 1991)).

Pour un potentiel ionique compris entre 3 et 10, les cations attirent les molécules d'H_2O jusqu'à briser une des deux liaisons O-H, formant alors des hydroxydes insolubles comme la gibbsite $Al(OH)_3$ (Chesworth, 1972; Gardner, 1972)). Ces éléments sont considérés peu mobiles dans l'eau (Figure 1-2).

Enfin les éléments à potentiel ionique élevé (> 10) sont des ions comme S, B et P qui attirent fortement les molécules d'eau (ils ont le plus grand rayon hydraté) jusqu'à rupture des deux branches du dipôle H_2O. Des oxyanions solubles tels que SO_4^{2-}, sont alors formés (Figure 1-2). Ils ont tendance à se recombiner facilement avec les cations solubles formant des précipités comme les sulfates de calcium ($CaSO_4$). Ainsi, les éléments des colonnes 13 à 16 sont plutôt solubles. Par exemple, en milieu naturel, le phosphore à fort potentiel ionique se trouve typiquement sous forme de phosphate $(PO_4)^{3-}$, molécule mobile facilement lessivée des roches hôtes.

Ainsi, la solubilité des éléments joue un rôle clé dans la distribution géochimique des traces : des fluides de circulation peuvent concentrer plus facilement certains éléments dans des roches crustales, formant par exemple des gisements métallifères comme observé dans le cratère de Sudbury au Canada (Doreen E. Ames et al., 2006; Farrow & Watkinson, 1992). Cependant, la notion de solubilité va au-delà de la valeur de l'énergie potentielle ionique ; divers paramètres physico chimiques du milieu (la température, la pression, le pH, la cinétique des transports), la nature des particules en suspension et des phases minérales au

contact de la solution aqueuse, jouent également un rôle important. Par exemple, Rb^+ et Ba^+ généralement solubles dans l'eau, ont une mobilité limitée en présence de minéraux argileux puisqu'ils sont facilement adsorbés à leur surface (Kabata-Pendias, 2010; Wedepohl, 1978). Il est donc nécessaire de considérer d'autres classifications afin de contraindre au mieux le comportement des traces dans un système bien défini.

1-1.2.3 Classification par volatilité des éléments dans la portion silicatée

Cette classification repose sur l'étude des météorites primitives, et de la température de condensation des éléments dans la nébuleuse pré-solaire. Cette classification rend compte des différences géochimiques globales que peuvent présenter les planètes en fonction de leur contexte de refroidissement (i.e., de leur distance au soleil).

Les éléments à haute température de condensation (T > 1200 K) sont dits réfractaires : Ca, Al, Ti, U, et les Terre Rares. Ce sont les premiers à se condenser dans une nébuleuse stellaire en cours de refroidissement.

Les éléments à basse température de condensation (T < 750 K) sont appelés volatiles : les alcalins (e.g., K), beaucoup d'éléments chalcophiles (e.g., Zn, Pb, S) et les éléments atmophiles (e.g., H, gaz rares). Ils se concentrent plus ou moins dans les minéraux selon les pressions et températures environnantes, et selon la composition des matériaux. Par exemple, l'hydrogène peut s'associer à des sulfates de calcium $CaSO_4$ pour former du gypse ($CaSO_4.2H_2O$) à des températures basses, majoritairement < 50°C (Freyer & Voigt, 2003).

Certains éléments sont considérés volatiles mais seulement dans des conditions environnantes particulières. Ils sont appelés semi-volatiles et regroupent le carbone, les éléments lourds des groupes 15 et 16, et les halogènes (Cl, Br, F, colonne 17). Par exemple, dans un magma à forte fugacité en oxygène f_{O2}, le soufre est volatile sous la forme de sulfate gazeux (e.g., dioxyde de soufre SO_2). Par contre, à faible f_{O2}, il est présent sous forme de sulfure liquide (e.g. sulfure de fer, FeS) : les éléments chalcophiles présents dans le magma peuvent s'y associer formant à terme des gisements métallifères sulfurés (Shanks & Thurston, 2012).

1-1.2.4 Classification par affinité

En plus de leur volatilité, compatibilité magmatique et mobilité dans l'eau, les éléments chimiques peuvent avoir de fortes affinités entre eux. Ils ont été classés sur la base de l'analyse des météorites différentiées et primitives (Goldschmidt, 1958). Les premières météorites rendent compte du partage des éléments lors de la différentiation des planètes et planétisémaux en noyau/manteau/croûte et lors des processus en action dans la nébuleuse pré-solaire durant la formation du système solaire. Cette classification de Goldschmidt est donc utile pour comprendre la distribution des éléments dans les réservoirs majeurs de la Terre (noyau, manteau, croûte, hydrosphère et atmosphère) et pour faire des bilans de transfert entre les différentes enveloppes au cours du temps, de la Terre primitive Archéenne jusqu'à nos jours.

La classification de Goldschmidt (Goldschmidt, 1958) a ainsi mis en évidence quatre groupes distincts :

- Éléments lithophiles : éléments à forte affinité pour les phases silicatées comme les alcalins, alcalino-terreux et halogènes (exemple : Li, Ba, Rb, Sr, F et Cl)
- Éléments sidérophiles : éléments à forte affinité pour le fer métal comme le Ni, Cr et Co
- Éléments chalcophiles : éléments à forte affinité pour les phases soufrées comme le Cu et Zn
- Éléments atmophiles : éléments très volatils qui sont sous forme gazeuse ou liquide (H, O et gaz rares)

Ce classement est présenté dans le tableau de Mendeleïv dans la Figure 1-3. La majorité des éléments lithophiles sont situés soit à gauche du tableau de Mendeleïev et sont donc très faiblement électronégatifs, soit à droite i.e., fortement électronégatifs. Les éléments sidérophiles sont au centre du tableau, à électronégativité moyenne. Les éléments chalcophiles sont situés dans les colonnes 11-16 au centre droit du tableau, avec une électronégativité intermédiaire. Enfin, les éléments atmophiles sont majoritairement les gaz nobles localisés à l'extrême droite du tableau.

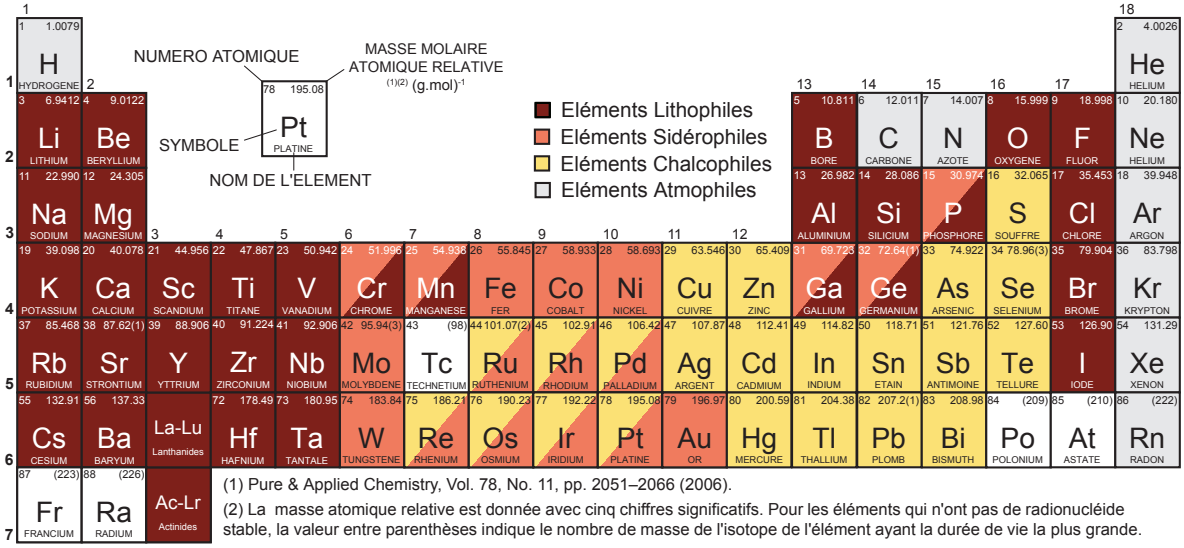


Figure 1-3 Tableau de Mendeleïev mettant en évidence les éléments lithophiles (remplissage rouge foncé), sidérophiles (remplissage rose), chalcophiles (remplissage jaune), et atmophiles (remplissage gris). Les remplissages blancs mettent en évidence les éléments non classés par Goldschmidt (1958).

Une telle classification qui apparaît très stricte est cependant à nuancer. Par exemple, le cuivre peut être sidérophile ou chalcophile, et un certain nombre de métaux de transition et métalloïdes (Mn, Cr, Ga, Ge et P) peuvent être sidérophiles ou lithophiles.

Les comportements ambigus des métaux et métalloïdes illustrent bien la complexité de ces éléments par rapport aux alcalins et alcalino-terreux tous lithophiles. En effet, si de la même manière que ces derniers, les métaux peuvent s'associer à des oxydes et silicates, leur plus forte électronégativité favorise également leur liaison à des éléments métalliques tels que le fer : il est donc nécessaire de combiner l'ensemble des classifications décrites jusqu'ici afin de contraindre au mieux le comportement des éléments dans un système précis.

Tous ces comportements chimiques vont non seulement dicter la distribution des éléments traces dans les roches ignées et sédimentaires, mais aussi leur répartition dans le

noyau, manteau et croûte des planètes silicatées. La planète Terre est la plus accessible et la mieux connue des planètes différentiées depuis la surface jusque dans ses profondeurs. La sous-section suivante va donc illustrer comment le comportement des éléments traces décrit dans cette section, peut influencer leur distribution dans le manteau et la croûte terrestre, à différents moments de son histoire. Cela nous aidera à terme à mieux comprendre leurs concentrations à la surface de Mars. Notre but est de rappeler les grandes caractéristiques géochimiques terrestres afin d'avoir une référence sur laquelle peut s'appuyer cette thèse de planétologie comparée centrée sur les éléments traces dans le cratère martien de Gale.

1-1.3 Distribution des éléments traces dans la Terre

Lors de l'accrétion, la Terre et les autres planètes telluriques étaient caractérisées par un mélange de matière à composition initialement homogène assimilable à celle des chondrites carbonées de type CI qui, riches en volatiles, auraient probablement échantillonné la nébuleuse pré-solaire (composition présentée dans la Table 1-1 et en annexe dans la Table A1, (McDonough & Sun, 1995; Palme & Jones, 2003)). Lors de la différentiation de ces planètes en cinq grands réservoirs distincts concentriques (noyau, manteau, croûte, hydrosphère et atmosphère), les éléments sidérophiles, chalcophiles, lithophiles et atmophiles ont été redistribués selon leur affinité. Depuis, la physionomie de la planète Terre a été façonnée par une succession de processus pétrologiques dominés par deux fluides réactionnels fondamentaux gouvernant les interactions manteau-croûte : les liquides silicatés dans les domaines endogènes (processus magmatiques) et l'eau dans les domaines exogènes (processus sédimentaires). Les éléments traces ont ainsi été re-distribués à multiples reprises selon la succession des processus endogènes et exogènes qui ont affectés le système.

Afin d'étudier le comportement des éléments traces dans les différentes enveloppes terrestres, diverses études ont estimé la composition chimique du manteau et de la croûte terrestre. La Table 1-1 présente ces résultats et les paragraphes suivants expliquent brièvement la manière de procéder afin d'arriver à ces concentrations.

La composition du manteau actuel qui est à l'origine des basaltes issus des rides médio-océaniques formant la croûte océanique actuelle (en anglais *'Mid-Ocean Ridge Basalt'*, MORB), a été calculée à partir de l'inversion des données géochimiques obtenues sur les MORB (Salters & Stracke, 2004), et des compositions en majeurs et traces des massifs de péridotites du manteau affleurant à la surface (e.g., lherzolite des Pyrénées (Pattou et al., 1996)). Le manteau actuel est souvent appelé 'appauvri' du fait de faibles concentrations en éléments incompatibles (Table 1-1).

La croûte océanique actuelle, majoritairement formée de MORB, a une composition qui correspond à celle du liquide magmatique parent des MORB. Le calcul est détaillé dans l'étude de White & Klein (2014).

La composition de la croûte continentale décrite par Taylor and McLennan, (1985, 2008) est similaire à celle des roches ignées andésitiques. Afin de calculer précisément les teneurs en éléments majeurs et traces, la composition de la croûte continentale supérieure et inférieure sont considérées à partir des données sismiques et géophysiques, des échantillonnages

systématiques en surface, des forages et des analyses de la charge détritique des grands fleuves ou des sédiments évolués tels que le loess ou les shales ((McLennan, 2001) ; and citations therein). Bien que la croûte continentale constitue moins de 1% en volume des portions silicatées de la Terre, elle concentre à elle seule de 20 à 50% des éléments incompatibles (Table 1-1).

Le manteau primitif est un beau mélange de ces deux enveloppes terrestres : il correspond au manteau profond avant la formation de la croûte continentale qui a extrait les éléments incompatibles en laissant comme résidu un manteau actuel appauvri (Lyubetskaya & Korenaga, 2007; Taylor & McLennan, 2008). Ainsi, sa composition combine celle du manteau appauvri moderne et celle de la croûte continentale. Ainsi, il est considéré comme 'vierge' et est enrichi en éléments incompatibles par rapport au manteau actuel (Table 1-1 et Table A1 en annexe).

Table 1-1 Composition chimique du manteau primitif et actuel et de la croûte continentale moderne.

Éléments	Unités	Moyenne des Chondrites de type CI	Actuel			Passé
			Manteau appauvri	Croûte continentale	Croûte océanique	Manteau Primitif
SiO_2	wt. %	22.9	44.9	57.4	50.1	45.6
TiO_2	wt. %	0.1	0.13	0.9	1.1	0.16
Al_2O_3	wt. %	1.6	4.3	15.9	15.7	3.64
FeO	wt. %	23.7	8.1	9.1	8.3	8.0
MgO	wt. %	15.9	38.2	5.3	10.3	38.45
CaO	wt. %	1.3	3.5	7.4	11.8	2.89
Na_2O	wt. %	0.7	0.29	3.10	2.21	0.34
K_2O	wt. %	0.1	0.007	1.32	0.11	0.02
Total	wt. %	66.2	99.4	100.4	99.7	99.2
S	ppm	54 100	119	404[a]	-	350-1000[b]
P	ppm	926	40.7	436[c]	436	65[d]
Cl	ppm	698	0.51	244[c]	-	12[d]
Li	ppm	1.5	0.7	13	3	1.6
B	ppm	0.690	0.1	10	0.8	0.26
F	ppm	58	11	553[c]	-	19[d]
Cr	ppm	2646	2500	185	317	2540
Mn	ppm	1933	1045	1400	852	1000
Ni	ppm	10 800	1960	128	134	2000
Cu	ppm	131	30	75	44	18
Zn	ppm	323	56	80	49	50
Ge	ppm	32.6	1	1.6	-	1.2
Rb	ppm	2.32	0.1	37	1.74	0.55
Sr	ppm	7.26	10	260	103	17
Ba	ppm	2.4	1.2	250	19.4	5.4
Th	ppb	29.8	14	4200	0.2	64

La moyenne de la composition des chondrites de type CI provient de Palme and Jones, (2003). Les teneurs du manteau primitif et de la croûte continentale sont issues de Taylor and

McLennan, (2008). La composition de la croûte océanique provient de White & Klein (2014). La composition du manteau actuel est issue de Salters and Stracke, (2004).
[a,b] Les teneurs en soufre dans le manteau supérieur actuel et dans la croûte continentale actuelle sont présentées dans McLennan, (2001), et celles dans le manteau primitif sont fournies par Sun (1982).
[c] Les concentrations en P, F et Cl le la croûte continentale actuelle proviennent de (Rudnick & Gao, 2003).
[d] Les teneurs en P, F et Cl du manteau primitif sont issues de Wanke and Dreibus, (1988).
Cette table est également présentée en annexe (Table A1).

Dans la croûte terrestre, les concentrations en éléments incompatibles (K, Rb, Sr et Th) sont beaucoup plus élevées que dans le manteau. En effet, avec le temps, la fusion partielle mantellique et les éruptions et intrusions du magma résiduel ont enrichi la croûte terrestre en éléments incompatibles. Les éléments compatibles tels que Mg, Ni et Cr sont quant à eux en plus fortes teneurs dans le manteau terrestre. Concernant le soufre, le manteau actuel est légèrement appauvri en soufre par rapport à la croûte continentale. De la même manière, les éléments chalcophiles tels que Cu et Zn sont sensiblement plus concentrés dans la croûte : leur affinité pour le soufre semble donc influencer leur distribution dans les couches terrestres.

Ainsi, les comportements des éléments majeurs et traces dans les portions silicatées de la Terre expliquent globalement leur répartition dans le manteau et la croûte terrestre quelque soit l'époque considérée.

Mars étant communément considérée comme une planète analogue de la Terre, on peut se poser la question suivante : quelle est la distribution des éléments traces dans cette planète lointaine si semblable à la nôtre mais ne possédant pas de recyclage profond lié à l'absence de tectonique des plaques ?

1-2 Distribution des éléments traces pour la planète Mars

Comme toutes les planètes telluriques, Mars est différenciée en trois couches principales : le noyau, le manteau et la croûte. Cependant du fait de conditions environnantes différentes lors de la différentiation, les proportions relatives de ces réservoirs ne sont pas les mêmes que dans la Terre (Wanke & Dreibus, 1988; Zuber, 2001). L'analyse de météorites martiennes a permis de mieux caractériser le comportement des éléments traces dans chacune des couches martiennes. Les données orbitales et des missions *in situ* ont également contribué à décrire leur distribution à la surface de Mars. Nous allons ici nous intéresser à leur répartition dans le manteau primitif et à la surface.

1-2.1 Les éléments traces dans le manteau primitif martien

La recherche des météorites s'est développée au 19ème siècle, stimulée par la compréhension grandissante de la vraie nature de ces pierres tombées du ciel dont leur source est principalement la ceinture d'astéroïdes entre Mars et Jupiter ((Anders, 1964) ; and

citations therein). Il a fallu attendre la moitié du 20ème siècle pour réaliser qu'une petite partie d'entre elles, soit moins de 3‰ des chutes observées, provenait de la planète Mars. En effet, les analyses chimiques et isotopiques des météorites ont mis en évidence un groupe d'objets présentant une composition particulière, qui sera dénommé SNC pour les 'Shergottites, Nakhlites, Chassignites'. Ces météorites sont jeunes : les nakhlites et chassignites sont des cumulats grossiers ultramafiques ayant cristallisé il y a moins de 1.3 Ga, et les shergottites sont des roches mafiques à ultramafiques formées il y a moins de 600 Ma (Nyquist et al., 2001). L'une d'entre elles, la shergottite EETA 79001, comporte des micro-inclusions contenant du gaz dont la signature isotopique est similaire à celle des gaz de l'atmosphère martienne mesurée *in situ* par la sonde Viking en 1976 : ces météorites proviendraient donc de Mars, et plus précisément d'un réservoir mantellique martien (Becker & Pepin, 1984; Bogard & Johnson, 1983; McSween, 1985; Pepin & Becker, 1985).

Afin de calculer les concentrations en éléments majeurs et traces dans le manteau primitif martien, Wanke and Dreibus (1988) ont utilisé les teneurs mesurées dans les SNC. Cependant, les éléments plus volatiles que le sodium ont pu s'échapper des météorites martiennes, biaisant leur teneur. Wanke and Dreibus (1988) ont donc considéré leur concentration égale à celle des chondrites de type CI. La Table 1-2 présente la composition du manteau primitif martien résultante.

Table 1-2 Composition du manteau primitif martien

Éléments	Unités	Majeurs	Éléments	Unités	Traces
SiO_2	wt. %	44	S	ppm	360 [a]
TiO_2	wt. %	0.14	P	ppm	700
Al_2O_3	wt. %	3.02	Cl	ppm	38
FeO	wt. %	17.9	F	ppm	32
MgO	wt. %	30.2	Cr	ppm	5200
CaO	wt. %	2.45	Mn	ppm	3600
Na_2O	wt. %	0.4	Ni	ppm	400
K_2O	wt. %	0.04	Cu	ppm	2[a]
Total	wt. %	98.15	Zn	ppm	62
			Rb	ppm	1.06
			Sr	ppm	15.6
			Ba	ppm	4.5
			Th	ppb	56

Les compositions sont issues de Wanke and Dreibus (1988). [a] La teneur en cuivre est issue de Wang and Becker (2017) : celle de Wanke and Dreibus (1988) estimée à 5.5 ppm a été évaluée à la baisse. Cette table est également présentée en annexe (Table A2).

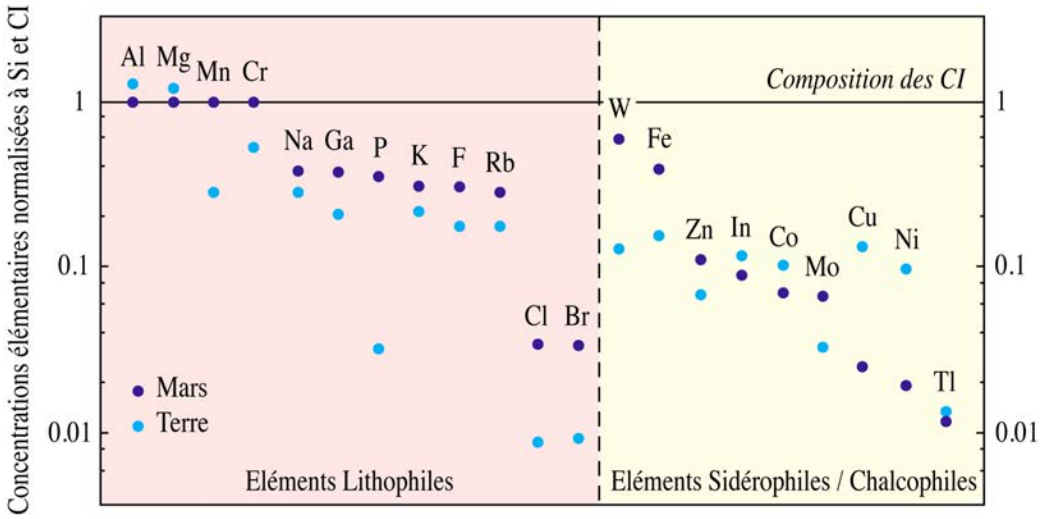


Figure 1-4 Concentrations élémentaires normalisées à la composition des CI (Wasson and Kallemeyn (1988) ; and citations therein) et de Si dans le manteau primitif martien (points bleu foncé) et terrestre (points bleu clair).

D'après la Table 1-2 et la Figure 1-4, le manteau primitif martien est globalement plus enrichi en éléments lithophiles que le manteau primitif terrestre : il est notamment deux fois plus riches en Na, K et Rb, trois fois plus enrichi en Mn et halogènes (Cl et F), et jusqu'à 10 fois plus concentré en P. Ce qui est particulièrement frappant est l'abondance en fer presque deux fois plus importante que dans le manteau primitif terrestre : les conditions plus oxydantes lors de la différentiation noyau-manteau sur Mars auraient favorisé la forme FeO retenue dans le manteau plutôt que la forme réduite du fer extraite vers le noyau (Wanke & Dreibus, 1988). Malgré cela, l'abondance de la plupart des éléments sidérophiles à comportement également chalcophile comme le nickel et le cuivre, est largement plus faible dans le manteau primitif martien. Comme décrit dans les paragraphes suivants, cette différence serait liée à une accrétion martienne différente de celle de la Terre (Wanke & Dreibus, 1988).

La Terre et Mars se seraient tout deux formées à partir de deux constituants A et B à compositions différentes (Table 1-3) selon deux processus d'accrétion distincts à l'origine d'abondances élémentaires mantellique distinctes (Wanke & Dreibus, 1988).

Table 1-3 Milieu et composition des constituants A et B à l'origine des abondances mesurées dans le manteau primitif terrestre et martien (Wanke & Dreibus, 1988).

	Constituant A	Consituant B
Composition	Eléments peu volatiles	Eléments lithophiles et sidérophiles/ chalcophiles à teneur ~ CI
Milieu	- Anhydre - Réducteur → tous les éléments sous forme métallique et/ou sulfuré	- Hydraté - Oxydant → tous les éléments sous forme d'oxydes

Les constituants A et B de la Terre et Mars ont des compositions proches, excepté le constituant B martien plus appauvri en eau et en éléments chalcophiles (Wang & Becker, 2017; Wanke & Dreibus, 1988).

Wanke and Dreibus, (1988) proposent les modèles d'accrétion suivants :

- Dans le cas de la Terre : À partir du composant A réducteur, l'accrétion de la Terre a permis l'extraction d'une grande partie du fer métal et sulfuré vers le noyau, entrainant avec lui les éléments métalliques et sulfurés les plus sidérophiles. Les éléments moyennement sidérophiles restent concentrés dans le manteau. Après l'accrétion des 2/3 de la planète, le constituant B oxydant aurait amené de plus en plus d'éléments oxydés, accumulant les éléments moyennement sidérophiles dans le manteau.
- Dans le cas de Mars : Les deux mêmes constituants A et B se sont mélangés de façon homogène quasi-simultanément. A et B ont donc pu s'équilibrer, et le soufre et fer métallique ont rapidement migré dans le noyau entraînant avec eux les éléments les plus chalcophiles. Les formes oxydées à plus forte affinité pour les silicates que les sulfures, se sont quant à elles accumulées dans le manteau (e.g., manganèse et chrome).

Notons que la teneur en cuivre est particulièrement élevée dans le manteau primitif terrestre par rapport à celui de Mars. En effet, plus la température et la pression diminuent au niveau du noyau, plus le cuivre est sidérophile (Corgne et al., 2008). Mars ayant un diamètre deux fois plus petit que celui de la Terre et donc une pression plus faible, le cuivre a pu être facilement extrait du manteau martien vers le noyau, limitant sa teneur à seulement 2 ppm dans le manteau primitif martien (Wang & Becker, 2017).

L'analyse des éléments traces dans les météorites martiennes SNC fournit des informations supplémentaires sur le manteau primitif martien à celles apportées par le calcul de la composition globale de ce dernier. En effet, Mars étant deux fois plus petite que la Terre, la convection dans le manteau a fortement ralenti voire s'est arrêtée très tôt après l'accrétion. En d'autres termes, la planète a été pour l'essentiel de son histoire dans un régime de *'stagnant-lid'* (Lenardic et al., 2004). En conséquence, les signatures chimiques et isotopiques du manteau primitif martien sont conservées et analysables dans des basaltes récents issus de la fusion partielle de ce manteau resté relativement homogène au cours du temps. Ainsi, l'étude détaillée de la composition isotopique (Néodym 143 noté ^{143}Nd) et en

éléments traces (notamment les Terres Rares qui, étant peu solubles dans l'eau, gardent les signatures de processus magmatiques primaires) des shergottites basaltiques récentes (<600 Ma) donnent de précieuses informations sur le manteau primitif de Mars.

D'après les analyses des Terres Rares et du ^{143}Nd, trois groupes différents de shergottites sont identifiés (Symes et al., 2008) : les shergottites enrichies, appauvries, et à teneurs intermédiaires en Terre Rare légères (en anglais '*Light Rare Earth Element*', LREE). Ces LREE ont un plus gros rayon ionique que les terres rares lourdes (en anglais '*Heavy Rare Earth Element*', HREE), et regroupent les éléments plutôt incompatibles dont le strontium. Cela met donc en évidence l'existence de trois réservoirs mantelliques distincts plus ou moins appauvris en LREE. Les shergottites enrichies sont relativement oxydées avec un QFM ~ -1 (QFM est le tampon rédox Quartz-Fayalite-Magnétite : il s'agit d'un assemblage de minéraux qui contraint la fugacité en oxygène selon la température) (Herd, 2003). Elles proviendraient d'un magma métasomatisé ou contaminé par une croûte plus ancienne (Norman, 1999). Le groupe plus appauvri en traces incompatibles est lui plus réduit (QFM ~ -4), et reflèterait la composition de la source mantellique (McSween, 2015). Concernant les nakhlites et chassignites, elles sont enrichies en éléments majeurs et traces incompatibles et seraient issues d'un magma basaltique anhydre légèrement alcalin (McSween, 2015; Treiman, 2005). Ainsi, l'analyse isotopique et en éléments traces de ces météorites martiennes récentes a permis de mettre en lumière plusieurs réservoirs primitifs anciens à chimie et environnements distincts.

La compatibilité magmatique et les comportements lithophiles, sidérophiles et chalcophiles des éléments majeurs et traces ont ainsi dicté leur distribution dans le manteau primitif martien et ont créé une hétérogénéité mantellique. Cependant, comme observé pour le cuivre, la mobilité des traces est étroitement dépendante des conditions du milieu. Même si la Terre et Mars sont considérées comme analogues, leurs différences paramétriques majeures (e.g., volume de la planète, profondeur donc pression de la transition manteau-noyau, conditions redox lors de la différentiation) ont influencé fortement la distribution des éléments chimiques dans leurs principales enveloppes.

1-2.2 Les éléments traces dans la croûte martienne

Observable à la surface de Mars depuis l'orbite, la croûte martienne est dichotomique, avec un hémisphère Sud très cratérisé et ancien daté majoritairement de l'époque du Noachien (> 3.7 Ga), et un hémisphère Nord peu cratérisé et plus jeune, datant de l'Hespérien-Amazonien (Figure 1-5 a-b également présentées en annexe dans les Figures B1). Une correspondance entre l'échelle de temps géologique martienne et terrestre est présentée dans la Figure 1-5b.

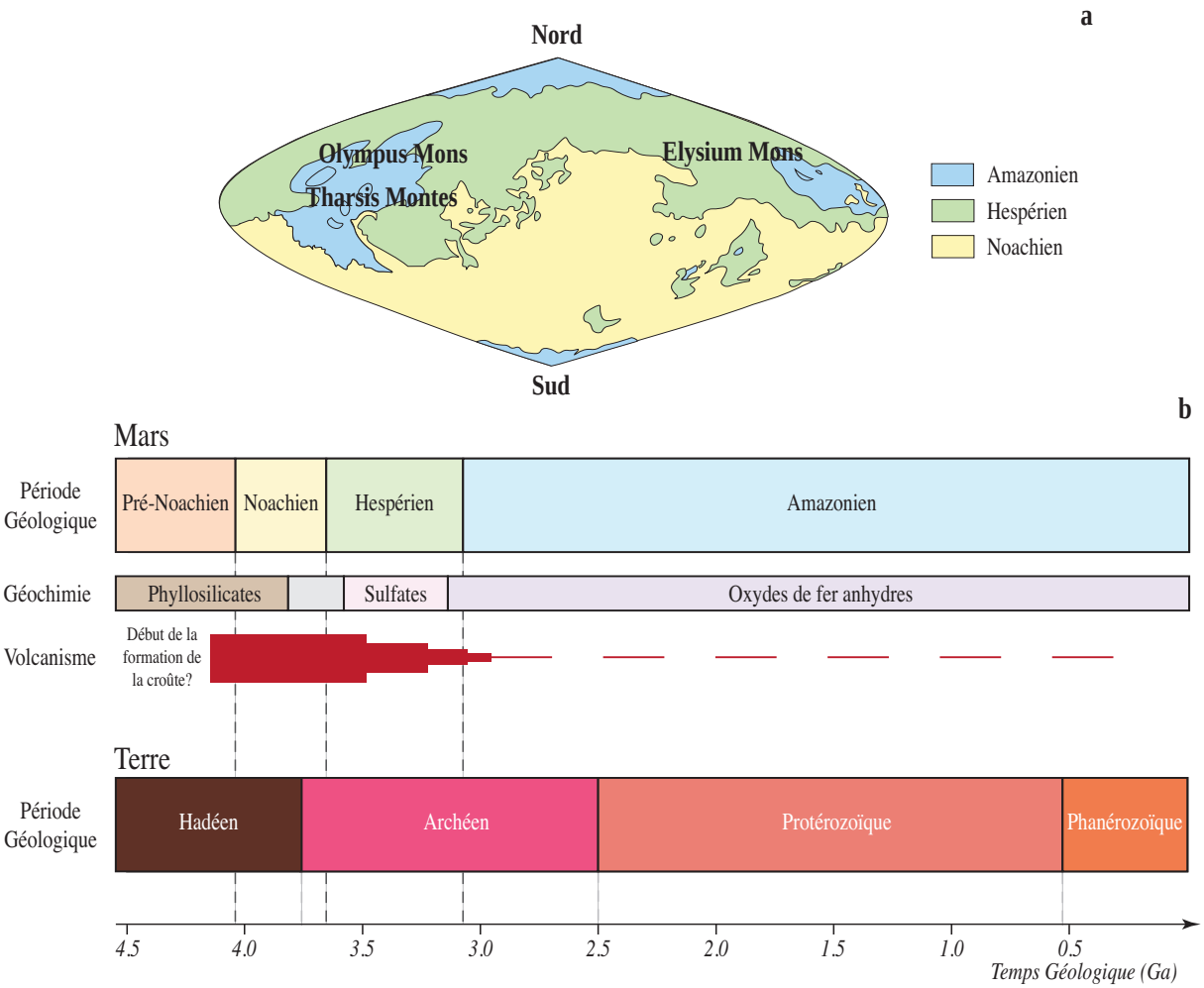


Figure 1-5 (a) Carte géologie simplifiée de Mars (Costard et al., 2006). (b) Échelle de temps géologique de la Terre (en bas), et de Mars (en haut). La géochimie sédimentaire et l'activité volcanique sont également présentées (Bibring et al., 2006; Ehlmann et al., 2011). L'âge relatif de Mars est calculé à partir de la densité relative des cratères liée aux études de météorites martiennes (Hartmann, 2005).

La composition chimique de la croûte martienne est directement dépendante de la composition des magmas et par conséquent de la concentration en éléments majeurs et traces du manteau. Elle est également fortement influencée par des processus pétrogénétiques exogènes notamment liés à l'altération aqueuse qui ont pu concentrer certains éléments dans des terrains particuliers.

Concernant le magmatisme martien, l'activité volcanique a été intense dès l'accrétion de la planète au Noachien (~4.5 Ga), et a engendré la formation d'une croûte primitive, majoritairement présente dans l'hémisphère Sud (Figure 1-5a-b). Le volcanisme a continué durant l'Hespérien avec des coulées volcaniques étendues à composition majoritairement basaltique. L'activité magmatique a été fortement réduite durant l'Amazonien (~3.0 Ga) jusqu'à finalement disparaître, formant une croûte plus jeune basaltique majoritairement observable dans l'hémisphère Nord (Figure 1-5a) (Ehlmann et al., 2011).

En plus de phénomènes magmatiques, des processus d'altération aqueux ont façonné la surface de Mars dès le Noachien. Ils sont à l'origine de minéraux sédimentaires de types phyllosilicates et sulfates, détectés par l'instrument OMEGA, *'Observatoire pour la*

Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité', et par le satellite Mars Express (Figure 1-5) (Bibring et al., 2006).

Ces processus ignés et sédimentaires ont contribué à la redistribution crustale des éléments majeurs et traces. Grâce aux analyses des missions orbitales, *in situ*, et des météorites martiennes, la répartition des éléments traces à la surface de Mars peut être contrainte, et la composition chimique de la croûte martienne peut être déduite. Les sous-sections suivantes détaillent ces résultats.

1-2.2.1 Implications des processus ignés sur la distribution des éléments traces dans la croûte martienne

Nos principales sources de données concernant la distribution des éléments traces dans la croûte martienne sont les météorites martiennes. En effet, les seuls éléments traces analysables depuis l'orbite et *in situ* sont le thorium et le chlore détectés par le spectromètre à rayon gamma à bord du satellite *Mars Odyssey* (en anglais *'Gamma Ray Spectrometer'*, GRS), et une dizaine de traces (e.g., S, P, Cr, Ni, Zn et Ge) mesurées par l'instrument '*Alpha Particle X-ray Spectrometer'* (APXS) à bord des landers et rovers précédant la mission *Mars Science Laboratory* (MSL) qui a débuté en 2012. Cependant, même si les météorites permettent de travailler sur l'ensemble des 80 éléments traces présent dans les roches, leur représentativité spatiale est faible : la plupart sont d'âge amazonien (moins de 1.3 Ga), i.e., représentatifs de moins de 20% de la surface de Mars. Ainsi, malgré l'analyse de seulement deux traces (Th et Cl) et quatre majeurs (Si, Fe, K et H), les données orbitales GRS sont de première importance : elles sont représentatives de la quasi totalité de la surface de Mars. Les missions *in situ* offrent également un avantage considérable puisqu'elles ont permis d'analyser la totalité des éléments majeurs et une dizaine d'éléments traces à échelle plus fine que le GRS (résolution spatiale GRS de 600 km), dans des matériaux ignés plus anciens que les météorites datant du Noachien à l'Hespérien : la géochimie d'une croûte plus primitive que les météorites martiennes est ainsi rendue accessible. Les paragraphes suivants décrivent les principaux résultats obtenus grâce à ces trois jeux de données.

L'instrument GRS opérant depuis 2001 a analysé les teneurs en Si, K, Fe, Cl, H, et Th dans le premier mètre sous la surface de Mars, avec une résolution spatiale de 600 km (Boynton et al., 2004; Saunders et al., 2004). Dans l'hémisphère nord jeune, les teneurs en fer sont globalement plus élevées que dans l'hémisphère Sud majoritairement Noachien (Boynton et al., 2007). Or, aucune corrélation entre Fe et Cl n'est observée : l'hypothèse d'un transport de fer lessivé de roches de l'hémisphère sud vers l'hémisphère Nord peut être rejetée. L'ensemble des roches ignées jeunes du Nord seraient donc relativement plus riches en fer que les roches ignées noachiennes des terrains du Sud (Keller et al., 2006). Des variations spatiales en composition sont également observées : des régions de l'hémisphère Nord et quelques provinces de l'hémisphère Sud sont particulièrement enrichies en incompatibles (K et Th), suggérant des compositions andésitiques (Figure 1-6 ; Boynton et al., 2007). Le recoupement brutal d'une de ces zones par des terrains à concentrations relativement basses en K et Th suggère une variation compositionnelle du magma avec le temps (flèches rouges

dans les Figure 1-6): un liquide silicaté à composition andésitique aurait été recouvert par des coulées magmatiques plus jeunes relativement appauvries en éléments incompatibles (Christiansen, 1989; Scott & Tanaka, 1986; Scott & Tanaka, 1982). Ainsi, d'après les données GRS, la croûte martienne jeune serait majoritairement basaltique appauvrie en éléments incompatibles à l'exception de quelques terrains à composition plus andésitique.

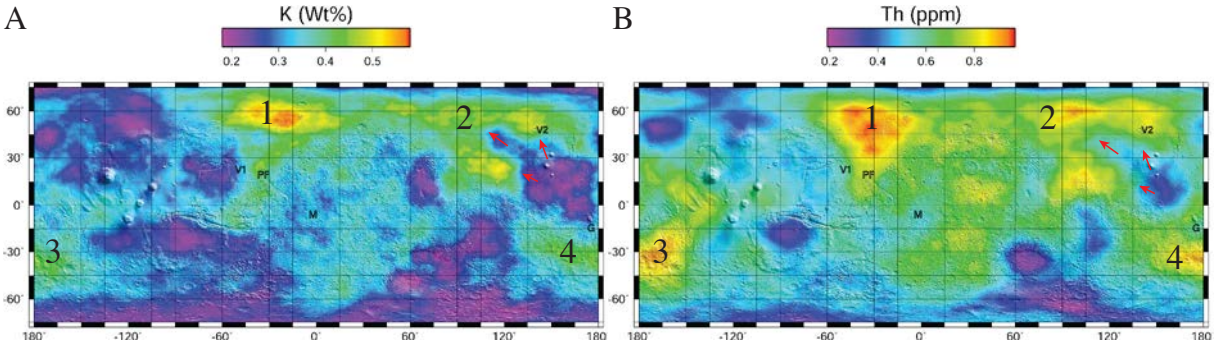


Figure 1-6 Cartes GRS de la concentration en (A) potassium (en wt. %) et (B) thorium (en ppm). V1, V2, PF, M et G montrent respectivement la localisation des rovers *Viking 1* et 2, du lander *PathFinder*, et des robots *Opportunity* et *Curiosity*. Les zones 1 à 4 sont les terrains relativement plus riches en K et Th par rapport à l'ensemble de la surface martienne, et les flèches rouges indiquent le recoupement brutal d'une de ces zones à l'Ouest d'*Elysium Mons* par des terrains plus pauvres en K et Th.

L'analyse chimique de météorites martiennes va dans le même sens que les conclusions obtenues par le GRS. En effet, la plupart des météorites martiennes de type SNCs datées de l'Amazonien (< 1.3 Ga) ont du point de vue des éléments majeurs et traces, une composition mafique à ultramafique : elles ont échantillonné une croûte basaltique moderne peu différentiée (McSween, 2015). Seules deux météorites martiennes exceptionnelles ont échantillonné la croûte primitive noachienne : ALH84001, un cumulat riche en orthopyroxène de plus de 4.1 Ga et une brèche (4 fragments appareillés : NWA 7533, NWA 7034 et NWA 7475) datée à ~ 4.44 Ga (Humayun et al. 2013, Nyquist et al., 2016). Dans cette brèche, en plus de clastes basaltiques et autres phases mafiques, la découverte de clastes monzonitiques, de plagioclases et feldspaths potassiques a révolutionné la vision d'une planète Mars strictement basaltique. Ces phases felsiques sont largement enrichies en éléments incompatibles tels que K, Rb, Ba et Th par rapport aux clastes mafiques (Table A3 en annexe, (Humayun et al., 2013)). Cela suggère que la croûte primitive martienne n'aurait pas une composition homogène : les clastes mafiques révèlent une croûte ancienne relativement peu différenciée alors que les clastes felsiques soulignent une croûte noachienne relativement évoluée (Hewins et al., 2017; Humayun et al., 2013; Wittmann et al., 2015). Pour la première fois, ce groupe de météorites a permis de mettre en évidence un magmatisme primitif alcalin à la surface de Mars.

Ces observations sont la preuve d'une évolution crustale complexe depuis une croûte primitive enrichie en éléments incompatibles à une croûte moderne plus concentrée en éléments compatibles.

Les missions *in situ* ont globalement analysé des matériaux ignés plus anciens que la plupart des météorites martiennes, ils sont majoritairement datés de l'Hespérien précoce

(~3.65 Ga) (McSween, 2015) : une croûte ancienne a donc été échantillonnée mais elle reste plus récente que la croûte primitive noachienne. Le paragraphe suivant décrit les principaux résultats obtenus par les orbiteurs, landers et rovers, illustrés dans les Figure 1-7 et en annexe dans les Figures B2.

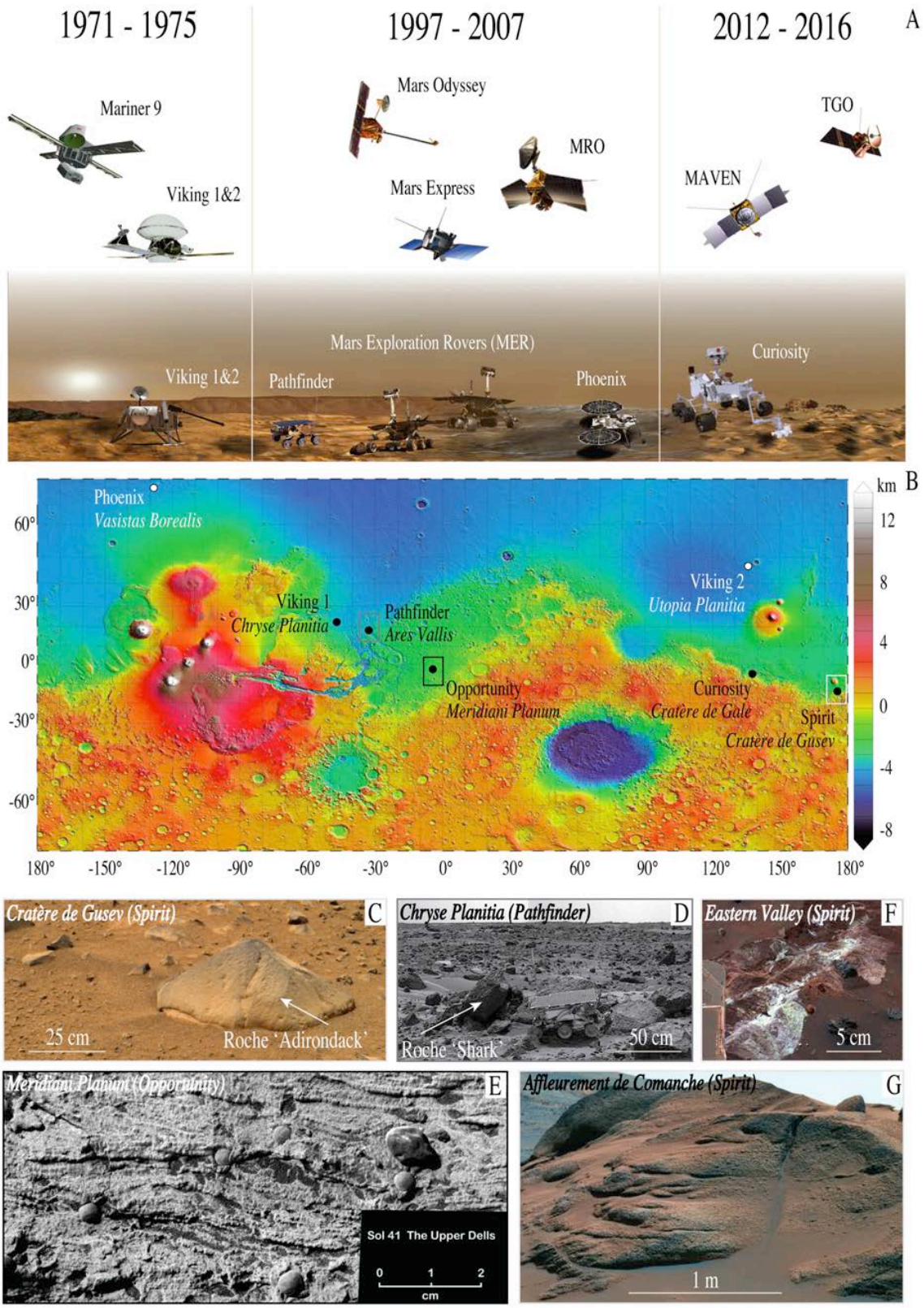


Figure 1-7 (a) Missions martiennes orbitales et *in situ* depuis 1971 à aujourd'hui. (b) Carte topographique de Mars illustrant la localisation des rovers et landers illustrée dans la figure (a) au-dessus. (c-h) sont des images prises par les rovers et landers Opportunity, Pathfinder et Spirit au niveau de roches et affleurements d'intérêts discutés dans la section 1-2.2. Cette Figure est aussi présentée en annexe dans la Figure B2.

Le lander *Pathfinder* a atterri à *Ares Vallis* le 4 Juillet 1997 dans la région de *Chryse Planitia* située dans l'hémisphère Nord (Figure 1-7A-B). Le robot *Spirit* a atterri dans le cratère de *Gusev* dans l'hémisphère Sud le 4 Janvier 2004, trois semaines avant le rover *Opportunity* localisé à *Meridiani Planum* (Figure 1-7A-B).

Spirit a analysé des roches ignées hespériennes, présentées dans la Figure 1-7C, relativement appauvries en éléments incompatibles (e.g., K_2O ~ 0.07 wt. %) et enrichies en éléments compatibles (e.g., Cr ~4200 ppm), qualifiées de basaltes picritiques de la 'classe Adirondack' (McSween, Wyatt, et al., 2006) : elles partagent des similitudes avec les SNC malgré un composant feldspathique plus important. Elles proviendraient d'une source magmatique basaltique appauvrie en éléments incompatibles (Taylor and McLennan, 2008). *Pathfinder* a lui découvert des matériaux ignés de même âge appelés Shark (Figure 1-7D), contenant des concentrations en silice et potassium plus élevées et des teneurs en chrome plus basses que dans les roches de la 'classe Adirondack' (Shark : SiO_2 > 54 wt. %, K_2O ~ 1.0 wt. % et Cr < 710 ppm, Adirondack : SiO_2 < 46 wt. %, K_2O ~ 0.07 wt. % et Cr ~4200 ppm) (Foley et al., 2003; Squyres et al., 2006). Ces roches ont une composition andésitique et seraient donc issues d'un magma relativement différencié malgré des teneurs en fer particulièrement élevées comparées aux concentrations dans les andésites terrestres (FeO ~ 15 wt. %) (McSween et al., 1999). À *Columbia Hills*, *Spirit* a découvert des roches formées au Noachien tardif-Hespérien précoce qui ont été décrites comme étant des basaltes alcalins (Na_2O + K_2O > 5 wt. %) (McSween et al., 2006). D'après McSween et al. (2006a), la cristallisation fractionnée d'un magma à composition comparable à celle des roches du groupe 'Adirondack' aurait permis la formation de ces roches alcalines.

Ainsi, les missions *in situ* ont identifié une croûte hespérienne à noachienne diversifiée, variant d'une composition basaltique picritique à basaltique alcaline voire andésitique.

En plus des variations de compositions crustales liées à des variations compositionnelles de magma dans le temps et dans l'espace, la répartition des éléments à la surface de Mars est aussi influencée par des phénomènes de dégazage volcanique qui ont plus ou moins enrichi certaines régions en traces volatiles et semi-volatiles.

D'après les mesures de l'instrument GRS, les teneurs en chlore sont particulièrement élevées à la bordure de la dichotomie Nord-Sud dans la région de la Medusae Fossae Formation, qui est formée d'ignimbrites datées de l'Hespérien (Kerber & Head, 2010; Scott & Tanaka, 1982). Ces fortes concentrations en chlore seraient probablement liées à des exhalations volcaniques passées (Boynton et al., 2007). De plus, dans la province volcanique noachienne Apollinaris Patera où des interactions eau-magma ont été identifiées, l'hydrogène est particulièrement abondant, (Robinson, 1993; Scott et al., 1993; Werner, 2005). *In situ*, les mesures d'*Opportunity* dans la région de *Meridiani Planum* ont souligné la présence de roches à nodules d'hématites (Figure 1-7E) contenant de fortes teneurs en soufre et un rapport

Br/Cl anormalement élevé pour des rapports en cations semblables à ceux des SNC et des roches basaltiques non altérées généralement analysées par le rover (rapport de Fe, Mg, Ca et Na sur Al + Si). McCollom and Hynek (2005) ont attribué ces concentrations anormales au dépôt de cendres volcaniques qui ont ensuite été enrichies en soufre par la condensation de SO_2 gazeux émis lors d'activité fumarolique à l'époque du Noachien tardif voire Hespérien récent.

Ainsi, les anomalies compositionnelles en éléments volatiles dans les provinces volcaniques signalent d'anciennes émissions de gaz volcaniques riches en soufre, chlore et/ou eau.

En conclusion, les variations de concentrations en éléments traces issues des analyses des météorites martiennes et des données orbitales et *in situ*, ont démontré la diversité compositionnelle spatiale et temporelle de la croûte martienne. Les différences compositionnelles en éléments majeurs et traces entre les SNC récentes et les matériaux ignés anciens de la brèche martienne et des roches analysées *in situ, s*emblent montrer une évolution complexe du magma dans le temps, contribuant à la formation d'une croûte primitive à composition potentiellement bimodale globalement basaltique et monzonitique, et d'une croûte tardive basaltique plus ou moins enrichie en éléments traces incompatibles. Cependant, si les mesures de terrains hespériens et amazoniens sont nombreuses, celles concernant les terrains noachiens restent minimes (seules 2 météorites sur plus de 100). Ceci amène la question suivante : la croûte primitive martienne, peu accessible par les données météoritiques et *in situ,* est-elle réellement différenciée ou est-ce que la météorite brèchique a échantillonné une anomalie locale ?

En plus de ces variations en composition liées à la complexité magmatique, des phénomènes d'altération aqueux ont également modifié la composition de la croûte martienne en remodelant la distribution des éléments à la surface de Mars selon leurs affinités chimiques.

1-2.2.2 Influence des processus sédimentaires sur la distribution des éléments traces dans la croûte martienne

La distribution des éléments traces liée aux processus sédimentaires repose majoritairement sur la circulation de fluides aqueux au contact des roches ignées de la croûte. L'existence passée d'eau sur Mars a été largement démontrée par la présence de nombreuses figures géomorphologiques telles que les vallées et deltas dès Mariner 9 en 1973 (Masursky, 1973). Plus tard, l'instrument à neutron du satellite Mars Odyssey (en anglais *'Mars Odyssey Neutron Spectrometer'*, MONS) a mis en évidence 14 % d'eau dans les premiers mètres sous la surface martienne (Feldman, 2004). De nombreux processus d'altération ont été identifiés et l'altération aqueuse en est l'un d'entre eux : les spectres des instruments OMEGA du satellite *Mars Express* et CRISM du *Mars Reconnaissance Orbiter* (*'Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars'*) ont mis en évidence à la surface de Mars des minéraux plus ou moins altérés dont des minéraux argileux, sulfates et oxydes de fer (e.g., (Bibring et al., 2006; J. Carter et al., 2010; Gendrin, 2005; Poulet et al., 2005; Wendt et al., 2011)). À partir de ces observations, une corrélation entre la minéralogie et l'âge crustal a été

déduite, débutant par un Mars noachien chaud et humide permettant la formation d'argiles, vers une période hespérienne aride pendant laquelle des sulfates ont cristallisé, et se terminant par un Mars amazonien froid et sec caractérisé par des oxydes de fer (Figure 1-5b, Figure B1 b) (Bibring et al., 2006). Les données GRS ont également souligné l'existence de potentiels processus d'altération aqueuse lors de l'observation de corrélations presque parfaites entre les teneurs en H et celle en Cl à la surface de Mars (Boynton et al., 2007). Enfin, grâce à des analyses plus précises sur les météorites martiennes et durant les missions *in situ*, des phénomènes d'altération aqueux ont non seulement été mis en évidence, mais les conditions de température et pH ont également pu être établies : d'acide à alcalin et de froid à chaud, la circulation de fluide à la surface ou proche de la surface de Mars a fortement influencé la distribution des éléments.

Les paragraphes suivants vont décrire les observations majeures impliquant ce type de processus.

Altération basse température

L'altération aqueuse basse température à la surface de Mars a pu être déduite assez rapidement grâce aux analyses des météorites martiennes et aux données des missions *in situ.* Tout d'abord, dans les météorites martiennes, la présence de sulfures, comme la pyrrhotite, (Meyer, 2008) au niveau des bordures de pyroxènes ou dans la mésostase interstitielle, facilite la libération du soufre dans des fluides d'altération (King & McLennan, 2010) : S est ainsi un élément majeur des processus d'altération. Ensuite, contrairement aux roches sédimentaires terrestres provenant essentiellement de roches ignées felsiques type granite, les roches sédimentaires, les sols et la poussière martienne dérivent de matériaux basaltiques (McLennan & Grotzinger, 2008) : la minéralogie d'altération des roches sédimentaires varie majoritairement entre les feldspaths et les olivines (Hurowitz & McLennan, 2007). *Spirit* et *Opportunity* ont ainsi analysé des roches sédimentaires contenant des teneurs en fer plus élevées que sur Terre et ne présentant aucun enrichissement en aluminium. Les minéraux porteurs du fer tels que les olivines, ont donc été probablement largement altérés, alors que l'aluminium présent dans des minéraux tels que les plagioclases n'a pas été lessivé (e.g., (Hurowitz et al., 2006)). Ceci a été expliqué par la circulation de fluides acides de basse température, dans un système aqueux à faible rapport eau-roche (Hurowitz & McLennan, 2007). La circulation de fluides à basse température et pH acide a également été mise en évidence par l'analyse de sols riches en S et Cl par *Viking, Spirit* et *Opportunity*, mais aussi par la découverte de sulfates de fer de type jarosite dans des roches sédimentaires localisées à proximité du site d'atterrissage d'*Opportunity* (Figure 1-7A-B ou Figures B2 A-B (Hurowitz et al., 2006; Klingelhofer, 2004)). L'analyse de nanophases d'oxydes de fer et de fortes teneurs en Cl et Br dans les matériaux de la partie Ouest de *Home Plate* supporte également ce type d'altération (Morris et al., 2008). La circulation de fluide basse température peut être également justifiée par la présence de minéraux argileux en association avec des sels comme la halite (NaCl) et des sulfates de calcium tels que les anhydrites et gypse dans certaines météorites martiennes (e.g., ALH84001) (Bridges et al., 2001).

Altération haute température : hydrothermalisme

La circulation de fluides basse température n'est pas le seul type de processus d'altération possible, l'hydrothermalisme haute température est un phénomène qui a également été pris en considération via les analyses de météorites et les données *in situ*.

Concernant les analyses *in situ*, à *Home Plate*, *Spirit* a découvert des roches sédimentaires particulièrement enrichies en éléments volatils dont Cl, Zn et Ge (Squyres et al., 2007). Le soufre n'étant pas anormalement élevé par rapport aux roches précédemment rencontrées, ces enrichissements ont été expliqués par l'interaction d'un magma basaltique avec un fluide en subsurface potentiellement hydrothermal et de type saumure (riche en sels) (Squyres et al., 2007). À *Eastern Valley*, des matériaux riches en silice se seraient également formés en conditions hydrothermales (Figure 1-7F) (Squyres et al., 2008). Du fait de leur forte teneur en éléments insolubles tels que Ti et Cr, Squyres et al. (2008) ont pu mieux contraindre leur formation : l'altération de basaltes par un fluide aqueux acide aurait concentré le matériel résiduel en silice insoluble (de type opale-A) et en oxydes de titane et de chrome. À l'affleurement *Comanche* dans le cratère de *Gusev* (Figure 1-7G), des carbonates de magnésium et fer ont été identifiés et seraient également d'origine hydrothermale à pH neutre (Morris et al., 2010). Enfin, l'une des sources potentielles des sols martiens riches en S et Cl analysés par *Viking* et *Spirit*, serait un mélange de fluides hydrothermaux neutres chlorés et d'acides sulfatés (Newsom et al., 1999). Les fortes teneurs en volatiles (P et S) des sols de *Paso Robles* analysés par Spirit reflètent également une origine hydrothermale acide et potentiellement fumarolique issue du dégazage d'un magma et/ou de l'altération de dépôts de sulfures de fer (Yen et al., 2008).

Pour ce qui est des météorites martiennes, ALH84001 contient des globules de carbonates datés du Noachien tardif (3.9 Ga), similaires aux carbonates observés dans l'affleurement de *Comanche* (Spirit). Ces globules seraient liés à de l'hydrothermalisme associé à une activité volcanique (Figure B3, (Nyquist et al., 2001; Treiman et al., 2002)). Dans la nakhlite amazonienne MIL 03346, l'existence d'amphiboles riches en chlore, d'hématites et de jarosites dans des inclusions de pyroxène suggère l'interaction d'un fluide hydrothermal de type saumure (T>200°C) avec un liquide magmatique silicaté (McCubbin et al., 2009).

L'ensemble de ces observations souligne la complexité de la distribution des éléments traces à la surface de Mars, notamment liée à des processus d'altération aqueuse diversifiés : les variations de rapports eau-roche, de pH, et de température ont largement influencé les concentrations en traces à la surface de Mars. La question qui reste en suspens faute de données, concerne l'altération aqueuse à l'époque du Noachien : est-ce que de l'hydrothermalisme haute température a affecté la croûte primitive martienne ?

1-2.2.3 Composition estimée de la croûte martienne

Afin de répondre à ces questions d'ordre igné et hydrothermalisme, il convient de revenir sur la notion de croûte martienne et ses caractéristiques reportées dans la littérature. À partir des concentrations en éléments majeurs et des teneurs en Zn, Cr et Ni analysées dans les sols et poussières martiennes, une estimation de la composition de la croûte martienne a été calculée (Hahn & McLennan, 2007; Taylor & McLennan, 2008). Cependant, les données peuvent être biaisées par l'apport d'un composant météoritique. En effet, les teneurs en Ni

mesurées par APXS dans les sols et poussières martiennes de *Méridiani Planum* et du cratère de *Gusev* sont apparues anormalement élevées par rapport à celles des sources ignées crustales telles que les roches de la classe 'Adirondack' (Figure 1-7C et Figure B2C, (Yen et al., 2006)). Or, les météorites martiennes sont concentrées en Ni : un apport météoritique aurait contaminé la composition des sols. Cette contribution est estimée en absolu entre 1 et 3% (Yen et al., 2006). Les compositions en majeurs et traces mesurées dans les sols et poussières martiennes ont pu ainsi être corrigées de cet apport. Les concentrations des autres éléments ont été déduites des proportions chondritiques (Rb, Ba, et Th) et des teneurs mesurées dans les météorites martiennes. La Table 1-4 et la Table A2 en annexe illustrent l'estimation de la composition de la croûte martienne.

Table 1-4 Estimation de la composition de la croûte martienne

Oxydes	Teneurs (wt. %)	Élements	Teneurs (ppm)
SiO_2	49.3	P	3930
TiO_2	0.98	Cr	2600
Al_2O_3	10.5	Mn	2790
FeO	18.2	Ni	337
MgO	9.06	Zn	320
CaO	6.92	Rb	12.5
Na_2O	2.97	Ba	55
K_2O	0.45	Th	0.7

Ces compositions sont issues de (Hahn & McLennan, 2007; Taylor & McLennan, 2008). Cette table est également présentée en annexe (Table A2).

En comparaison avec la croûte continentale terrestre, de la même manière que le manteau primitif martien, la croûte de Mars est deux fois plus riche en fer. Cette plus forte abondance en fer s'accompagne de teneurs en éléments sidérophiles plus élevées dans la croûte martienne (Mn et Zn). Par contre, les éléments incompatibles et lithophiles (Na, K, Rb, Ba, et Th) sont appauvris dans la croûte martienne alors que les éléments compatibles y sont enrichis (Mg, Ni, et Cr) : cela rappelle l'origine majoritairement basaltique des sols et poussières martiennes par rapport aux roches crustales terrestres globalement andésitiques.

Ainsi, la composition de la croûte martienne représente 4% de la composition du manteau primitif martien présentée précédemment (section 1-2.1). Plus de 50% des éléments incompatibles ont donc été extraits du manteau vers la croûte, soit presque plus de deux fois ce qui est observé sur Terre (Taylor & McLennan, 2008). Pourtant, la croûte martienne tardive est majoritairement appauvrie en éléments incompatibles. La majorité de l'extraction des éléments incompatibles vers la croûte a donc sûrement eu lieu lors de la formation de la croûte primitive. Ceci semble être confirmé par la présence de clastes monzonitiques relativement riches en éléments lithophiles dans la brèche martienne noachienne NWA 7533.

Le peu de données ayant échantillonné la croûte primitive martienne ne suffit pas à contraindre sa composition exacte : 99% des météorites martiennes et la plupart des analyses des missions *in situ* discutées précédemment ont mesuré la composition de terrains post-

Noachiens. La dernière mission martienne *in situ* qui a débuté sur le terrain dans le cratère de Gale le 6 Août 2012 permet enfin d'explorer des terrains anciens de l'hémisphère Sud datés de 3.5-3.8 Ga (Tanaka et al., 2014). La croûte primitive martienne est ainsi accessible par le robot *Curiosity* chargé de la mission *Mars Science Laboratory* (MSL) : cette thèse s'appuie majoritairement sur ses données. La section suivante décrit le cratère de Gale et ses terrains.

1-3 Analyse in situ des éléments traces dans le cratère de Gale : implications sur le magmatisme et l'altération martienne

D'après les observations orbitales, Mars serait à première vue une planète basaltique avec une proportion d'olivines qui augmente depuis l'Hespérien jusqu'à l'Amazonien (Baratoux et al., 2011). Du point de vue sédimentaire, la minéralogie varierait peu sur une même période de temps, avec des phyllosilicates au Noachien, des sulfates à l'Hespérien, et des oxydes de fer à l'Amazonien (Bibring et al., 2006).

Cette vision simpliste ne rend cependant pas compte de la diversité des processus magmatiques et sédimentaires au cours du temps tels qu'ils se révèlent quand on change l'échelle d'observation et que l'on descend à l'échelle de l'affleurement dans les analyses *in situ* des rovers et des échantillons de météorites : les mesures fines *in situ* des rovers *Viking, Spirit* et *Opportunity* ont révélé la diversité non détectable depuis l'orbite de phénomènes magmatiques et sédimentaires ayant eu lieu, majoritairement, à l'Hespérien. Grâce au robot *Curiosity,* l'analyse de terrains, probablement plus anciens datés du Noachien à l'Hespérien précoce, est à même de nous aider à répondre aux questions essentielles telles que la nature de la croûte primitive et les conditions de son altération.

1-3.1 La diversité minéralogique des terrains du cratère de Gale : d'un point de vue orbital

Le cratère de Gale que sillonne le rover *Curiosity* depuis plus de cinq ans maintenant, est un cratère d'impact formé au Noachien tardif – début Hespérien (3.5-3.8 Ga), creusé dans des terrains de plus de 4.2 Ga (Farley et al., 2014), (Figure 1-5 ou Figure B1). Il est localisé au Nord de l'hémisphère Sud (Figure 1-8a) (Deit et al., 2013; Thomson et al., 2011). Les fonds du cratère ont été remplis par des sédiments issus des bordures et murs du cratère datés à 3.3-3.1 Ga, formant ainsi *l'Aeolis Mons* haut de 6 km formellement appelé *Mont Sharp* (Grotzinger et al., 2015). À la base de celui-ci, les observations orbitales ont signalé la présence de phyllosilicates et de sulfates, déposés dans un contexte potentiellement fluvio-lactustre (zone rose, bleue et verte foncée dans la Figure 1-8b) (Grotzinger et al., 2014, 2015; Milliken et al., 2010). Des processus périglaciaires et hydrothermaux ont été également envisagés, complexifiant l'histoire géologique du cratère (Deit et al., 2013; Schwenzer et al., 2012). Cette diversité de processus sédimentaires suggère ainsi une grande variabilité des dépôts au fond du cratère.

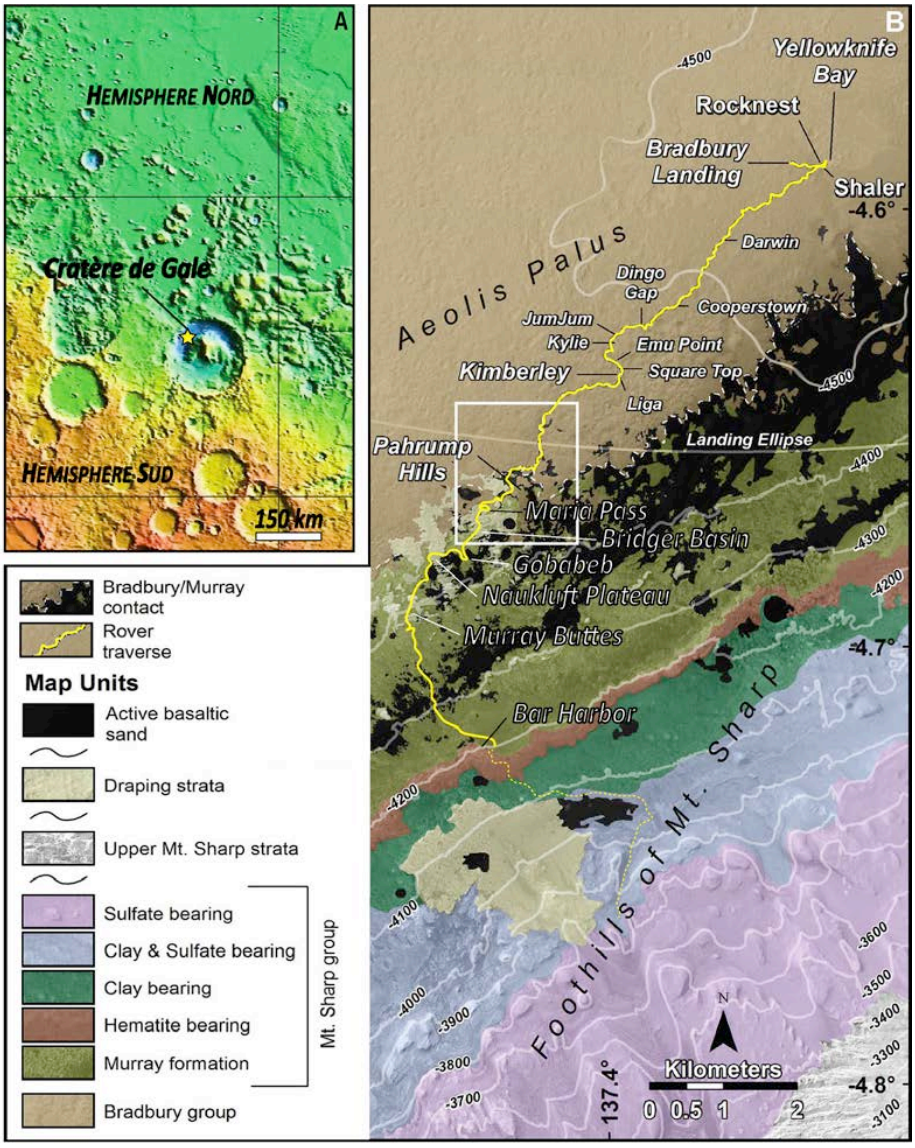


Figure 1-8 (A) Carte topographique de l'instrument *Mars Orbiter Laser Altimeter* (MOLA) à bord du satellite *Mars Global Surveyor* montrant la localisation du cratère de Gale au niveau de la dichotomie Nord-Sud. L'étoile jaune indique le site d'atterrissage de *Curiosity*. (B) Traverse du rover Curiosity dans le cratère de Gale (trait jaune). Les différents terrains géologiques sont précisés dans la légende. Les noms indiqués sont des zones et cibles d'intérêts. Cette figure est également présentée en annexe dans la Figure B4.

Curiosity a atterri dans le Nord-Ouest de *Gale* sur un cône alluvial de l'ancien système fluvial *Peace Vallis* (Grotzinger et al., 2012). Sa traverse jusqu'à aujourd'hui est illustrée dans la Figure 1-8b. Un des buts principaux du rover est de caractériser les processus magmatiques et sédimentaires subis par les roches du cratère (Grotzinger et al., 2012). Rappelons que les roches sédimentaires martiennes dérivent directement des roches magmatiques ; le lessivage des matériaux ignés libère des éléments, dont les traces, qui se concentrent dans des fluides d'altération : la diversité en composition de matériaux sédimentaires suggère une potentielle diversité en termes de composition des roches ignées sources.

Les paragraphes suivants rendent compte de la variabilité des roches sédimentaires et ignées découvertes le long de la traverse du rover depuis le début de la mission.

1-3.2 Diversité minéralogique et compositionnelle des matériaux du cratère de Gale : d'un point de vue *in situ*

1-3.2.1 Matériaux sédimentaires

La Figure 1-9 présente le profil topographique de la traverse et les points d'intérêts décrits dans les paragraphes suivants. La diversité minéralogique des roches sédimentaires analysées par l'instrument CheMin par diffraction des rayons X (DRX) est présentée par les diagrammes circulaires.

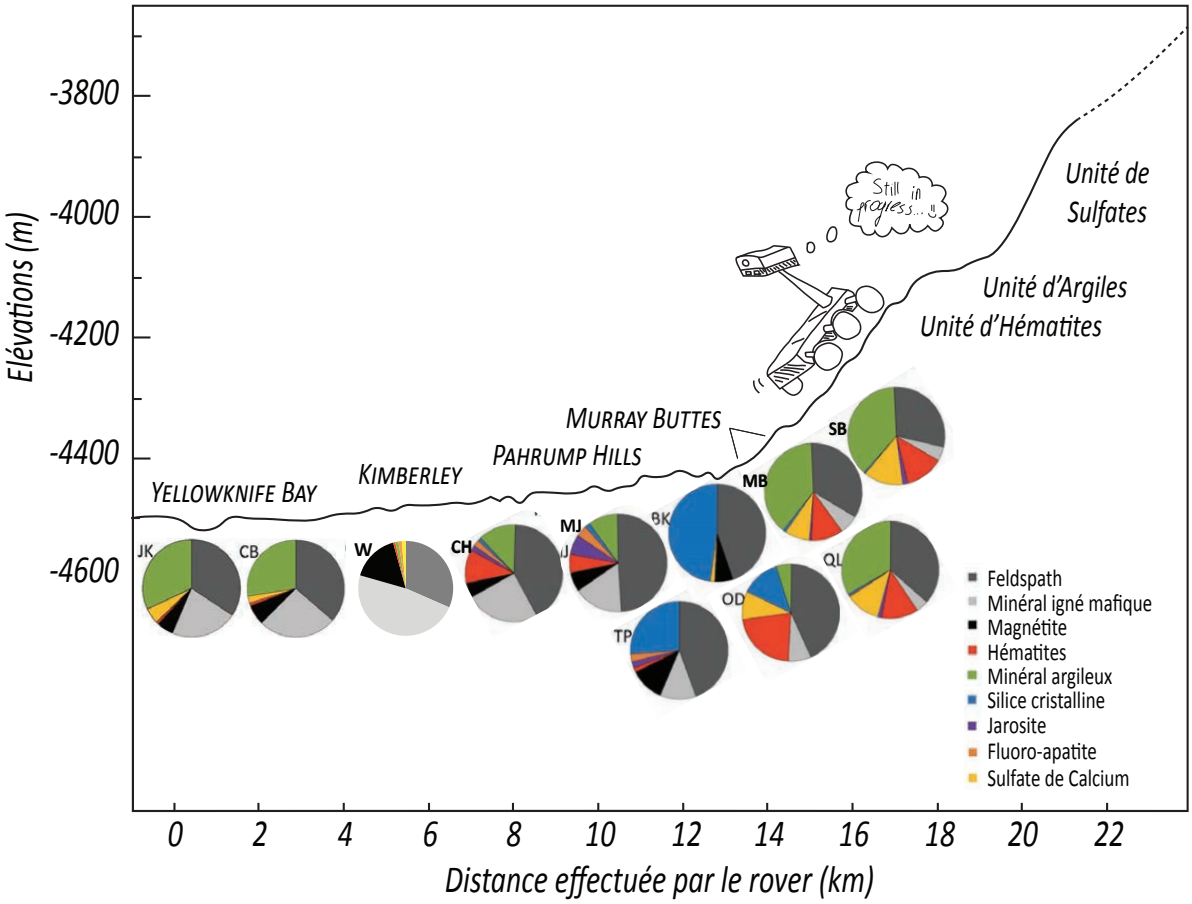


Figure 1-9 Profil topographique le long de la traverse du robot Curiosity avec les points d'intérêts indiqués. Les camemberts représentent les proportions massiques des phases minéralogiques de la plupart des échantillons analysés par l'instrument CheMin. Les abréviations sont les noms des échantillons : JK pour "John Klein", CB pour "Cumberland", W pour "Windjana", CH pour "Confidence Hills", MJ pour "Mojave", TP pour "Telegraph Peak", BK pour "Buckskin", OD pour "Oudam", MB pour "Marimba", QL pour "Quela", et SB pour Sebina.

Curiosity a tout d'abord exploré les terrains aux alentours du site d'atterrissage appelé *Bradbury*. Plus loin, elle a atteint une formation sédimentaire clastique à grains fins appelée *Yellowknife Bay* (YKB). Elle a ensuite exploré une région de sandstones et mudstones à *Kimberley*, localisée à la terminaison du système fluvial *Peace Vallis*. *Curiosity* a continué sa traversée et s'est arrêtée quelques temps à *Pahrump Hills*, situé à la base du Mont Sharp. Cette formation de mudstones et sandstones est recoupée par d'impressionnantes figures

diagénétiques blanchâtres (M. Nachon et al., 2017a). Finalement, le rover a débuté son ascension sur le *Mont Sharp* et est arrivé à l'unité *Stimson* formée de sandstones qui recoupent l'unité de mudstones, *Murray*.

Comme le présente la Figure 1-9, la minéralogie de chacune de ces formations est incroyablement diversifiée, variant de smectites, pyroxènes et feldspaths à *Yellowknife Bay* (John Klein et Cumberland) à des minéraux particulièrement potassiques de type sanidine à *Kimberley* (Windjana), mais aussi siliceux de type cristobalite et trydimite à *Murray* (Buckskin) (Morris et al., 2016; Treiman et al., 2016; Vaniman et al., 2014). Ces diverses minéralogies sont accompagnées de variations compositionnelles spectaculaires qui sont expliquées par des processus pétrogénétiques bien particuliers.

À titre d'exemple, les roches sédimentaires de *Kimberley* contiennent des teneurs en potassium anormalement élevées par rapport à la moyenne dans la croûte martienne (Table A2) : l'instrument *'Chemistry Camera'* a analysé des concentrations atteignant K_2O = 11.4 wt. % dans une roche appelée Kalumburo (sol 632) (Le Deit et al., 2016a). Ces données sont en accord avec la présence de minéraux particulièrement potassiques comme les feldspaths alcalins et sanidines détectés par l'instrument CheMin (Treiman et al., 2016). Ces observations sont justifiées par une origine détritique des minéraux potassiques qui proviendraient d'une source ignée potassique probablement localisée à la bordure Nord-Ouest du cratère (Le Deit et al., 2016a; Treiman et al., 2016). Des enrichissements en cuivre, zinc et germanium ont également été détectés par l'instrument APXS : Cu < 670 ppm, Ge < 250 ppm et Zn < 2000 ppm (Berger et al., 2017). Ces résultats sont justifiés par l'existence de zones hydrothermales potentiellement noachiennes au niveau de la région source magmatique (Jeff A. Berger et al., 2017; Thompson et al., 2016).

Parfois, la diversité compositionnelle des affleurements d'une même région est telle qu'identifier un lien stratigraphique entre les différentes roches devient difficile. Par exemple, les roches de la formation *Bathurst Inlet* qui est l'un des quatre affleurements de *Yellowknife Bay,* sont particulières ayant des teneurs en K_2O et MgO relativement plus élevées que dans les autres affleurements (Mangold et al., 2015). Les concentrations en potassium étant similaires à celles des roches potassiques de Kimberley, Le Deit et al. (2016) ont suggéré un potentiel lien génétique entre ces deux matériaux.

Ainsi, la minéralogie et la composition des roches sédimentaires de Gale révèlent des terrains bien plus complexes que ne le laissaient prévoir les données globales des orbiteurs. Cette diversité de roches suggère des processus d'altération diversifiés incluant des circulations de fluide à basse et haute température (Berger et al., 2017; Nachon et al., 2017a; Thompson et al., 2016).

1-3.2.2 Roches ignées

Tout le long de la traverse entre le site d'atterrissage et *Pahrump Hills*, différents types de roches magmatiques ont été analysés par les instruments APXS et ChemCam (cf., article en annexe, de Cousin et al. (2017)) : 51% d'entre elles sont des basaltes et gabbros à compositions différentes de celles analysées par les précédents rovers comme *Spirit* (Cousin

et al., 2017). L'autre moitié sont des roches relativement évoluées et qui jusqu'alors, n'avaient jamais été observées. Pour la première fois découvertes sur Mars, elles feraient partie des groupes des trachy-andésites, trachytes et quartzodiorites – granodiorites telles que la trachyandésite porphyrique spectaculaire appelée Harrison (sol 512) présentée en Figure 1-10 (Cousin et al., 2017; Sautter et al., 2015). Comme les minéraux détritiques des roches sédimentaires de Kimberley, elles auraient été également transportées depuis le flanc Nord-Ouest de Gale par la *Peace Vallis,* puis déposées dans le fond du cratère. Ces roches, plus anciennes que le système fluvial, sont datées du Noachien ((Sautter et al., 2015) and citations therein) : elles illustrent la génération d'une croûte primitive évoluée de type 'continental' (Sautter et al., 2015).

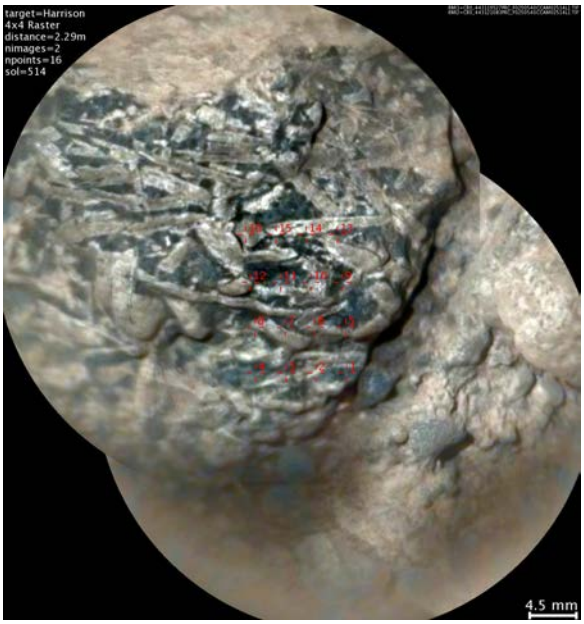


Figure 1-10 Image de l'imageur haute résolution (en anglais *'Remote Micro Imager'*, RMI) de la trachyandésite Harrison (sol 512). Les phénocristaux blancs rectangulaires dans la mésostase fine sombre sont des feldspaths type andésine (Cousin et al., 2017).

Cette richesse minéralogique observée dans les roches ignées et sédimentaires suggère des processus magmatiques et sédimentaires très diversifiés. Les variations de concentration en éléments traces peuvent contribuer à affiner ces résultats qui révèlent une diversité de roches totalement spectaculaire comparativement aux précédentes missions *in situ*. Cette thèse va se focaliser sur le comportement des éléments traces dans le cratère de Gale, afin de contraindre les conditions de formation de la croûte primitive et d'identifier de potentiels processus d'altération haute température.

1-3.3 Problématique sur les éléments traces dans le cratère de Gale

Tout le long de ce chapitre, nous avons mis en évidence l'importance des variations compositionnelles des éléments traces dans la compréhension de processus pétrogénétiques sur Mars. Une étude approfondie de ces éléments dans le cratère de Gale peut ainsi révéler des mécanismes et phénomènes soupçonnés qui n'ont pas été confirmés par la seule analyse des éléments majeurs.

Nous avons souligné que l'altération aqueuse basse température à la surface de Mars est un processus connu et observé par les premières missions martiennes et la pétrologie et minéralogie des météorites martiennes (Bibring et al., 2006; Grotzinger et al., 2015; Hurowitz & McLennan, 2007). Pourtant, ce scénario peut paraître simpliste d'après de nombreux auteurs qui proposent des processus d'altération à plus haute température (Berger et al., 2017; Hewins et al., 2017; McCubbin et al., 2009; Thompson et al., 2016). Une partie de cette thèse propose de soulever les questions suivantes :

Quels éléments traces peuvent aider à mieux comprendre l'altération martienne ?

Quelles sont leurs abondances dans le cratère de Gale et quelles en sont les implications pétrogénétiques ?

Quels scénarii pouvons-nous proposer dans l'histoire du cratère de Gale, sur les phénomènes d'altération à basse et haute température ?

Les dernières données de la littérature martienne insistent sur l'existence d'un magmatisme primitif très complexe : les données orbitales, les analyses de la brèche martienne récemment découverte, et les roches ignées de Gale ont révélé l'existence d'une potentielle croûte primitive particulièrement évoluée (e.g., (Carter & Poulet, 2013; Cousin et al., 2017; Humayun et al., 2013; Sautter et al., 2015; Stolper et al., 2013)). En particulier, la mise en évidence d'une forte composante siliceuse pourrait indiquer la possibilité que Mars ait généré, à l'époque du Noachien, une croûte 'continentale' (Sautter et al., 2015). Aussi, l'étude du comportement des éléments traces alcalines incompatibles (Sr, Rb et Ba) dans les roches ignées felsiques de Gale, pourrait contribuer à confirmer ou réfuter cette hypothèse novatrice :

Est-ce que les roches ignées évoluées échantillonnées par Curiosity révèlent une anomalie locale de la croûte primitive martienne à composition globalement mafique ? Ou bien sont-elles le témoin d'une croûte noachienne de type 'continentale' ?

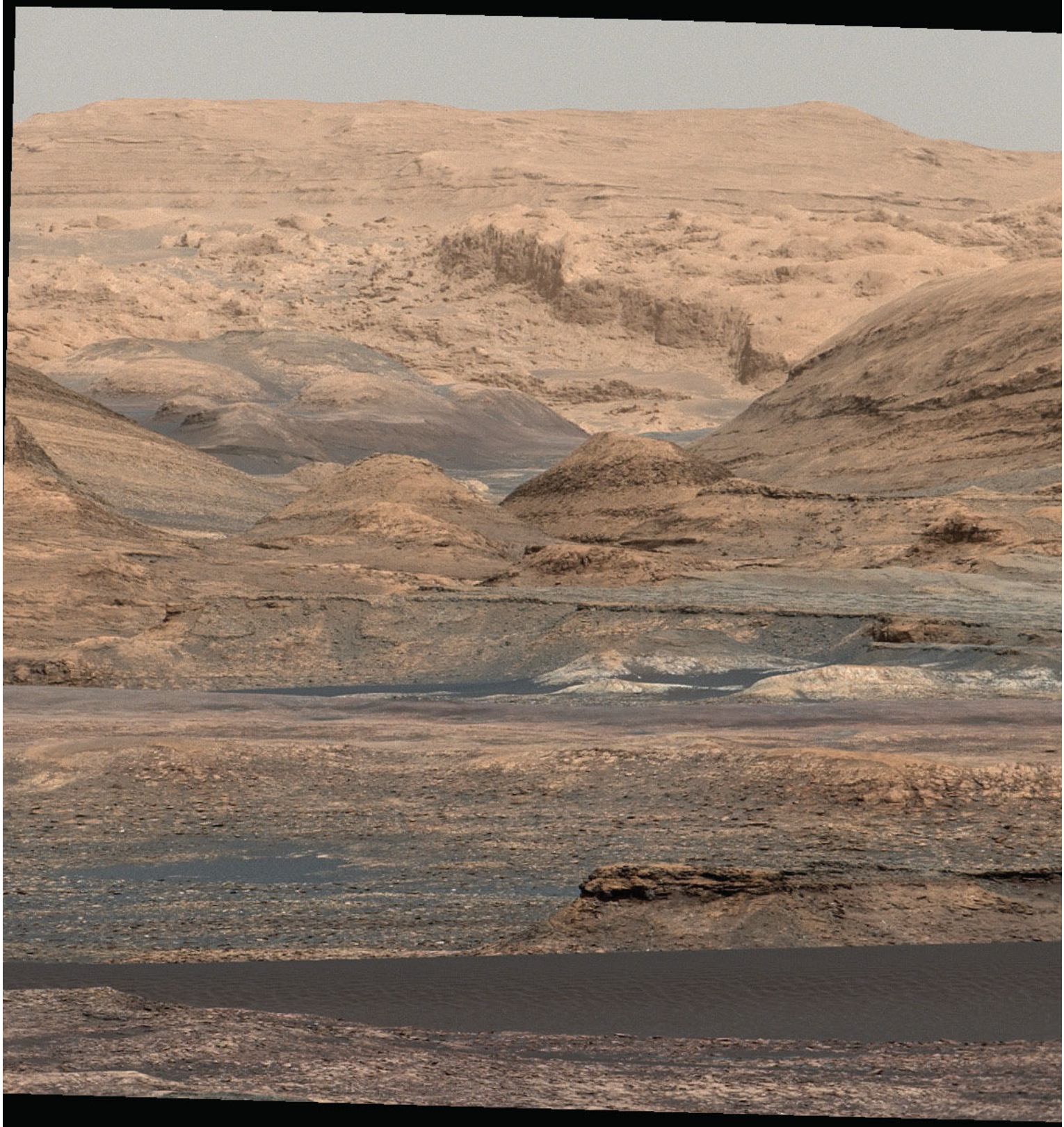
L'instrument ChemCam est à même de nous aider à répondre à ces interrogations : sa capacité à analyser rapidement et à distance la composition chimique en éléments majeurs et traces de matériaux situés entre 1.6 m et 7 m du rover, facilite l'accès à des variations en concentrations anormales qui pourraient signaler des processus géologiques particuliers. Quatre grands axes sont ainsi abordés dans ce manuscrit :

(1) Quantification d'éléments alcalins Li, Rb, Sr, et Ba à partir des données de l'instrument ChemCam, et implications géologiques magmatiques et sédimentaires associées aux concentrations anormalement élevées par rapport au reste de la traverse.

(2) Quantification d'un élément chalcophile, Cu, à partir des données de ChemCam, et implications ignées et sédimentaires de son enrichissement à *Kimberley*.

(3) Étude des données compositionnelles des terrains noachiens observés depuis l'orbite (GRS), des analyses des roches ignées de Gale et des clastes ignées basaltiques et monzonitiques de la brèche noachienne NWA 7533 et ses paires : implications sur la géologie de la croûte primitive martienne.

(4) La contribution aux opérations *MSL* et à la mise à jour de la quantification des éléments majeurs dans les matériaux analysés par l'instrument ChemCam.



Mosaïque Mastcam des dunes 'Bagnold' sur le flanc du Mont Sharp, cratère de Gale, Mars.

© NASA/JPL-Caltech/MSSS

Chapitre 2 Apport de ChemCam à l'étude des éléments traces dans le cratère de Gale

Pour la première fois sur Mars, l'instrument ChemCam rend accessible la composition chimique en éléments majeurs et traces à l'échelle minéralogique de tout type de matériaux situés jusqu'à 7m du rover (Maurice et al., 2012; Wiens et al., 2012). Ceci est rendu possible par une méthode nouvelle dans le domaine du spatial qui va être introduite dans ce Chapitre, la spectroscopie sur plasma induit par laser (en anglais '*Laser Induced Breakdown Spectroscopy'*, LIBS). Aujourd'hui, ce premier laser envoyé dans l'espace a effectué plus de 500 000 tirs LIBS. Cependant, avant d'obtenir les concentrations en éléments majeurs et traces, toute une procédure de quantification est appliquée aux données LIBS. Ce long cheminement, parfois ardu, sera décrit dans une première partie de ce Chapitre.

En plus de la LIBS, *Curiosity* dispose également d'un autre instrument qui mesure la composition chimique de matériaux : par fluorescence X (en anglais *'X-Ray Fluorescence'*, XRF) et par émission de rayons X induite par particule (en anglais *'Particule-induced X-ray Emission'*, PIXE) (Campbell, 2012), APXS analyse les concentrations en éléments majeurs et traces de roches sur un diamètre de 1.7 cm. Les variations en éléments traces obtenues de par les mesures LIBS et APXS ont donné des indications directes quant aux processus pétrogénétiques subis par les matériaux recouvrant le cratère : des phénomènes magmatiques et sédimentaires ont ainsi été largement révélés depuis le début de la mission. Une seconde partie de ce Chapitre va décrire les principaux résultats.

2-1 Laser Induced Breakdown Spectroscopy : fonctionnement et description de ChemCam

La LIBS est une méthode de spectroscopie à émission atomique proposée dans les années 60, qui ne s'est développée que plus tard, au cours des années 80. Ce n'est que durant ces 30 dernières années que chercheurs, ingénieurs et industriels ont vu son intérêt pour des applications diverses et variées. Sa capacité à analyser la chimie d'un échantillon solide, liquide, gazeux ou particulaire dans une atmosphère ambiante, sous vide, au fond des océans ou même dans l'espace fait d'elle une technologie unique en son genre. Du domaine médical à l'art en passant par la sécurité, la protection environnementale, l'archéologie et la géologie, la LIBS est sur tous les fronts (Hahn and Omenetto, 2012).

Ses avantages ? La LIBS est capable de détecter tous les éléments chimiques du tableau de Mendeleiev simultanément, dans la limite de sa résolution. Elle est simple d'utilisation, l'analyse est rapide et peut se faire à distance. Aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire, permettant des analyses in-situ de divers matériaux tels que des roches à l'aplomb des dorsales océaniques ou à la surface de Mars (Michel et al., 2006; Wiens et al., 2012).

Ses limites ? Comme tout instrument, la LIBS a des points faibles. L'absence de préparation d'échantillon limite les mesures sur les matériaux hétérogènes et non-uniformes car la composition chimique analysée n'est pas forcément représentative de la totalité de l'échantillon. Ainsi, la présence d'une couche à la surface de la cible étudiée, à composition chimique différente de la composition globale, empêche une analyse représentative de l'ensemble du matériel. Ces problèmes peuvent être en partie résolus par l'analyse en plusieurs points de l'échantillon, avec plusieurs tirs laser par point. Des effets de matrice peuvent également altérer certains signaux élémentaires du fait de propriétés physiques et chimiques particulières de l'échantillon. Par exemple, la présence d'éléments facilement ionisables au sein de l'échantillon telles que le calcium, peut diminuer l'émission caractéristique d'autres éléments présents tels que le barium (Miziolek et al., 2006b). L'analyse LIBS de matrices différentes peut aussi avoir un effet sur l'émission spectrale : par exemple, la limite de détection d'un élément (en anglais *'Limit of Detection'*, LOD) varie selon la taille des grains comme c'est le cas pour le plomb dont la LOD augmente entre une matrice type sable et une matrice type sol (Eppler et al., 1996). Ces effets peuvent être minimisés par des corrections lors de quantifications élémentaires à partir de signal LIBS (Miziolek et al., 2006a).

2-1.1 Principes généraux de la spectroscopie LIBS

Un laser impulsionel à haute puissance est focalisé sur une cible. Lorsque l'énergie reçue par l'échantillon est suffisante, les structures atomiques et moléculaires se brisent entraînant l'ablation d'une petite fraction d'échantillon (100 ng à quelques µg) (Pasquini et al., 2007). Le plasma ainsi créé contient des espèces chimiques vaporisées qui peuvent être excitées et qui retournent ensuite à leur état d'énergie initial par émission d'un photon lumineux à des longueurs d'onde caractéristiques de l'élément (e.g., longueur d'onde bleue pour l'aluminium et verte pour le cuivre dans la Figure 2-1). La lumière émise est injectée dans une fibre optique et est transportée jusqu'à un ou plusieurs spectromètres : des spectres d'émission optiques sont ainsi enregistrés. Chaque atome, ion et parfois molécule sont donc identifiés selon une signature spectrale spécifique (Miziolek et al., 2006c).

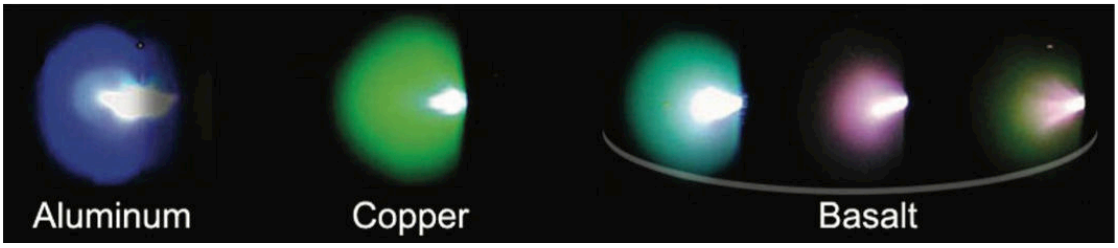


Figure 2-1 Image de plasma LIBS effectué sur différents matériaux. De gauche à droite: plasma LIBS d'aluminium, de cuivre et de trois basaltes à composition différente (Sirven et al., 2007).

La création du plasma LIBS est liée à deux phases d'excitation. Quelques électrons libres commencent à être déviés par collision avec des ions et atomes, produisant ainsi un rayonnement électromagnétique de freinage appelé Bremsstrahlung. Cela augmente l'énergie des électrons, et un effet boule de neige démarre : les collisions provoquent la recombinaison

des électrons avec les ions, et produisent d'autres électrons et plus d'énergie. Ces processus sont à l'origine de la « lumière blanche » ou continuum, dominant le plasma durant les premières nanosecondes (Figure 2-2). Le continuum constitue le fond spectral : à ce stade les spectres d'émission ne sont que « bruit de fond ».

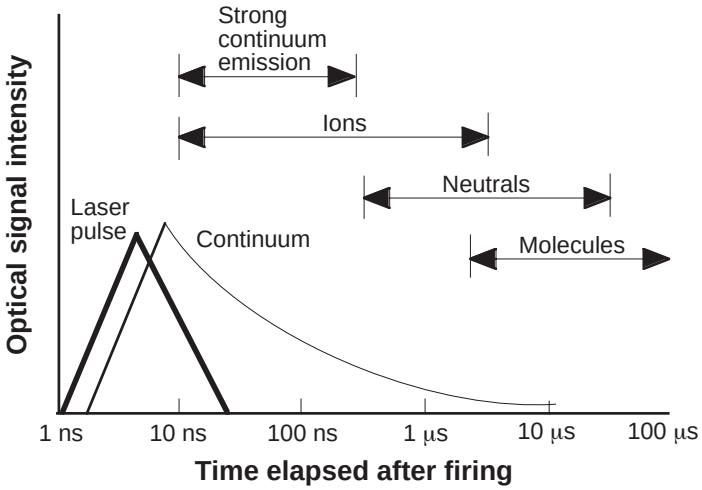


Figure 2-2 Graphe des périodes importantes du plasma en fonction du temps (Cremers & Radziemski, 2013). Il est important de noter que ces temps sont dépendants de l'énergie du laser.

Ensuite, le plasma s'étend dans toutes les directions à partir du volume central. Sa vitesse d'expansion est telle - 10^5 m/s - que l'onde de choc émet un son audible. Il interagit avec le matériel autour du volume initial.

Finalement, la densité électronique du plasma diminue du fait de son expansion, ralentissant les interactions entre éléments. Le plasma se refroidit : les ions et électrons se recombinent en atomes, qui eux mêmes peuvent se recombiner en molécules (Figure 2-2). Les espèces excitées reviennent à leur état d'énergie initial en émettant un photon. L'émission du continuum diminue donc et les signaux d'émission caractéristiques de la composition élémentaire de la cible dominent après au moins 1 µs. Le signal s'améliore de plus en plus avec le temps, jusqu'à ce que le plasma se dissipe à environ 10 µs. La Figure 2-2 donne une idée du temps à partir duquel les atomes et molécules émettent un signal spectral.

La qualité du signal spectral d'émission dépend des conditions environnantes et en particulier de la pression ambiante (Knight et al., 2000). Lorsque la pression diminue de 1000 à 5 Torrs, le plasma s'étend sur un plus grand volume et la masse ablatée par le laser augmente d'un facteur > 20 : plus la pression diminue, plus le signal spectral est amélioré et plus l'intensité des signaux élémentaires augmente. En effet, plus la pression est grande, plus la densité électronique du plasma augmente et plus le plasma est confiné près de la surface de l'échantillon (Figure 2-3 a-b) : le nombre de collisions et d'éléments excités sont ainsi augmentés. Des photons sont alors absorbés lors de la collision d'un électron avec un ion : le rayonnement laser est donc absorbé par le plasma par effet bouclier selon le mécanisme Bremstrahlung inverse, et la température du plasma diminue rapidement. La masse ablatée, et donc le signal d'émission, sont ainsi plus faibles. Ainsi, à faible pression, le signal LIBS est amélioré et la baisse du nombre de collisions entre éléments chimiques diminue les effets de

matrices (Sallé et al., 2005). Cependant, de trop faibles pressions (< 5 Torrs) empêchent un confinement et une densité électronique du plasma suffisants pour exciter les espèces présentes dans le matériel étudié. L'expansion du plasma est diffuse et le rayonnement d'émission est hors du champ de vue des spectromètres comme le montre la photographie en pression lunaire (10^{-4} Torrs) sur la Figure 2-3. Le signal spectral est donc de plus en plus dégradé (Cremers & Radziemski, 2013; Knight et al., 2000).

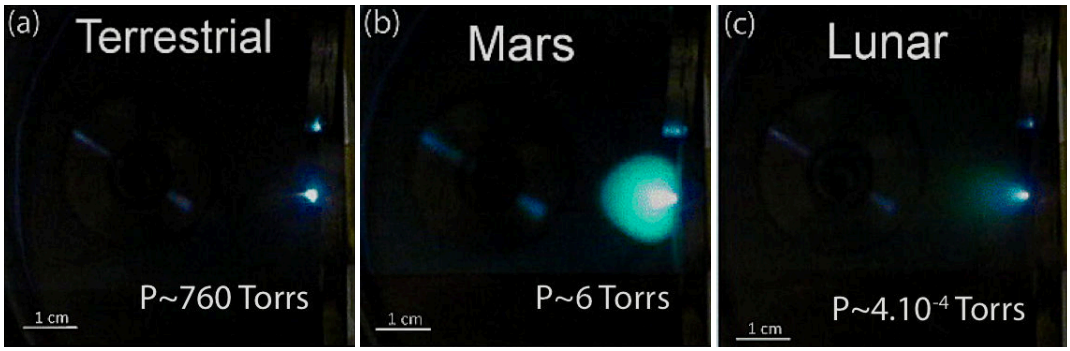


Figure 2-3 Photographies des plasmas créés par un même laser LIBS sur un échantillon basaltique en pression ambiante (a) terrestre, (b) martienne et (c) lunaire (modifié de Lasue et al. (2012)).

La pression atmosphérique martienne est en moyenne de 6 à 7 Torrs, soit proche d'une pression suffisamment faible et suffisamment élevée pour favoriser l'expansion et la durée de vie du plasma et ainsi obtenir un signal spectral « quasi-idéal » (Brennetot et al., 2003; Knight et al., 2000; Sallé et al., 2005). Par ailleurs, ces études démontrent les limites de la LIBS pour l'exploration lunaire (P ~ 4.10^{-4} Torrs) ou de Vénus (P ~ 7.10^{4} Torrs), malgré la possibilité d'obtenir des spectres d'émission LIBS scientifiquement utiles (Arp et al., 2004; Lasue et al., 2012a).

La nature du gaz ambiant peut également influencer la qualité du signal spectral en modifiant la température et la densité électronique du plasma, ainsi que l'intensité d'émission LIBS. À une même pression, l'air terrestre, l'argon, l'hélium et le dioxyde de carbone ont des conductivités thermiques et potentiel d'ionisation distincts, ce qui influence l'importance de l'effet bouclier du plasma. Par exemple, à pression fixe, l'argon ambiant accentue l'absorption du laser par le plasma par rapport à l'hélium, réduisant ainsi la masse ablatée et donc le signal d'émission LIBS (Aguilera & Aragón, 1999; Effenberger & Scott, 2010; Iida, 1990; Lee et al., 1997; Mao et al., 1993). Le dioxyde de carbone ambiant quant à lui, empêche l'observation claire du signal de carbone dans les spectres d'émission LIBS, du fait que le CO_2 atmosphérique soit dissocié dans le plasma (AOllila et al., 2011; Wiens et al., 2013). En comparaison avec des conditions atmosphériques terrestre, le CO_2 ambiant ne met pas tout le monde d'accord : Brennetot et al. (2003) observent une intensité spectrale améliorée dans le cas de CO_2 ambiant à 7 Torrs, alors que Colao et al. (2004) observe l'inverse. Cela souligne la difficulté à comparer deux expérimentations similaires avec des instruments LIBS différents. Sallé et al. (2005) ont cependant montré que les analyses LIBS acquises dans une atmosphère de CO_2 à 7 Torrs permettent l'obtention de meilleures courbes de calibration des éléments majeurs, rendant les quantifications élémentaires LIBS plus précises.

Ainsi, la nature et la pression de l'atmosphère martienne (atmosphère de CO_2 à ~6 Torrs) favorisent une qualité de signal LIBS suffisante pour la quantification en éléments majeurs et traces avec des effets de matrice limités (Knight et al., 2000; Sallé et al., 2005; Sirven et al., 2007).

2-1.2 La LIBS de ChemCam

Après les premiers travaux menés conjointement par l'Institut de Recherche Astrophysique et Planétologie de Toulouse (IRAP) et le commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) dès 2005 (Sallé et al., 2005), l'instrument ChemCam a finalement été développé par le Laboratoire National de Los Alamos au Nouveau-Mexique aux Etats-Unis (LANL) et par l'IRAP à Toulouse en France. Afin d'étudier expérimentalement sur Terre les observations martiennes, chacun de ces deux laboratoires (aux Etats-Unis et en France) possède une réplique quasi-exacte de ChemCam. Cette section décrit la LIBS de ChemCam et ses deux répliques instrumentales.

ChemCam

ChemCam est composé de deux instruments spécifiques, la LIBS et un imageur à haute résolution appelé *'Remote Micro Imager'* (RMI) (Figure 2-4A). La LIBS permet de quantifier les éléments chimiques présents dans des échantillons à l'échelle minéralogique, à une distance comprise entre 1.5 et 7 mètres du robot. La RMI contextualise ces analyses et fournit la localisation précise des points LIBS grâce à un champ de vue à 20 mrad : des objets de 1 mm sont observables à une distance de 10 m (Le Mouélic et al., 2015; Maurice et al., 2012, 2016; Wiens et al., 2012).

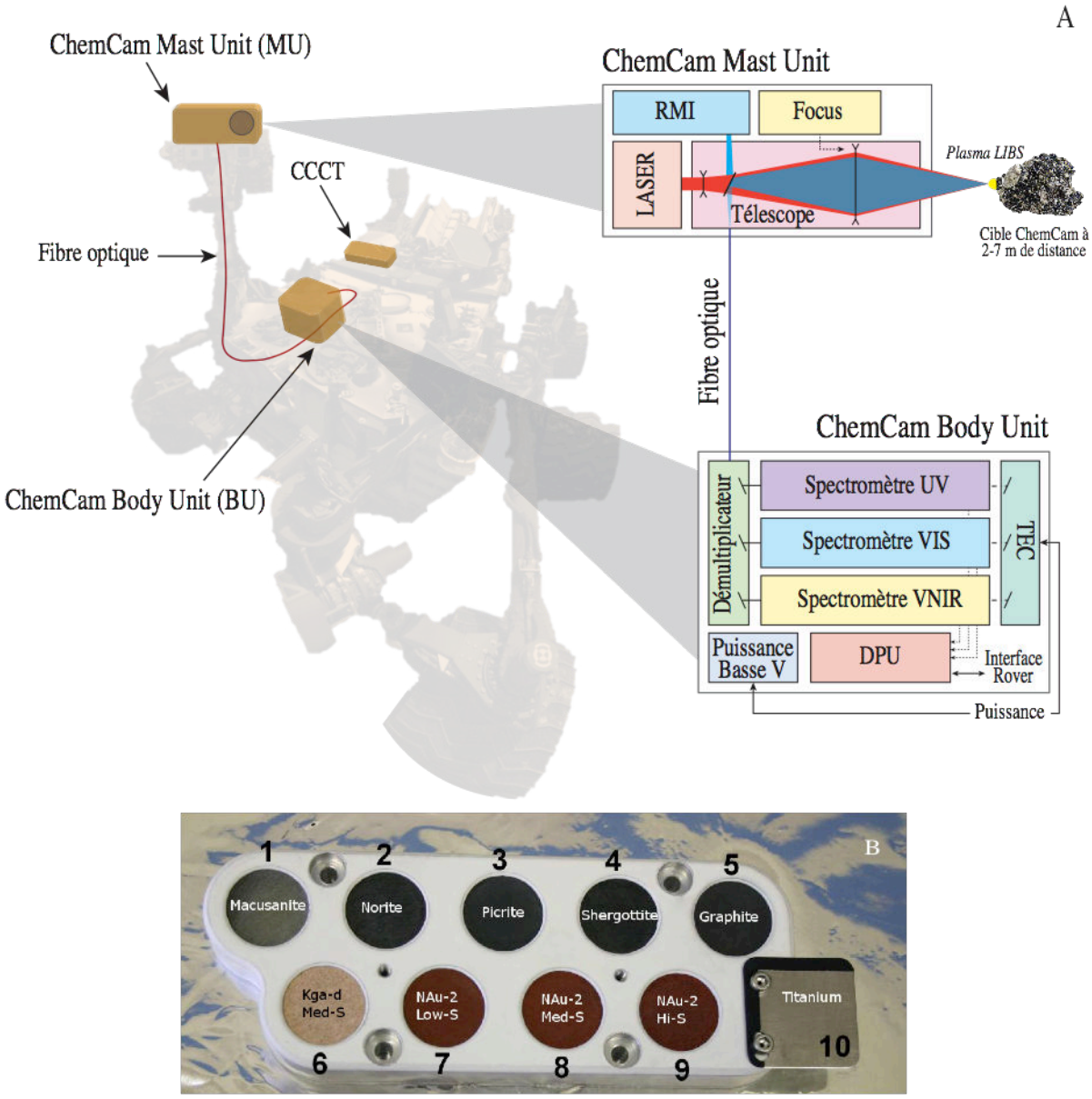


Figure 2-4 (A) Localisation des unités ChemCam sur le robot *Curiosity*, et schéma de ces deux unités. (B) Zoom sur les cibles de calibration de ChemCam (CCCT).

La LIBS de ChemCam est formée de deux unités présentées dans la Figure 2-4 A : l'une de 5.8 kg appelée *'Mast Unit'* (MU) constituant l'œil de *Curiosity* située en haut du mât, et l'autre de 4.8 kg nommée *'Body Unit'* (BU) située dans le corps du rover. Une fibre optique permet de relier les deux unités. La *Mast Unit* renferme le laser, le télescope qui focalise le faisceau laser et collecte la lumière du plasma, un mécanisme de focalisation appelé « Focus » dans la Figure 2-4 A, la RMI et les optiques associées (Figure 2-4 A). Le *Body Unit* détaillé dans la Figure 2-4 A, contient trois spectromètres correspondant aux gammes de longueurs d'ondes ultra-violettes (UV : 242-335 nm), visibles (VIS : 385-465 nm) et proches infra-rouges (VNIR : 510-800 nm), un démultiplexeur qui distribue selon les longueurs d'onde la lumière du plasma dans ces trois spectromètres, un dispositif à couplage de charge et son électronique associée (CCD, en anglais *Charge Coupled Device*), un refroidisseur thermo-électrique (TEC, en anglais *Thermo-Electric Cooler*), un dispositif de traitement de données

(DPU, en anglais *Data Processing Unit*), et un convertisseur de puissance générant des basses tensions (Maurice et al., 2012, 2016; Wiens et al., 2012).

Le laser LIBS est un Nd:KGW à 1067 nm produisant des impulsions de 5 ns à 3 Hz et 35 mJ d'énergie au maximum. Il génère un faisceau lumineux qui est focalisé par le télescope sur des cibles localisées entre 1.5 et 7 m du rover sur un diamètre variant de 350 µm à 550 µm permettant l'analyse de grains micrométriques (Maurice et al., 2012, 2016; Wiens et al., 2012). Le plasma est créé lorsque la densité surfacique du laser atteint 10 MW/mm^2 (Maurice et al., 2012, 2016). L'émission du plasma est alors récoltée par le même télescope et transférée à la BU par la fibre optique siliconée de 5.75 m de longueur. Le démultiplexeur reçoit la lumière répartie dans les trois spectromètres à ~ 0.049 nm/pixel de résolution dans l'UV, ~ 0.042 nm/pixel dans le VIS et ~0.21 nm/pixel dans le VNIR (Maurice et al., 2012, 2016; Wiens et al., 2012).

Des cibles de calibration à compositions chimiques connues présentées dans la Table 2-1 et en annexe dans la Table A3 (en anglais '*ChemCam Calibration Target',* CCCT), ont été embarquées à bord du rover, et sont situées sur la BU de *Curiosity* à 1.56 m de la sortie du télescope (Figure 2-4A) (Fabre et al., 2011a; D. Vaniman et al., 2012b). Elles sont au nombre de dix, incluant quatre verres (shergottite, norite, picrite et macusanite), quatre céramiques à base de basaltes, sulfates et phyllosilicates (NAu-2 low S, NAu-2 mid S, NAu-2 high S et KGa-2 mid S), un graphite et une plaque de titane. Des analyses LIBS régulières (tous les ~50 sols martiens) permettent de vérifier la reproductibilité instrumentale, la santé de la LIBS et aident à la calibration des éléments majeurs et traces, et à l'ajustement en longueur d'onde (Figure 2-4B) (Maurice et al., 2016; Wiens et al., 2012).

Table 2-1 Composition chimique des éléments majeurs et traces dans les cibles de calibration ChemCam (CCCT) [a,b].

	Macusanite		Picrite		Norite		Shergottite		NaU-2 LowS		NaU-2 MidS		NaU-2 HighS		KGa	
	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ET	AVG	ET	AVG	ET	AVG	ET
SiO_2 (wt. %)	73.29	0.90	43.59	0.90	45.64	1.20	48.41	1.40	42.7	6.5	40.7	8.1	34.9	10.9	32.4	7.4
TiO_2 (wt. %)	0.03	9.20	0.44	1.00	0.75	4.00	0.45	1.00	0.78	*n.d.*	0.57	*n.d.*	0.38	*n.d.*	1.47	*n.d*
Al_2O_3 (wt. %)	16.35	0.80	12.39	1.30	14.66	0.90	10.83	1.20	7.8	4.6	6.1	4.4	4.1	4.2	21.8	7.9
FeO (wt. %)	0.51	9.30	19.94	2.20	15.37	2.40	17.65	0.70	17.1	6.8	16.5	6.5	15.5	6.5	2.1	3.5
MgO (wt. %)	0.02	33.6	10.9	5.2	9.43	1.30	6.62	1.10	3.8	5.5	1.8	2.9	1.1	2.1	1.5	4.6
CaO (wt. %)	0.21	5.20	9.02	2.30	12.57	1.40	14.15	1.20	7.5	3.1	10.5	4.3	14.2	6.4	9.1	3.5
Na_2O (wt. %)	4.17	0.10	3.06	3.40	1.51	4.90	1.61	0.60	1.7	0.9	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6
K_2O (wt. %)	3.86	1.70	0.09	6.00	0.04	48.2	0.1	6.30	0.40	*n.d.*	0.29	*n.d.*	0.16	*n.d.*	0.27	*n.d*
Li (ppm)	3528	6	7.2	29.2	44	15	7.5	25.4	7433	*n.d.*	7433	*n.d.*	7433	*n.d.*	7433	*n.d*
Rb (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	9	*n.d.*	6	*n.d.*	4	*n.d.*	6	*n.d*
Sr (ppm)	1.3	19.9	1481	3.4	284	7.3	654	6.2	236	*n.d.*	185	*n.d.*	144	*n.d.*	152	*n.d*
Ba (ppm)	1.3	27.7	1283	3.6	355	8	1158	6.2	162	*n.d.*	107	*n.d.*	56	*n.d.*	140	*n.d*
Cu (ppm)	2.4	15.6	-	-	6	3	43	3.5	30	*n.d.*	20	*n.d.*	10	*n.d.*	30	*n.d*

'AVG' représente la moyenne des mesures, 'ETr' l'écart-type relatif en % et 'ET' l'écart-type en % pour les éléments majeurs et ppm pour les traces. *'n.d.'* indique les écart-types non déterminés du fait du manque de points d'analyse (D. Vaniman et al., 2012b, 2012a). Les compositions en majeurs ont été fournies par analyse en microsonde électronique, et celles en

traces par spectroscopie et/ou fluorescence. [a,b] Les teneurs en majeurs et traces des céramiques sont issues de Vaniman et al. (2012a, 2012b), et celles des verres (picrite, norite et shergottite) et de la macusanite proviennent de Fabre et al. (2011).

Les répliques de ChemCam

La Table 2-2 ci-dessous décrit les répliques LIBS du LANL et de l'IRAP et leurs conditions d'utilisation, en comparaison avec la LIBS de ChemCam. Clegg et al. (2017) et Rapin et al. (2017) fournissent de plus amples informations. Les analyses LIBS en laboratoire sont toujours effectuées en condition martienne, soit 100% de CO_2 à 7 Torrs au LANL, et un mélange équivalent à l'atmosphère martienne à l'IRAP. Cela permet d'étudier en laboratoire des observations pseudo-martiennes et de pouvoir calibrer sur Terre les mesures effectuées *in situ* sur Mars. En plus des répliques de la *Mast Unit* et de la *Body Unit* de ChemCam, les CCCT ont également des dupliquas, permettant de réaliser des mesures sur Terre et de comparer régulièrement ces dernières à celles obtenues *in situ* sur Curiosity (Fabre et al., 2011, 2013; Vaniman et al., 2012b, 2012a).

Table 2-2 Table récapitulative décrivant la réplique ChemCam du LANL et de l'IRAP, et les comparant à l'instrument ChemCam. [1]Les MU sont placées à basse température notamment afin de refroidir l'instrument et d'éviter la condensation sur les optiques.

	Réplique LANL	Réplique IRAP	ChemCam
Modèles de l'instrument	- MU : Modèle Ingénieur (EM, en anglais *Engineering Model*) - BU : Modèle de vol de rechange (en anglais *flight spares*)	- MU : Modèle Ingénieur de Qualification (EQM, en anglais *Engineering Qualification Model*) - BU : Modèle Ingénieur	- MU : Modèle de vol (FM, en anglais *Flight Model*) - BU : Modèle de vol
Température d'utilisation	- MU : 4 °C [1] - BU : Température ambiante	- MU : -10 °C [1] - BU : Température ambiante	- MU : -30 à 30 °C - BU : -55 à 70 °C
Utilisation laser	- Impulsions de 5 ns - 14 mJ/ pulse - 3 Hz	- Impulsions de 6 ns - ~12 mJ/ pulse - 3 Hz	- Impulsions de 5 ns - < 35 mJ/ pulse - 3 Hz
Distance MU - standards	1.56 - 7 m	1.56 - 7 m	1.56 - 7 m
Chambre martienne	- 100 % CO_2 - P_{CO2} = 7 (+/- 0.2) Torr	- 95.7 % CO_2, 2.7% N et 1.6% Ar - P_{CO2} = 7 (+/- 0.5) Torr	- 95.32 % CO_2, 2.7% N et 1.6% Ar - P_{CO2} ~ 7 Torr

Comme décrit dans la Table 2-2, ChemCam et ses répliques sont des instruments très similaires. Malgré quelques différences existantes comme l'énergie de pulsation laser plus variable sur Mars, les spectres d'émission obtenus en laboratoire sont comparables à ceux acquis par ChemCam sur Mars après une série de traitements spectraux décrits dans la section suivante (Clegg et al., 2017a).

2-2 Traitement des spectres LIBS obtenus par ChemCam

Afin d'optimiser le signal spectral et de pouvoir comparer les résultats obtenus par ChemCam et ses répliques, les spectres bruts LIBS de Mars et de laboratoire sont traités selon une même routine : retrait du bruit de fond, du bruit spectral, du continuum, calibration en longueur d'onde, correction de la réponse instrumentale et normalisation des spectres ainsi traités (Wiens et al., 2013). Une correction des effets de distance est également effectuée sur les spectres LIBS ChemCam, et une correction *Earth-to-Mars* est réalisée sur les spectres LIBS de laboratoire. Cette section décrit brièvement ces traitements spectraux résumés dans la Figure 2-5. Pour plus de détails, Wiens et al. (2013) approfondissent chacune de ces étapes.

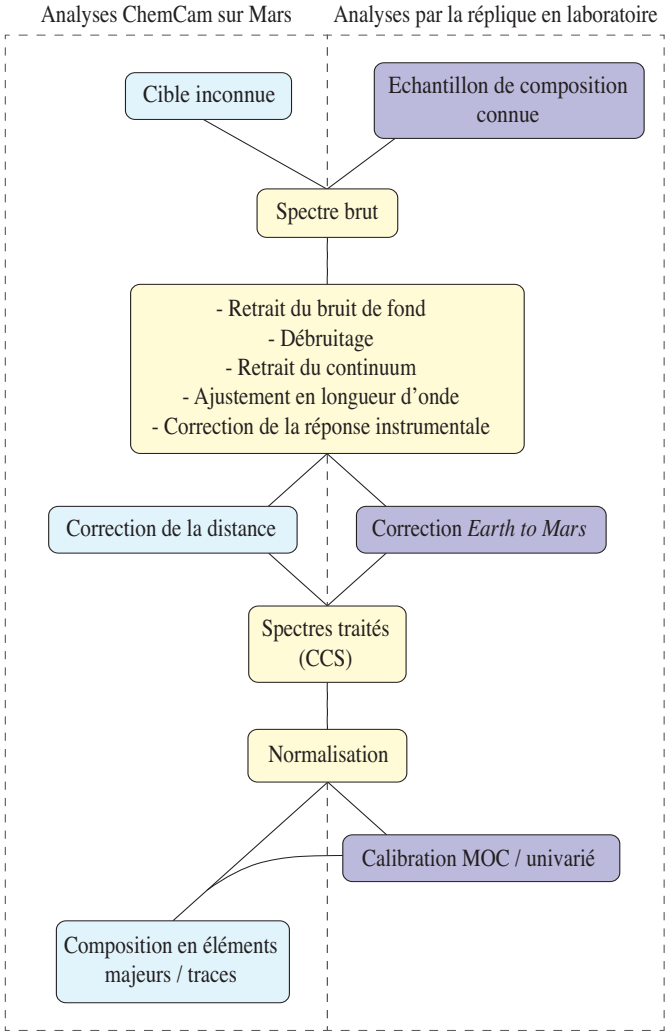


Figure 2-5 Schéma de la routine de traitement spectral des spectres ChemCam et des spectres obtenus en laboratoire.

Le bruit de fond est toujours présent dans les spectres LIBS. Afin de le diminuer voire le retirer, les spectres passifs sont utilisés. Ces derniers sont obtenus sans tir laser et enregistrent simplement le bruit du détecteur et l'émission de la lumière réfléchie par la cible. Un spectre d'émission LIBS est toujours associé à un spectre passif. Sur un même point, les spectres passifs obtenus sont moyennés afin de diminuer leur bruit intrinsèque. Un spectre appelé 'dark' en résulte. Par exemple, pour une série de 30 tirs LIBS, 30 spectres passifs sont acquis au même endroit que les spectres LIBS et selon les mêmes paramètres spectroscopiques. Ces spectres passifs sont alors moyennés, et le 'dark' ainsi obtenu est soustrait au spectre d'émission moyen. Le bruit de fond est alors fortement réduit (Maurice et al., 2016; Wiens et al., 2013).

Le bruit spectral ou bruit blanc est un signal aléatoire indésirable. Une transformée en ondelette permet de le retirer : à chaque ondelette, une estimation du bruit est calculée et un seuil égal à 3 fois l'écart type du bruit est fixé (Wiens et al., 2013). Le spectre, ainsi débruité, est finalement recomposé.

Le continuum lié au rayonnement Bremstrahlung et aux recombinaisons ions-électrons est également retiré par une transformée en ondelette utilisée aux basses fréquences (Wiens et al., 2013).

Des décalages en longueur d'onde peuvent se produire à cause des changements de température : au cours d'une même journée et au fil des saisons, la température martienne peut varier entre ~ -120°C et ~ 50°C. La calibration en longueur d'onde permet de garder un bon positionnement des raies d'émission optique pour chacun des spectromètres. Dans ce but, une plaque de titane installée à bord du rover est analysée régulièrement (Ti dans la Figure 2-4B): le signal spectral du Ti présente de nombreuses raies dans chaque gamme spectrale (UV, VIS et VNIR) facilitant l'ajustement en longueur d'onde (Maurice et al., 2016; Wiens et al., 2013).

D'un instrument à un autre et au sein même d'un instrument, des changements de réponse optique tels que des variations d'énergie laser, peuvent exister empêchant une statistique cohérente des données ChemCam et une comparaison des analyses obtenues entre ChemCam et ses répliques. Afin de remédier à cela, Wiens et al. (2012) ont calculé une correction de la réponse instrumentale prenant notamment en compte le rayonnement source, l'angle d'analyse et les propriétés instrumentales telles que le flux du télescope.

Des effets de distance peuvent influencer le signal spectral mesuré par ChemCam. En effet, plus les cibles sont éloignées de la *Mast Unit*, plus le diamètre du faisceau LIBS est grand, et plus la densité surfacique de puissance reçue par la cible diminue. L'intensité spectrale totale est donc réduite. Le retrait du continuum et la correction de la réponse instrumentale réduisent efficacement ces effets de distance (Wiens et al., 2013). Cependant, certaines raies d'émission telles que Na I à 589 nm et K I à 766 nm restent malgré tout dépendantes de la distance. Melikechi et al. (2014) et Mezzacappa et al. (2016) ont pu réduire cet effet en générant des courbes de calibration qui sont fonction de la distance, à l'aide des premiers tirs LIBS représentatifs de la poussière martienne à composition homogène connue (Hamilton et al., 2005; Liemohn et al., 2012; Meslin et al., 2013).

À ce stade, les spectres LIBS ChemCam ainsi traités, sont appelés *'Clean Calibrated Spectra'* (CCS). En plus de cette série de correction, les spectres LIBS de laboratoire doivent être corrigés d'un facteur appelé *Earth-to-Mars correction*. En effet, les spectres LIBS des CCCT obtenus en laboratoire et sur Mars présentent des différences, notamment liées à des températures de plasma distinctes (exemple du spectre de shergottite sur Mars en noir et en laboratoire sans correction en jaune dans la Figure 2-6). Afin de remédier au mieux à ces variations, un facteur correctif est appliqué sur tous les spectres LIBS de laboratoire (Clegg et al., 2017a).

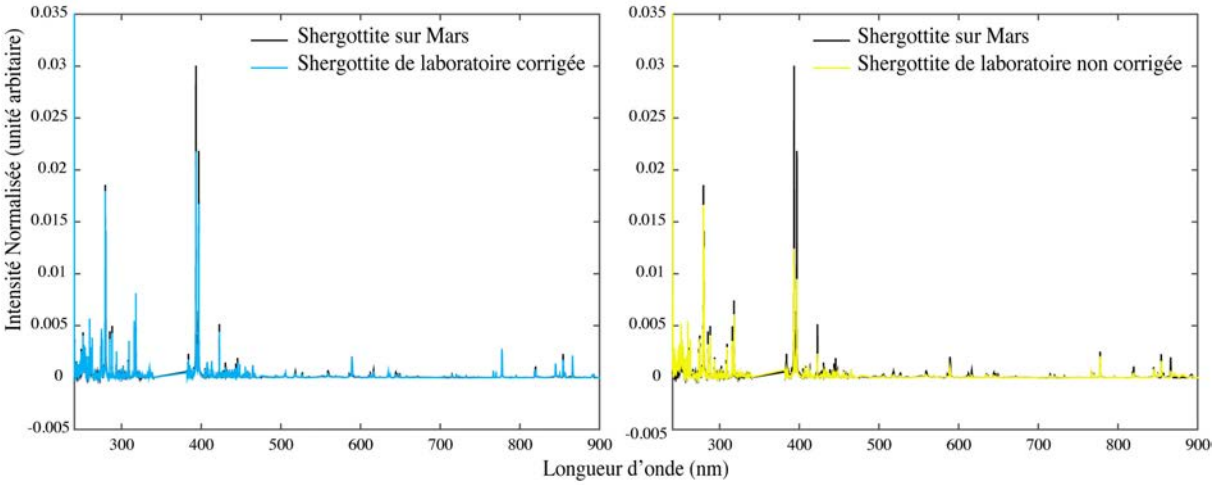


Figure 2-6. Spectres d'émission LIBS de la shergottite (CCCT 4) effectués sur Mars (spectre noir) et au laboratoire LANL avec (spectre bleu) et sans (spectre jaune) la correction *Earth to Mars*.

Pour chacune des CCCT, les spectres d'émission effectués sur des cibles martiennes à énergie < 14 mJ/pulse (notés sm_j avec j le spectre martien considéré et allant de 1 à *n)*, ainsi que ceux obtenus sur les répliques CCCT en laboratoire (notés sl_k avec k le spectre de laboratoire considéré et allant de 1 à *m*) sont moyennés. Seules les cibles de calibration les plus homogènes sont considérées, soit la norite, picrite, shergottite, NaU-2 low S, NaU-2 med S et NaU-2 high S. Six spectres de CCCT martiennes Sm_i (avec i la cible de calibration considérée et allant de 1 à 6), et six spectres de CCCT de laboratoire Sl_i sont donc obtenus :

$$Sm_i = \sum_{j=1}^{n} (sm_j)_i / n$$

$$Sl_i = \sum_{k=1}^{m} (sl_k)_i / m$$

Pour chacune de ces cibles de calibration, le spectre LIBS moyen de Mars est divisé par celui du laboratoire. Six rapports spectraux R_i (avec $\mathrm{i} = [1{:}\,6]$) sont donc calculés. Ils sont alors moyennés, résultant en un vecteur de correction *Earth-to-Mars* noté *E2M* (Clegg et al., 2017a).

$$R_i = Sm_i / Sl_i$$

$$E2M = \sum_{i=1}^{6} R_i \Big/ 6$$

Chaque spectre LIBS obtenu en laboratoire est corrigé par ce facteur *E2M*. Les Figure 2-6 montrent les différences spectrales entre la shergottite analysée sur Mars et celle analysée en laboratoire avec et sans correction : sur Mars, le spectre LIBS du standard (spectre noir) a des pics d'émission bien plus intenses qu'en laboratoire (spectre jaune). Les plus visibles sont les pics de magnésium à 280.35 et 285.30 nm et de calcium à 393.48, 396.96 et 422.79 nm, dont l'intensité est jusqu'à deux fois plus forte sur Mars qu'en laboratoire. Comme le montre le spectre bleu, la correction permet d'atténuer ces différences. Clegg et al. (2017) décrivent cela plus en détails.

Après cette série de corrections, les spectres LIBS de ChemCam et de laboratoire sont généralement normalisés. Selon les éléments étudiés, à chaque longueur d'onde, l'intensité d'émission est divisée par l'intensité totale du spectre (norme 1) ou par l'intensité totale du spectromètre où le(s) pic(s) étudié(s) se situe(nt) (norme 3). En effet, selon l'instrument, les effets de matrice, la distance *Mast Unit* – cible et la pression atmosphérique, le volume ablaté par la LIBS varie, entrainant des variations d'intensité spectrale indésirables. La normalisation permet ainsi de minimiser ces effets, d'assurer la reproductibilité des résultats entre ChemCam et ses répliques et de pouvoir comparer les spectres ChemCam entre eux.

L'ensemble de ces corrections étant réalisé, les spectres LIBS de laboratoire obtenus sur des échantillons naturels et synthétiques peuvent être utilisés pour quantifier les éléments majeurs, mineurs et/ou traces à partir des spectres d'émission traités obtenus par la LIBS de ChemCam dans les matériaux du cratère de Gale.

2-3 Détection et mise en place de courbes de calibration des éléments traces

Quantifier des éléments à partir d'un signal d'émission LIBS n'est pas trivial. Les biais de la LIBS peuvent causer des problèmes complexes à résoudre afin d'obtenir des quantifications précises et fiables. Par exemple, des échantillons hétérogènes peuvent être difficiles à analyser quantitativement : le signal LIBS peut être influencé par de possibles éléments de surface, et une variabilité compositionnelle à chaque tir ne rend pas compte de la composition globale du matériau analysé.

2-3.1 Du signal d'émission LIBS à la quantification

De nombreuses études utilisent l'intensité spectrale du/des pics de l'élément étudié afin de calculer sa concentration élémentaire (e.g., (Rosenwasser et al., 2001a)). Cependant, l'intensité de l'émission LIBS n'est pas toujours proportionnelle à la composition de l'élément considéré, elle dépend également de l'instrument utilisé et des propriétés physico-chimiques du plasma et donc de l'échantillon lui-même. Ainsi, le signal LIBS est majoritairement influencé par :

- L'interaction existant entre l'échantillon et le laser : elle est liée au processus d'ablation, impliquant le type de laser et la longueur d'onde utilisés, ainsi que la durée de tir (Mao et al., 1998; Tognoni et al., 2002). Idéalement, l'ablation est stoechiométrique, i.e., la composition du plasma est représentative de la composition de l'échantillon.
- Le processus d'excitation/ionisation lié à la température électronique, à la température d'excitation et d'ionisation, et à la densité électronique. Afin de quantifier ces paramètres, de modéliser un plasma induit par laser et de quantifier la composition d'un échantillon, le plasma doit être préférablement à l'équilibre thermodynamique local (LTE, en anglais *« local thermodynamic equilibrium »*), c'est-à-dire à un état durant lequel toutes les espèces chimiques du plasma et les radiations (ou bien la distribution de leur vitesse) sont à la même température. Dès lors, les distributions de Maxwell, Boltzmann et l'équation d'ionisation de Saha sont applicables (Cristoforetti et al., 2010, 2013; De Giacomo et al., 2012; Tognoni et al., 2002). Les caractéristiques du plasma peuvent être alors décrites par la température d'excitation et la densité électronique du plasma.
- L'environnement radiatif, prenant en compte l'efficacité de détection des photons et la probabilité du photon émis au centre du plasma à ne pas être ré-absorbé et à atteindre le détecteur (Tognoni et al., 2002). Ainsi, la composition d'un échantillon peut être calculée à partir de l'intensité spectrale dans un plasma où le phénomène d'absorption pour l'élément étudié est négligeable : le plasma est optiquement fin (Lazic et al., 2001). Comme vu précédemment, une trop forte densité électronique dans le plasma amplifie l'absorption : il vaut mieux privilégier des densités basses et donc des pressions plus faibles. Les atomes à faible niveau d'énergie ré-absorbent facilement les photons émis par les atomes d'un même élément chimique du plasma. Choisir des pics d'émission pour lesquels le plasma est optiquement fin est donc préférable. Les processus de ré-absorption sont moins dérangeants pour la quantification d'éléments traces du fait de leur faible concentration dans le plasma (Panne et al., 1998; Tognoni et al., 2002). L'efficacité de détection de photons est quant à elle un paramètre dépendant de l'instrument : chaque réponse spectrale est spécifique à un équipement comprenant notamment le laser, la fibre optique, le jeu d'optiques, le spectromètre et le détecteur.

La LIBS est donc une méthode spectroscopique efficace mais complexe. La plupart des approches de quantification simplifie les phénomènes décrits en considérant que la composition du volume du plasma est représentative de la composition de l'échantillon et que le plasma est à l'équilibre thermodynamique local et optiquement fin pour les pics étudiés.

L'équipe ChemCam a opté pour la quantification des éléments majeurs par une analyse dite 'multivariée', et des éléments mineurs et traces par une analyse dite 'univariée' (Wiens et al., 2013; Lanza et al., 2014; Ollila et al., 2014; Lasue et al., 2016; Meslin et al., 2016; Anderson et al., 2017; Clegg et al., 2017; Rapin et al., 2017). La méthode multivariée utilise le signal de l'ensemble des pics d'émission caractéristiques de l'élément : cela limite les effets « anti-stoechiométriques » et d'absorption (R. B. Anderson et al., 2017; Clegg et al., 2017a). La méthode univariée, quant à elle, prend en compte le signal d'un ou plusieurs pics

d'émission pas ou peu absorbé(s), spécifique(s) à l'élément étudié. La quantification des éléments mineurs et traces est plus fiable par l'analyse univariée car leur concentration est basse et l'intensité du signal d'émission spécifique à l'élément étudié est généralement faible : une analyse multivariée pourrait négliger leurs pics d'émission en faveur des pics d'autres éléments de plus fortes intensités. Ainsi, dans le cadre d'études LIBS terrestres, cette méthode de quantification univariée est fréquemment utilisée pour la calibration des éléments traces (e.g., (Eppler et al., 1996; Martin et al., 2012; Rosenwasser et al., 2001a; Sweetapple & Tassios, 2015)).

2-3.2 Mise en place des courbes de calibration avec l'instrument ChemCam

Au départ, Wiens et al. (2013) ont calibré les éléments majeurs en utilisant l'instrument ChemCam avant le décollage en conditions martiennes (P_{CO2} ~ 7 Torrs) sur une base de données de 66 échantillons naturels et synthétiques à compositions chimiques variées. Une calibration multivariée appelée régression aux moindres carrés partiels 1 ou PLS1 (en anglais '*Partial Least Squares 1'*) a ainsi été élaborée et appliquée aux données martiennes. Cependant, le cratère de Gale a vite montré une grande diversité de matériaux à compositions bien plus variées que prévu (Agnes Cousin et al., 2017a; Mangold et al., 2017) : les compositions des échantillons de la base de données du LANL n'englobaient pas suffisamment les concentrations mesurées sur Mars et la PLS1 ne permettait pas d'obtenir systématiquement des quantifications fiables (R. B. Anderson et al., 2017; Clegg et al., 2017a). La base de données a donc été agrandie et diversifiée et ses nouveaux échantillons ont été analysés par la réplique de ChemCam du LANL en conditions martiennes (plus de 400 échantillons décrits par Clegg et al. (2017)). Dès lors, l'équipe ChemCam a travaillé sur l'amélioration de la méthode de quantification des majeurs.

Pendant six mois durant ma première année de thèse, un groupe de l'équipe ChemCam se réunissait une fois par semaine en téléconférence pour présenter, élément par élément, leur méthode de quantification. Ainsi, une nouvelle version de la PLS1 a été développée sur la nouvelle base de données (R. B. Anderson et al., 2017), une méthode d'analyse en composantes indépendantes (ICA, en anglais *Independent Component Analysis*) a été étudiée par Olivier Forni (IRAP, Toulouse) sur la nouvelle base de données, et une calibration univariée a été testée par Agnès Cousin (IRAP, Toulouse) sur la nouvelle base de données. J'ai moi-même réalisé une calibration univariée basée sur les CCCT embarquées sur le rover. Cette étude est largement développée dans le Chapitre 6. Finalement, une combinaison de la PLS et de l'ICA, chacune effectuée sur la nouvelle base de données du LANL, a été validée par l'ensemble de l'équipe après l'avoir testée sur un grand nombre de cibles martiennes. Cet algorithme appelé *Multivariate Oxide Composition* (MOC) permet dorénavant de quantifier la composition en éléments majeurs des cibles martiennes, de manière plus fiable et plus précise (Clegg et al., 2017a).

Les éléments traces, sur lesquels nous nous concentrerons dans les prochaines sous-sections, sont calibrés majoritairement par la méthode univariée, comme c'est le cas pour le manganèse, le zinc, le lithium, le strontium, le barium, le rubidium et l'hydrogène (Lanza et

al., 2014, 2016; Lasue et al., 2016; Ollila et al., 2014; Rapin et al., 2017). Une review de l'ensemble des éléments traces détectés et/ou quantifiés par ChemCam est présentée en annexe dans la Table A5. Concernant le manganèse et le zinc, des échantillons de la base de données de laboratoire dopés en ces éléments traces ont été analysés par la réplique ChemCam du LANL en conditions martiennes (P_{CO2} ~ 7 Torrs) (Lanza et al., 2014, 2016; Lasue et al., 2016). L'hydrogène, lui, a été calibré en utilisant des échantillons à diverses teneurs en eau analysés par la réplique ChemCam de l'IRAP en conditions martiennes (section 2-1.2) (Rapin et al., 2017). Li, Rb, Ba et Sr ont été, quant à eux, quantifiés seulement dans les matériaux des 100 premiers sols martiens à partir de modèles de calibration utilisant l'ancienne base de données du LANL avec l'instrument ChemCam avant le vol (Ollila et al., 2014). De la même manière que les éléments majeurs, les teneurs en Li, Rb, Ba et Sr obtenues dans le cratère de Gale excédaient les gammes de concentration des échantillons de l'ancienne base de données. Une mise à jour de ces calibrations en utilisant la nouvelle base de données, était donc nécessaire : la totalité des matériaux analysés par ChemCam depuis le début de la mission pourrait être quantifiée en éléments traces alcalins. De par un article publié dans le journal JGR, le Chapitre 3 présente ces nouveaux modèles de calibration. Cette nouvelle base de données décrite dans le prochain paragraphe, a été utilisée pour la calibration de l'ensemble des éléments traces que j'ai pu quantifier.

2-3.2.1 Nouvelle base de données d'échantillons pour les calibrations LIBS

Sur Mars, ChemCam analyse différents types de matériaux à matrices et compositions différentes : des effets de matrice physico-chimiques peuvent donc influencer les signaux LIBS. La base de données utilisée pour les calibrations, doit prendre en compte ces facteurs-là, et donc inclure des matériaux similaires à ce qui a été déjà observé sur Mars : les échantillons doivent être suffisamment diversifiés pour correspondre aux compositions et aux types de matériaux analysés dans le cratère de Gale. De plus, afin de garantir la fiabilité des analyses LIBS de laboratoire, la composition des échantillons doit être homogène à l'échelle micrométrique. Pour répondre à tous ces critères, plus de 400 échantillons ont été sélectionnés (Clegg et al., 2017a) selon les critères suivants :

- Les matériaux utilisés sont variés afin de correspondre au mieux à ce qui a été analysé jusqu'ici par ChemCam : matériaux ignés (e.g., de basaltes à rhyolites), matériaux sédimentaires (e.g., d'argiles à carbonates), et minéraux et nodules naturels et synthétiques (e.g., oxydes de manganèse, sulfates).
- Les compositions élémentaires notamment en traces sont suffisamment diversifiées pour encadrer au maximum les concentrations mesurées par ChemCam dans le cratère de Gale (Clegg et al., 2017a).
- Afin d'assurer leur homogénéité à l'échelle de la LIBS, les échantillons ont été broyés et moulus à 20-60 µm, et les poudres résultantes ont été pastillées sur 3 cm de diamètre sous 2.4 kbar pendant 5 minutes.

Clegg et al. (2017) fournissent de plus amples détails sur la nature des échantillons, leur provenance et leur diversité compositionnelle.

La composition chimique des échantillons a été mesurée par fluorescence et spectrométrie (e.g., fluorescence X : XRF, en anglais *X-Ray Fluorescence ;* spectrométrie de masse à

plasma à couplage inductif par ablation laser : LA-ICP-MS, en anglais *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Les analyses LIBS ont été effectuées en conditions martiennes avec la réplique de ChemCam du LANL à P_{CO2} ~ 7 +/- 0.2 Torrs (933 Pa), à 1.6 m du télescope, soit la distance équivalente à celle entre les CCCT et le télescope de ChemCam. Les conditions instrumentales sont décrites dans la section 2-1.2. Chaque échantillon de laboratoire est analysé en cinq localisations différentes, et 50 tirs laser sont effectués en chaque point : la composition moyenne de l'échantillon est ainsi mieux représentée. Chaque spectre d'émission de laboratoire, préalablement traité comme présenté en section 2-2, est alors utilisable pour la calibration des traces !

2-3.2.2 Calibration des éléments traces

À partir de cette nouvelle base de données, des modèles univariés ont été développés pour calibrer les éléments traces. Le schéma de la Figure 2-7 présente la routine suivie. En général, cette méthode s'appuie sur l'utilisation de courbes de calibration effectuées à partir d'une base de données interne : dans les échantillons de la base de données, le signal d'émission du/des pic(s) d'émission sélectionné(s) de l'élément étudié (aire sous le(s) pic(s)) est comparé avec le signal LIBS d'une cible inconnue. Cette méthode suppose donc :

- Une ablation stoechiométrique: la composition du volume de plasma observé est représentative de l'échantillon
- Un/des pic(s) étudié(s) optiquement fin(s): phénomène d'absorption négligeable

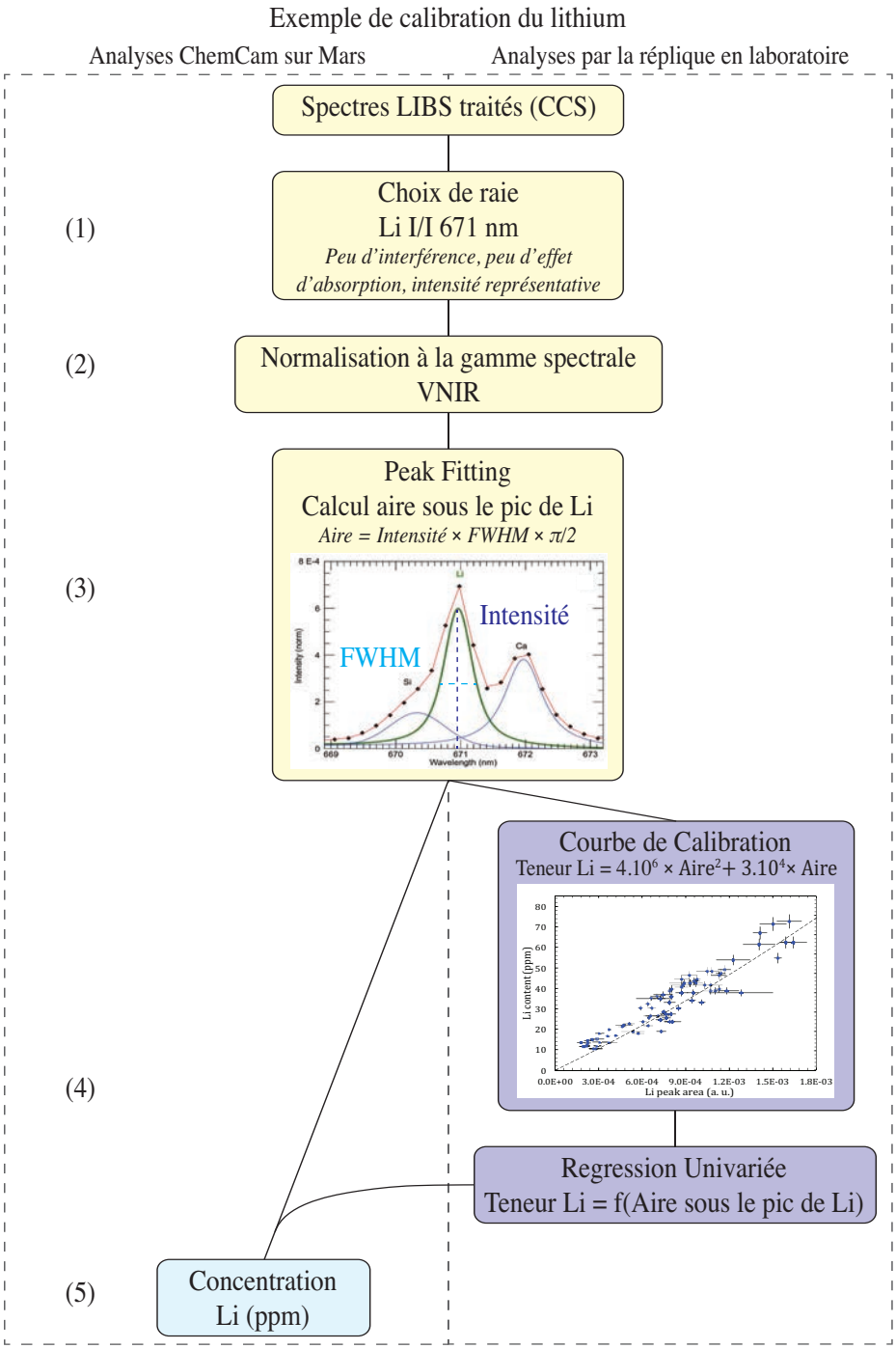


Figure 2-7 Schéma de la routine de l'analyse univariée permettant de quantifier les éléments traces analysés par ChemCam le long de la traverse : exemple du lithium. Dans le cadre *'Peak Fitting'*, la figure montre les déconvolutions du Si, Ca (courbes bleues) et Li (courbe verte) dans la région spectrale du Li I 670.96 nm, et le fit total égal à la somme des déconvolutions (courbe rouge). Les diamants noirs représentent le spectre d'émission LIBS mesuré sur la cible Coronation (sol 13). La 'FWHM' est la largeur à mi-hauteur du pic d'émission (en anglais *Full Width at Half Maximum*). Le cadrant *'Courbe de Calibration'* montre la courbe de calibration du lithium. L'unité d'aire est en unité arbitraire (a. u., en anglais *arbitrary unit*). Les barres d'erreur selon l'axe x représentent les écarts types des aires pour chaque échantillon, et les barres d'erreur selon l'axe y sont les écarts types des compositions mesurées en spectrométrie et fluorescence X pour chaque échantillon (Clegg et al., 2017a).

Les cinq étapes principales de la routine de l'analyse univariée présentées dans la Figure 2-7 sont décrites ci-dessous.

(1) Afin de respecter au mieux les trois conditions citées précédemment, le choix du/des pics étudié(s) est primordial. L'aire sous le(s) pic(s) doit être représentative de la concentration de l'élément dans le plasma. L'intensité d'émission du/des pic(s) sélectionné(s) doit donc être suffisamment intense pour les détecter, le(s) pic(s) ne doi(ven)t pas être ou peu interféré(s) par le pic d'un autre élément, et le signal ne doit pas être influencé par des effets de matrice ou d'absorption. Par exemple, pour le lithium, Fabre et al. (2014) et Ollila et al. (2014) ont sélectionné le doublet non résolu Li I à 670.96 nm et Li I à 670.98 nm (Figure 2-7).

(2) Pour rappel, chaque standard de la nouvelle base de données du LANL est analysé par 5 points LIBS, avec 50 tirs laser par point (Clegg et al., 2017a). Pour chaque point, les 50 spectres LIBS résultants sont traités selon la routine présentée dans la section 2.2, puis moyennés. Cinq spectres d'émission par échantillon sont donc obtenus. Afin de corriger des effets systématiques tels que la distance ou les variations instrumentales, les spectres LIBS de laboratoire et de Mars sont normalisés, soit à l'émission totale du spectre, soit à l'émission totale de la gamme spectrale dans laquelle le pic étudié se localise. Pour les éléments traces, nous avons préféré normaliser l'intensité des pics étudiés à l'émission totale du spectromètre correspondant à la gamme spectrale du pic étudié (e.g., normalisation des intensités de la gamme spectrale du Li I/I à 670 nm à l'intensité totale du VNIR). En effet, les anomalies notamment liées au spectromètre et à une réponse instrumentale spécifique au spectromètre, ne seront ainsi pas transmises au spectre LIBS entier. Par exemple, comme décrit dans la Figure 2-7, l'intensité de Li I 670.96 nm et Li I 670.98 nm est normalisée à l'intensité totale du VNIR.

(3) L'aire mesurée sous le(s) pic(s) sélectionné(s) nécessite de connaître les valeurs de l'intensité spectrale et la largeur à mi-hauteur (FWHM, en anglais *Full Width at Half* Maximum) du/des pic(s) étudié(s). Une fonction Voigt permet d'ajuster ces deux paramètres afin de modéliser au mieux les signaux. Parfois, le pic de l'élément étudié est interféré par des signaux indésirables. Par exemple, le pic de lithium, est interféré par le pic d'éléments majeurs Si II 670.1 nm et Ca 671.85 nm (Figure 2-7). Il est donc important de déconvoluer ces signaux afin d'éviter toute contamination causant une surestimation ou sous estimation d'aire. Un fit 'multi-Voigt' permet de prendre en compte ces signaux indésirables, et la somme des pics modélisés est ajustée à la région spectrale étudiée. Une illustration de ce genre de *'peak fitting'* est présentée dans la Figure 2-7 qui montre dans le cadrant *'Peak Fitting'*, les déconvolutions des pics de Li, Si et Ca (courbes bleues et vertes), et le fit total (courbe rouge) qui se superpose au spectre LIBS mesuré (diamants noirs). L'aire sous le pic de l'élément étudié est donc déduite de la déconvolution. Certains échantillons de la base de données ne contiennent pas ou trop peu d'éléments traces : le signal LIBS de l'élément étudié est plus faible que le bruit de fond. Afin d'éviter que le bruit ne soit

fitté et pris en compte dans le modèle, un seuil est fixé : si l'aire sous le pic étudié est inférieure à trois fois l'écart type du bruit de fond de la gamme spectrale considérée, le spectre est retiré du jeu de données (même seuil utilisé pour le débruitage lors du traitement des spectres LIBS bruts décrit dans la section 2.2) (Cousin, 2012).

(4) Pour chaque échantillon considéré dans le modèle, les aires sont moyennées et leur écart type est calculé et représenté par des barres d'erreur selon l'axe x comme montré dans le cadre *'Courbe de Calibration'* dans la Figure 2-7. Connaissant la composition de ces échantillons, la régression qui fitte au mieux la tendance est retenue, et l'équation de la courbe de calibration résultante permet de calculer la concentration de l'élément étudié à partir de l'aire sous le pic d'émission LIBS sélectionné. Afin d'éviter de calculer des teneurs en éléments traces négatives et donc aberrantes, les régressions choisies passent obligatoirement par l'origine. La précision du modèle est calculée par l'erreur moyenne quadratique entre les concentrations analysées en spectrométrie ou XRF, et les concentrations prédites par le modèle (RMSE, en anglais *Root Mean Square* Error). Plus la RMSE est faible, meilleure sera la précision de la calibration. Elle est calculée par la racine carrée de la somme des carrés des différences d_i entre les concentrations estimées par le modèle et les concentrations de référence, divisée par le nombre d'échantillons n utilisés dans le modèle :

$$RMSE = \left[\sum_{i=1}^{n}(d_i^2)/n\right]^{1/2}$$

Dans certains cas, un ou plusieurs échantillons sont éloignés de la courbe de calibration, réduisant ainsi la précision de la calibration. Plusieurs courbes de calibration peuvent alors être testées afin de choisir le modèle le plus fiable et le plus précis.

(5) Les spectres LIBS de type CCS obtenus sur Mars sont traités de la même manière que les spectres d'émission acquis en laboratoire : pour chaque cible, les spectres d'émission acquis sur un même point sont moyennés, puis normalisés selon la gamme spectrale considérée. De la même manière que les spectres LIBS de laboratoire, les pics d'émission sélectionnés sont fittés, et les teneurs en traces sont finalement déduites de l'équation de calibration.
Les CCCT à bord du rover, contiennent des concentrations en éléments traces parfois suffisamment élevées pour être prédites par les modèles de calibration. Des tests de quantification peuvent alors être réalisés : si, dans la limite de la précision du modèle, les valeurs prédites correspondent bien aux concentrations de référence des CCCT, la calibration peut être considérée comme valable. Ces tests sont réalisés pour la plupart des éléments traces étudiés dans les Chapitres 3 et 4.

Par cette méthode, il est donc possible d'obtenir à l'échelle micrométrique les concentrations de la plupart des éléments traces cités au début de la section 2-3.2, dans la première dizaine de micromètres sous la surface des matériaux analysés par ChemCam (Cousin et al., 2011; Maurice et al., 2012). Finalement, ces quantifications LIBS ainsi que les

mesures APXS ont rendu accessible la distribution des éléments traces le long de la traverse de *Curiosity*, signalant des processus pétrogénétiques majeurs dont la plupart sont décrits dans la section suivante.

2-4 Bilan des résultats MSL basés sur la distribution des éléments traces identifiés par Curiosity

Seuls les instruments disposant d'une mesure multi-élémentaire comme APXS et ChemCam détectent les éléments traces de matériaux martiens.

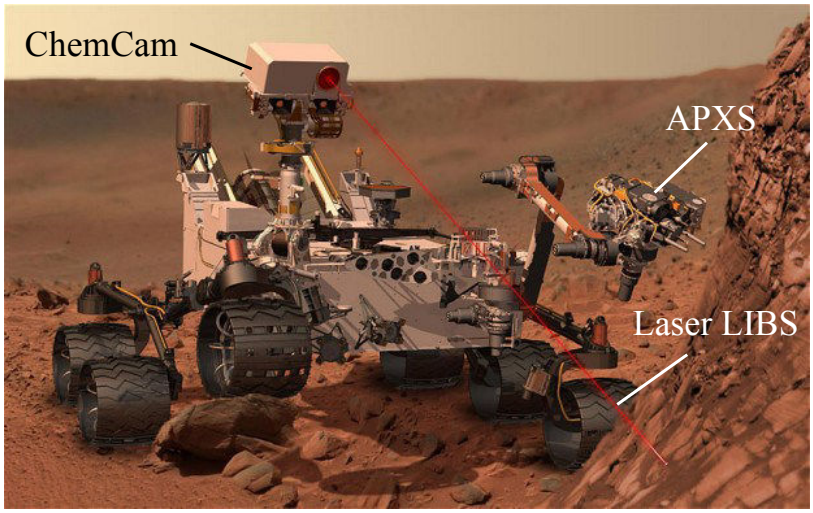


Figure 2-8 Image artistique du robot Curiosity avec l'instrument APXS sur le bras du rover et ChemCam localisé en haut du mat. Le laser LIBS est matérialisé par le trait rouge.

ChemCam, largement décrit dans les sections précédentes, permet l'analyse LIBS à l'échelle minéralogique de la composition en éléments majeurs et traces de tout type de matériaux situés jusqu'à 7 m du rover. Ces mesures sont géologiquement contextualisées par les images RMI.

APXS, situé sur le bras du rover (Figure 2-8), mesure quant à lui, la teneur en éléments majeurs et traces de roches au contact de l'instrument par la combinaison de la XRF et de la PIXE (Campbell, 2012). Selon la masse atomique des éléments présents dans la cible, les rayons X pénètrent une profondeur variable de l'échantillon : les 5 premiers micromètres pour les éléments légers et jusqu'à 50 µm pour les éléments lourds (Campbell, 2012; Gellert et al., 2015; Schmidt et al., 2013). La poussière omniprésente à la surface des roches martiennes affecte donc les mesures. Ce paramètre est pris en compte dans la calibration APXS mais selon les analyses, il est souvent difficile d'estimer précisément la quantité de poussière. Bien qu'une brosse (Rock Abrasion Tool, RAT) ait été inclue au bras du rover afin de la retirer au mieux, les mesures restent affectées par cette fine pellicule de poussière, notamment les mesures d'éléments légers (Lee & Schmidt, 2013).

Tous les éléments du tableau de Mendeleiev ne peuvent pas être analysés, mais chaque instrument apporte des données complémentaires, et ce, à différentes échelles d'analyse.

Chacun a observé des variations en traces le long de la traverse, révélant une grande diversité de processus pétrogénétiques. Les sections suivantes les illustrent par quelques exemples.

2-4.1 Les éléments traces analysés par l'instrument APXS

Dix éléments traces sont mesurables par APXS dans les roches et sols de Gale: Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, Ge, Br, Cl, P, et S. Leurs variations en composition ont mis en évidence divers processus pétrogénétiques ignés et sédimentaires.

Processus magmatiques

Les teneurs anormalement élevées en éléments semi-volatiles et compatibles donnent des indications sur l'activité volcanique et les conditions magmatiques passées. Trois exemples peuvent être présentés :

- De la même manière que les sols du cratère de Gusev, les sols analysés par APXS dans le cratère de Gale contiennent des concentrations en S et Cl élevées et positivement corrélées, suggérant une condensation de gaz volcaniques et d'aérosols sur la poussière et les sables basaltiques (localisation du cratère indiquée dans la Figure B2 (Yen et al., 2013)).
- À l'affleurement *Bathurst Inlet,* la roche à grains fins Bathurst_Inlet présente de fortes teneurs en éléments traces compatibles tels que Cr, Ni et Zn. Ces éléments sont corrélées avec FeO et suggèrent la présence de minéraux ferromagnésiens tels que l'olivine et le pyroxène qui auraient cristallisé à partir d'un magma peu évolué en accord avec Treiman et al. (2016) (Schmidt et al., 2014).
- Dans les roches sédimentaires détritiques à composition basaltique de Kimberley, des teneurs relativement élevées en éléments compatibles tels que Ni et Cr, suggèrent une source mafique issue d'un magmatisme peu évolué enrichi en éléments compatibles (Treiman et al., 2016).

Processus d'altération

Dans les roches sédimentaires, l'accès aux concentrations, parfois anormalement élevées en métaux et semi-volatiles, aide à contraindre les domaines de température du fluide d'altération et les conditions d'altération (e.g., potentiel d'oxydoréduction Eh, pH). Deux exemples particuliers peuvent être cités sur les contraintes en température :

- Dans la région de *Yellowknife Bay*, des sulfates de calcium ont été analysés par APXS et leur rapport Cl/Zn suggère une cristallisation à basse température (Yen et al., 2014).
- À *Kimberley*, des métaux et métalloïdes sont préférentiellement concentrés dans les roches sédimentaires potassiques : les fortes teneurs en Ge et Zn (jusqu'à 250 ppm et 2000 ppm respectivement) mesurées dans ces matériaux détritiques suggèrent de l'hydrothermalisme haute température dans la région source (Berger et al., 2017; Thompson et al., 2016). Ces dépôts riches en Ge et Zn auraient ensuite été altérés, transportés et déposés à *Kimberley*.

Deux exemples reportés ci-après illustrent les conditions d'altération subies par les matériaux de la surface du cratère :

- À *Murray*, un fluide acide aurait lessivé des roches dans lesquelles il ne reste plus que de la silice et du titane (Berger et al., 2016). Pourtant, le phosphate, élément très mobile en solution aqueuse acide, est particulièrement concentré dans ces roches (P_2O_5 = 1 – 2.5 wt. %) : cette observation peut être expliquée par la circulation d'un fluide acide à forte force ionique (Berger et al., 2016).
- Le long de la traverse, des teneurs relativement élevées en Br et Cl par rapport à celles observées dans les météorites martiennes, ont été fréquemment mesurées, notamment dans la fracture riche en Mn, Mg, Ni et Zn de la région de *Kimberley* (cible Stephen, sol 619) (Thompson et al., 2016). Un scénario proposé est la précipitation de minéraux et/ou phases non-cristallines à partir d'une saumure enrichie en ces éléments (Thompson et al., 2016).

Ainsi, les concentrations en éléments traces ont révélé des réservoirs magmatiques peu évolués enrichis en compatibles, et des fluides d'altération de basse voire haute température, relativement acides et parfois extrêmement oxydés. Cette diversité de processus pétrogénétiques est également illustrée par les analyses ChemCam.

2-4.2 Les éléments traces analysés par ChemCam

Depuis le début de la mission, une série d'éléments traces a été identifiée par l'équipe ChemCam avec des limites de détection (en anglais *'Limit Of* Detection', LOD) propres à chaque élément Figure 2-9. Certains d'entre eux sont en cours de quantification : Cr, Cu, Ni, C, P, S, F, et Cl (Beck et al., 2017; Goetz et al., 2017; Meslin et al., 2016; Nachon et al., 2014, 2017a; Ollila et al., 2017; Payré et al., 2016; Wiens et al., 2013). D'autres ont été quantifiés : H, Li, Rb, Sr, Ba, Mn, Zn, et B (Forni et al., 2015; Gasda et al., 2017; Lanza et al., 2014; Ollila et al., 2014; Rapin et al., 2017). Leur intérêt géologique est présenté dans la Table A5 en annexe. Leur concentration anormalement élevée par rapport aux données de référence (concentrations dans la croûte terrestre et martienne, et dans les météorites) a mis en évidence des processus magmatiques et sédimentaires incroyablement diversifiés.

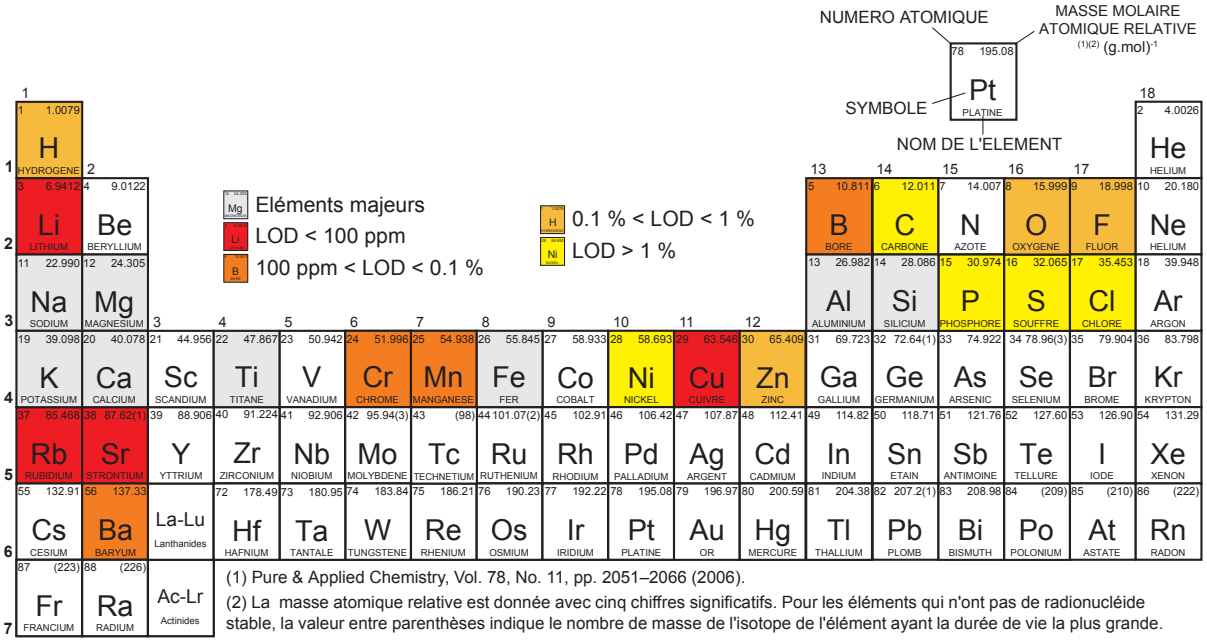


Figure 2-9 Tableau de Mendeleïev illustrant les éléments traces détectables par ChemCam

Processus magmatiques

Dans les roches ignées de Gale, les concentrations anormalement fortes en traces lithophiles permettent de mieux contraindre les processus magmatiques. Les teneurs les plus élevées en Sr, Rb et Ba dans les roches ignées confirment ainsi le caractère évolué des roches alcalines (Cousin et al., 2017). Cela est également appuyé par des teneurs élevées en bore mesurées dans des roches sédimentaires le long de la traverse (Gasda et al., 2017). Ainsi, le strontium est en concentration plus forte dans les roches intrusives quartzo-granodioritiques présentant des plagioclases où les substitutions Sr-Ca sont facilitées. Le barium et le rubidium ont quant à eux, des teneurs plus élevées dans les roches trachytiques à feldspaths potassiques dans lesquelles les substitutions Ba-K et Rb-K ont fréquemment lieu lors du refroidissement du liquide magmatique (Cousin et al., 2017).

La présence de fortes teneurs en F dans des roches sédimentaires à *Yellowknife Bay* suggère la présence de micas et/ou topaze en association avec des feldspaths (Olivier Forni et al., 2015). Ces minéraux potentiellement détritiques proviendraient d'une source ignée : ils sont le témoin d'un liquide magmatique suffisamment différencié pour former des feldspaths (Dolejs & Baker, 2007; Forni et al., 2015). L'existence de fluorites dans plusieurs grains de conglomérats de *Yellowknife Bay* est également supposée, leur cristallisation pouvant résulter d'un processus hydrothermal à des températures avoisinant les 500°C dans un système pegmatique (Forni et al., 2015).

Processus sédimentaires

Dans les roches sédimentaires, les concentrations en éléments traces lithophiles, métaux et semi-volatiles quantifiés par la LIBS de ChemCam mettent en évidence divers processus d'altération qui se sont produits selon des conditions environnementales distinctes. Nous allons donner ci-dessous quelques exemples de résultats, élément par élément.

Durant les 100 premiers sols martiens, le rapport K/Rb mesuré par Ollila et al. (2014) dans les roches, sables, grains et sols varie considérablement (entre 1070 et 100), témoignant de la diversité des matériaux sédimentaires de Gale. La majorité des cibles présentent un rapport K/Rb proche de celui de la croûte continentale terrestre égal à 291 (McDonough et al., 1992; Ollila et al., 2014). On notera quelques grains grossiers à plus faible rapport K/Rb en comparaison à la plupart des roches de Gale (Mangold et al., 2016; Ollila et al., 2014) : leur plus forte teneur en Rb est liée à la prédominance de feldspaths alcalins peu altérés qui a favorisé les substitutions K-Rb.

Des enrichissements en lithium, rubidium, strontium et barium dans des matériaux sédimentaires analysés par ChemCam durant les 100 premiers sols martiens, ont été associés à l'adsorption de ces éléments à la surface de minéraux argileux, indiquant donc des processus d'altération aqueuse probablement basse température (Ollila et al., 2014).

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de fluorine potentiellement contenue dans des micas et des fluoro-apatites disséminées à *Yellowknife Bay* et *Murray*, suggère une origine détritique depuis une source sûrement magmatique (Forni et al., 2017; Forni et al., 2015). Des minéraux secondaires contenant de la fluorine (e.g. fluorites) ont été également observés à Rocknest et Garden City, suggérant soit de l'altération aqueuse basse température à faible rapport eau-roche, soit au contraire une circulation d'un fluide hydrothermal chaud (200°C) (Forni et al., 2015, 2017).

Dans les roches sédimentaires de *Yellowknife Bay* et *Kimberley*, des teneurs en manganèse anormalement élevées ont été mesurées : de fines couches de MnO_2 recouvrent la surface de fractures à *Kimberley* et de matériaux sédimentaires à *Yellowknife Bay* (Lanza et al., 2014, 2016). La précipitation de ces oxydes nécessite une atmosphère martienne bien plus oxydée qu'elle ne l'est actuellement, ce qui témoigne d'une histoire atmosphérique passée (post Hespérien tardif) bien plus complexe qu'un simple modèle d'atmosphère réductrice (Lanza et al., 2016).

À *Murray*, des enrichissements en bore ont été observés dans des veines de bassanite ($CaSO_4 . 0.5 H_2O$) localisées dans des roches contenant des phyllosilicates d'origine lacustre (Gasda et al., 2017). La présence de bore dans ces veines pourrait être liée soit à la redistribution de borates par dissolution d'évaporites à borate – ce qui implique la circulation d'un fluide neutre à alcalin - soit au lessivage de borates dans les phyllosilicates environnants.

Dans les roches argileuses de *Pahrump Hills* et *Murray*, des veines et des figures diagénétiques de sulfates de nickel-zinc-magnésium ont été détectées par ChemCam (Kah et al., 2015; M. Nachon et al., 2017b). Les images MastCam suggèrent que ces figures sédimentaires se sont formées par croissance régulière de cristaux mettant en évidence une altération diagénétique des dépôts argileux (Kah et al., 2015).

Le long de la traverse, la présence d'évaporites telles que les veines de sulfates de calcium observées à *Yellowkife Bay* et *Pahrump Hills* (M. Nachon et al., 2014, 2017b), les veines de phosphates de magnésium $MgPO_4$ analysées au plateau *Naukluft* et aux buttes de *Murray* (Forni et al., 2017), et les halites NaCl détectées à *Yellowknife Bay* et *Murray* par ChemCam et par diffraction à rayon X (XRD) (Bish et al., 2013; Forni et al., 2015; 2017), mettent en évidence l'évaporation de fluides aqueux, révélant le passage d'un climat chaud et humide à froid et sec. Ceci est affiné par l'observation de veines de bassanite ($CaSO_4 . 0.5 H_2O$) tout le long de la traverse (Rapin et al., 2017). En effet, ce minéral n'a pas pu précipiter

directement à partir d'un fluide de circulation du fait de la trop petite fenêtre de temps et de température favorisant sa cristallisation directe (Rapin et al., 2017). Un scénario possible est la circulation d'un fluide à température < 60°C qui précipite du gypse ($CaSO_4 . 2 H_2O$) probablement après hydratation d'anhydrites ($CaSO_4$) (Rapin et al., 2017). Ces sulfates de calcium hydratés auraient été légèrement déshydratés produisant ainsi la bassanite. Ces processus suggèrent ainsi une alternance entre un climat chaud et humide et froid et sec (Rapin et al., 2017).

Ainsi, ChemCam est un instrument clé dans la compréhension des processus pétrogénétiques subis par les matériaux du cratère de Gale : la LIBS rend accessible les concentrations en une série de traces de roches ignées et sédimentaires à l'échelle parfois minéralogique. Pour la première fois observée sur Mars, ces mesures ont révélé l'existence de réservoirs magmatiques primitifs évolués, riches en éléments incompatibles et lithophiles. De plus, les variations de la concentration en traces dans les matériaux sédimentaires témoignent de la diversité des processus d'altération (de basses à hautes températures à pH acides à alcalins) et de la variabilité du paléoclimat martien (température, taux d'humidité et atmosphère plus ou moins oxydante).

2-5 Apport de la (re)quantification LIBS de nouveaux éléments traces

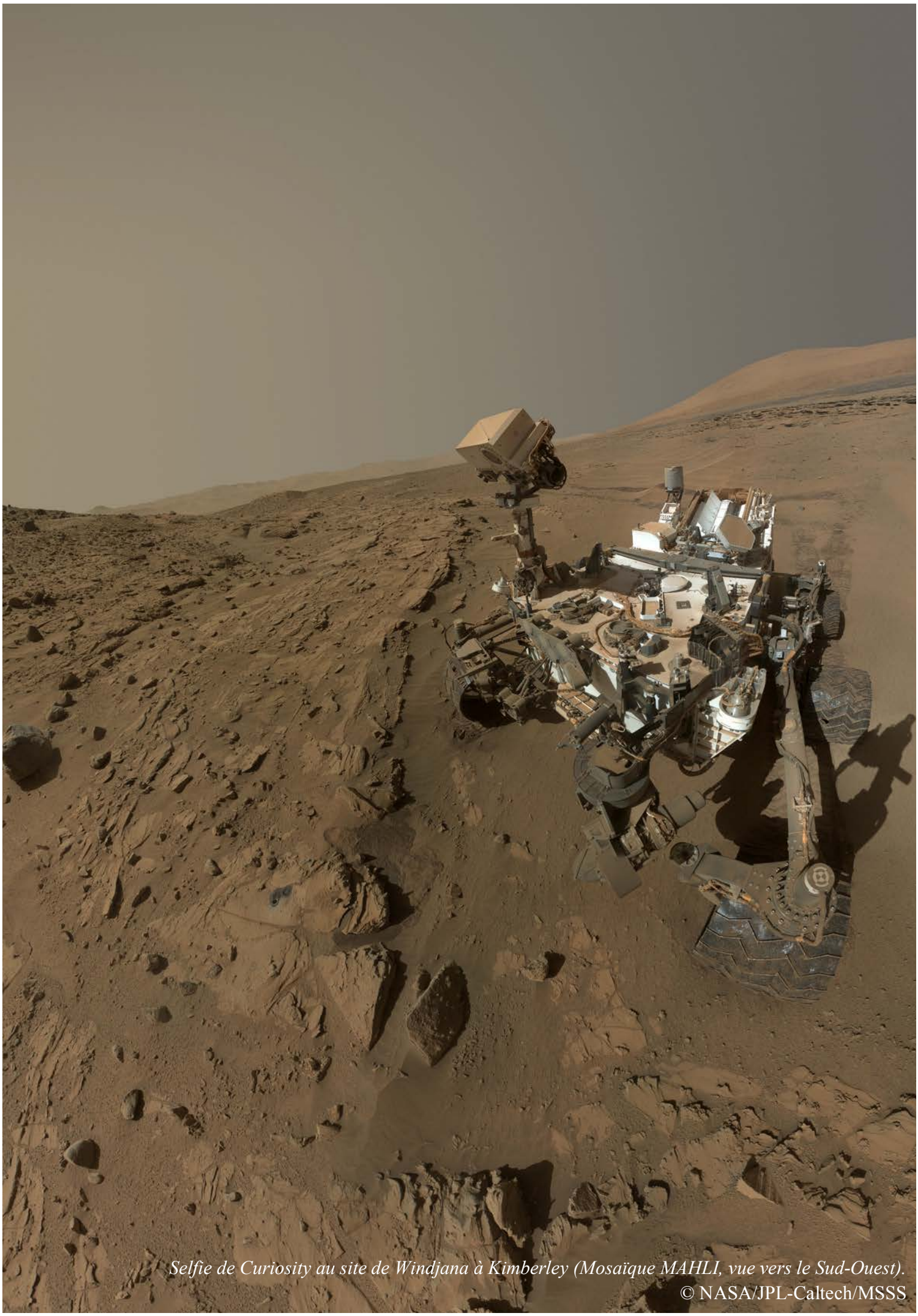
L'ensemble des résultats obtenus par ChemCam et APXS ont démontré l'intérêt essentiel de quantifier les teneurs en éléments traces dans les matériaux du cratère de Gale : leur distribution aide à comprendre la géologie du cratère et par extension, de Mars. Les analyses rapides et à distance permises par la LIBS de ChemCam sont un atout majeur dans la mission MSL : la composition de tout type de matériaux à l'échelle minéralogique est rendue accessible. Afin de comprendre les processus magmatiques et /ou sédimentaires à l'origine de la répartition des éléments traces dans le cratère, tout le long de ce manuscrit, nous nous sommes attardés sur l'identification de phases minérales potentiellement hôtes des éléments traces étudiés. En effet, de par ses 30 à 150 analyses par point, l'instrument LIBS ablate au fur et à mesure le matériau : il rend compte des variations compositionnelles avec la profondeur de mesure.

Afin d'avoir une vision globale des processus pétrogénétiques s'étant produits dans le cratère de Gale et aux alentours, les éléments traces alcalins et alcalino-terreux Li, Rb, Sr et Ba vont être finement quantifiés à partir de la nouvelle base de données du LANL décrite dans la section 2-3.2, qui recouvre maintenant une large gamme de compositions. La distribution de ces éléments analysés par ChemCam dans les matériaux du cratère de Gale durant les 1000 premiers sols martiens va nous permettre d'identifier divers processus géologiques et de répondre à différentes questions : ***les concentrations en éléments traces alcalins dans les roches ignées felsiques de Gale confirment-elles l'existence d'un magmatisme évolué primitif ? Quelles conditions d'altération sont mises en évidence par la distribution de ces éléments traces ?*** Le Chapitre 3 va s'intéresser tout particulièrement à cette étude.

Les concentrations mesurées par APXS en cuivre, germanium et zinc suggèrent des processus d'altération à haute température au niveau de la région source des roches sédimentaires de *Kimberley* (Berger et al., 2017; Thompson et al., 2016). Cependant, la nature de ces mécanismes reste un mystère du fait de l'absence de données minéralogiques. ChemCam devient alors essentiel. La quantification LIBS du cuivre dans l'ensemble des cibles analysées par ChemCam dans la région de *Kimberley* permettrait d'identifier les potentielles phases hôtes de cet élément, et de déduire le type d'altération haute (ou basse) température à l'origine des enrichissements en métaux et métalloïdes. Le Chapitre 4 va se concentrer sur cette étude : ***La distribution de cuivre confirme-t-elle l'existence de processus hydrothermaux au niveau de la région source des roches sédimentaires de Kimberley ? Quelle est l'origine des enrichissements en métaux et métalloïdes ?***

De récents travaux ont révélé que les roches ignées felsiques analysées dans le cratère de Gale par ChemCam sont les vestiges d'un magmatisme noachien remarquablement évolué par rapport à ce qui était pensé jusqu'à présent. Sautter et al. (2015) parle même de témoins d'une croûte primitive de type 'continentale'. Bien que des clastes ignés évolués d'âge noachien soient présents dans la brèche martienne NWA 7533 et ses paires, la découverte de ces seuls matériaux ne justifie pas l'existence d'une croûte précoce évoluée, ils pourraient être simplement liés à une anomalie géologique locale. Afin d'étudier la question, dans un premier temps, la distribution des teneurs en éléments incompatibles lithophiles incluant le thorium, va être étudiée à l'échelle orbitale grâce aux données GRS : ***des terrains enrichis en éléments incompatibles seraient-ils les témoins d'une croûte primitive évoluée ?*** Dans un second temps, les concentrations en traces alcalins Rb, Sr et Ba vont être finement comparées à celles mesurées dans les clastes ignés de la brèche noachienne NWA 7533 et de ses paires : ***existe-t-il plusieurs réservoirs magmatiques primitifs ?*** Le Chapitre 5 va étudier en détails ces interrogations.

Commençons tout d'abord par la quantification et la distribution des éléments traces alcalins et alcalino-terreux analysés par ChemCam dans les matériaux des 1000 premiers sols martiens.



Selfie de Curiosity au site de Windjana à Kimberley (Mosaïque MAHLI, vue vers le Sud-Ouest).

© NASA/JPL-Caltech/MSSS

Chapitre 3 Les éléments traces alcalines détectés à Gale : mise en place de courbes de calibration et implications géologiques

Les éléments traces alcalins sont de première importance en géochimie : les variations de concentration en Li, Rb, Sr et Ba, éléments lithophiles plus ou moins incompatibles et mobiles, peuvent signaler des conditions magmatiques et d'altération que la composition en éléments majeurs seule ne pourrait identifier. Ce Chapitre s'intéresse donc à l'étude de leur distribution dans les matériaux du cratère de Gale analysés lors des 1000 premiers sols martiens.

Avant de se lancer dans quelconques interprétations géologiques qui discutent l'origine des variations compositionnelles en ces éléments traces alcalines, attardons-nous sur la quantification de ces éléments. Depuis les études de Fabre et al. (2014) et d'Ollila et al. (2014), l'équipe ChemCam vérifie systématiquement la présence de ces éléments dans les matériaux analysés par ChemCam. Facilement détectés dans les spectres LIBS, Ollila et al. (2014) avaient développé des modèles de calibration en utilisant l'ancienne base de données du LANL, rendant accessible leur composition. Si, de la même manière que les éléments majeurs, certaines teneurs en éléments traces étaient peu fiables du fait d'une gamme de compositions des échantillons de laboratoire trop restreinte- les quantifications en Li et Ba étaient parfois négatives -, seules les abondances en éléments traces des cibles ChemCam des 100 premiers sols martiens étaient toutefois accessibles. Neuf cent sols plus tard, il était urgent de mettre à jour les modèles : la nouvelle base de données cohérente avec les concentrations mesurées dans le cratère de Gale, peut être utilisée pour la quantification de ces traces alcalines dans l'ensemble des matériaux analysés le long de la traverse.

D'un point de vue géologie, les variations compositionnelles de Li, Rb, Sr et Ba dans les matériaux des 100 premiers sols martiens, avaient fourni des indications importantes concernant les processus magmatiques et sédimentaires subis par les roches du cratère (Ann M. Ollila et al., 2014) : ces observations ont signalé un magma potentiellement différencié à l'origine des roches ignées felsiques découvertes dans le cratère –hypothèse en partie approuvée plus tard par Sautter et al. (2014) et Cousin et al. (2017)-, et des processus d'altération aqueuse basse température confirmée par les études de McLennan et al. (2014) sur les roches sédimentaires de Yellowknife Bay. Puisqu'une grande diversité de matériaux ignés et sédimentaires a été analysée depuis les trois premiers mois de la mission, les concentrations en Li, Rb, Sr et Ba analysées depuis les 100 premiers sols risquent d'apporter de nouvelles perspectives quant à la géologie du cratère de Gale. Cette étude est abordée dans ce Chapitre par un article tout d'abord présenté ci-dessous.

Quantification LIBS des éléments traces alcalines

Dans les expériementations LIBS terrestres, les concentrations en Li, Rb, Sr et Ba sont majoritairement quantifiées à partir de modèles univariés (ex. (Eppler et al., 1996; Martin et al., 2012; Sweetapple & Tassios, 2015)). Dans le cadre de la mission MSL, Fabre et al. (2014) et Ollila et al. (2014) ont également utilisé la méthode univariée pour calculer les concentrations en traces alcalines dans les matériaux analysés par ChemCam. Afin d'optimiser les précisions et utiliser le meilleur modèle, Ollila et al. (2014) ont comparé cette méthode avec le modèle multivarié PLS réduit autour des longueurs d'ondes étudiées. Par exemple, dans le cas du lithium, ils ont développé un modèle univarié à partir des aires sous le doublet Li I/I 670.96 et 670.98 nm, et un modèle PLS appelé P3 réduit autour de ce même doublet et du pic Li I 813 nm. Dans les deux cas, les abondances obtenues sont similaires : ils ont utilisé à la fois les teneurs issues des calibrations univariées et celles des modèles P3.

Utiliser la méthode univariée appliquée sur la nouvelle base de données du LANL paraît donc raisonnable et en accord avec les précédentes études à applications terrestres et martiennes.

À partir cette nouvelle base de données, plusieurs tests de *'peak fitting'* et de courbes de calibration détaillés dans l'article, ont été réalisés afin d'obtenir les modèles les plus précis et cohérents. La Table 3-1 ci-dessous et la Table A6 résument les paramètres des modèles univariés utilisés dans cette étude pour quantifier les teneurs en Li, Rb, Sr et Ba, ainsi que la précision (en anglais *'Root-Mean-Square Error',* RMSE) et la limite de détection (en anglais *'Limit of Detection',* LOD) de chacun des éléments.

Table 3-1 Table résumant les paramètres initiaux des modèles de calibration du Li, Rb, Sr et Ba, ainsi que la précision et la limite de détection (LOD) des modèles en ppm.

	Spectres Utilisés	Paramètres de *'Peak Fitting'*					Équation de Calibration	Précision (ppm)	LOD[2] (ppm)
		Raies (nm)	Fonction	Ligne de base	Gamme (nm)	Déconvolution (nm)			
Li	*'CCS'*[1]	670.97	Voigt	Parabole	669.9 - 674.0	Si: 670.12 Ca: 671.85	$y = 4.10^6x^2 + 3.10^4 x$	5	3
Rb		780.24			779.3 - 781.0	Aucune	$y = 3.10^7x^2 + 3.10^5 x$	34	15
Sr		421.67			421.4 - 422.3	Ca: 422.055	$y=8.10^9x^2+2.10^6 x$	150	40
Ba		455.55			454.4 - 456.2	Ti: 454.6, 455.09, 455.68 Ti/Si: 455.35	$y = 4.10^9 x^2 + 2.10^6x$	334	50

[1] *'Clean Calibrated Spectra'* : seuls les spectres LIBS traités selon la routine présentée dans la section 2-2 du Chapitre 2 sont utilisés. [2] La limite de détection (LOD) est calculée à partir de l'intervalle de confiance à 95% selon la méthode appelée LOD3 de (Lasue et al., 2012).

Grâce à ces nouveaux modèles, les concentrations en Li, Rb, Sr et Ba des matériaux analysés par ChemCam le long de la traverse sont calculées. Les mesures prédites par les modèles univariés et PLS réduits autour des longueurs d'ondes étudiées d'Ollila et al. (2014), ont été recalculées par nos modèles et concordent bien, à la différence près que nous ne prédisons plus de teneurs négatives puisque nos courbes de calibration passent par l'origine.

Implications géologiques des variations compositionnelles des traces alcalines

Pour cette étude, nous nous sommes focalisés sur les 1000 premiers sols martiens. Le long de la traverse, des teneurs anormalement élevées en Li, Rb, Sr et Ba ont été observées dans des roches ignées et matériaux sédimentaires. Ces concentrations sont supérieures à celles de la croûte martienne calculée par (S. Ross Taylor & McLennan, 2008) et à la moyenne déduite des données ChemCam : Li > 38 ppm, Sr > 280 ppm, Rb > 207 ppm, et Ba > 459 ppm.

Une partie de l'étude a consisté à se focaliser sur ces matériaux à fortes concentrations en traces et à en comprendre leur origine. Une première étape a été d'identifier les phases hôtes de ces traces, à l'aide des images haute résolution RMI de ChemCam et des variations spectrales tir à tir pour un même point d'analyse LIBS. Trente à cent cinquante tirs laser sont réalisés pour chaque point sur une cible : chaque tir ablate de la matière, ce qui permet d'obtenir à terme un profil spectral fonction de la profondeur d'analyse. La composition des éléments étudiés selon la profondeur peut donc être étudiée (exemple dans la Figure 3-1A) : les corrélations des intensités spectrales entre éléments traces et éléments majeurs peuvent ainsi rendre compte de la composition chimique des phases hôtes des éléments traces. Par exemple, d'après la Figure 3-1B, l'intensité des signaux LIBS du manganèse et du fer est négativement corrélée dans les premieres centaines de nanomètres sous la surface indiquant une phase riche en manganèse relativement plus pauvre en fer, puis positivement corrélée suggérant une phase porteuse de fer et manganèse. De plus, comme la LIBS analyse des matériaux à l'échelle micrométrique (entre 350 µm et 550 µm), la composition spécifique d'un minéral de taille supérieure au diamètre du faisceau laser peut être mesurée : les analyses LIBS tirs à tirs peuvent donc identifier les phases minéralogiques hôtes des éléments traces.

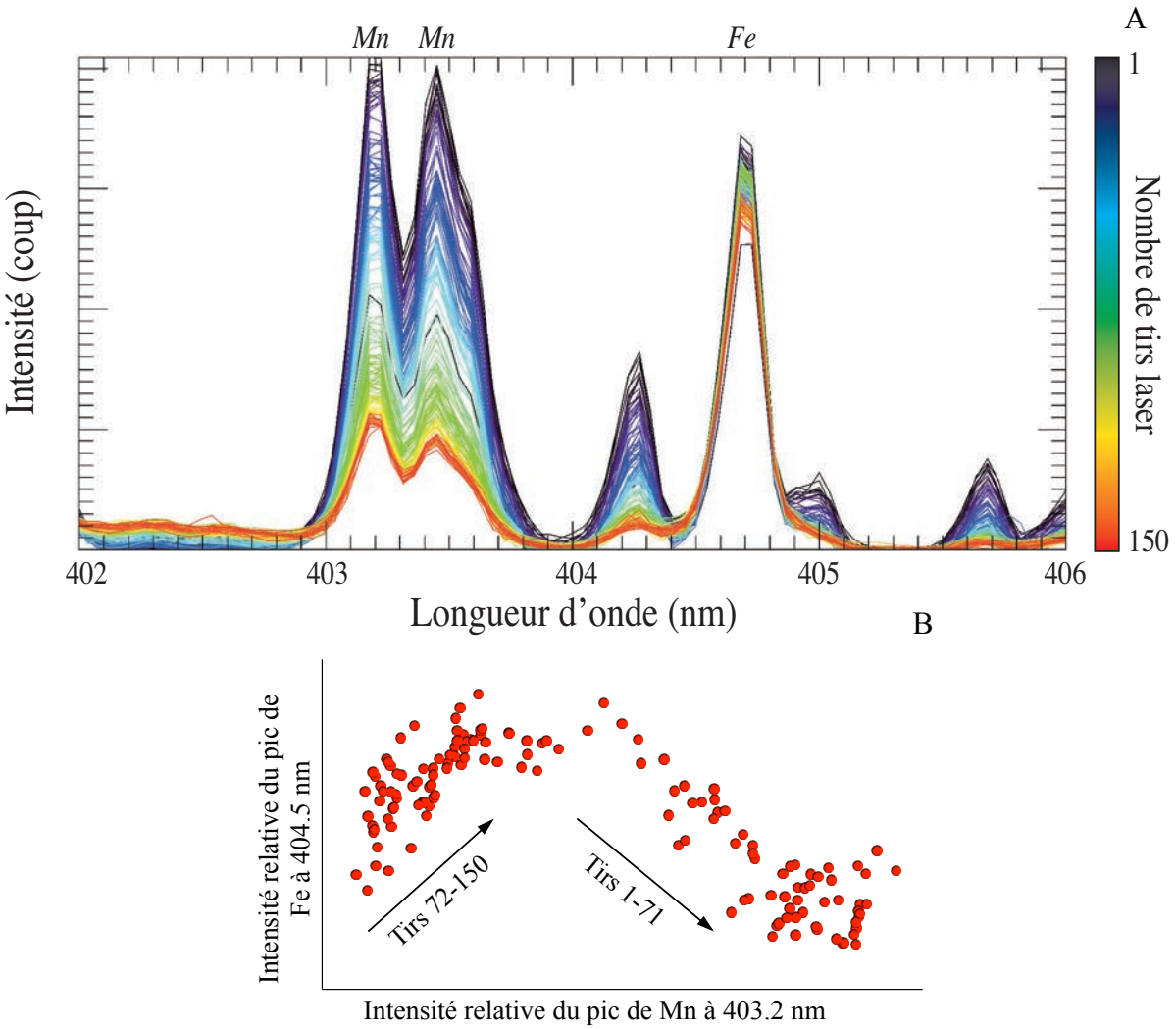


Figure 3-1 (A) Exemple de profil spectral LIBS en profondeur, zoomé autour de la région spectrale des pics d'émission de manganèse, obtenu sur le point 1 de la cible Stephen_DP (sol 619). La diminution du signal spectral des pics de manganèse avec la profondeur d'analyse, signale une diminution de la concentration en manganèse. (B) Intensité du pic LIBS de fer à 404.5 nm (variant de $9{,}0.10^{-4}$ à $1{,}1.10^{-3}$) en fonction de celle du pic LIBS de manganèse à 403.2 nm (variant de $3{,}7.10^{-4}$ à $1{,}2.10^{-3}$).

Ainsi, cette étude a révélé que la plupart des roches ignées évoluées type trachytes et quartz-diorites/granodiorites, contiennent des concentrations élevées en rubidium et barium par rapport à la moyenne observée le long de la traverse et à la moyenne crustale ($Rb_{crustal}$ = 12.5 ppm et $Ba_{crustal}$ = 55 ppm (S. Ross Taylor & McLennan, 2008)). D'après les images RMI et les compositions chimiques mesurées, les feldspaths alcalins semblent être les principales sources de Rb et Ba. Cela s'explique par leur capacité à se substituter facilement au potassium, comme expliqué dans le Chapitre 1. Or, Rb et Ba sont des éléments incompatibles s'accumulant dans des magmas évolués (Deer et al., 2013) : leurs fortes teneurs soulignent, soit un fort degré de différentiation magmatique, soit une faible fusion partielle du manteau martien en accord avec l'étude de (Sautter et al., 2016).

L'étude des matériaux sédimentaires tels que les grès et sables grossiers potassiques (en anglais pebble) localisés principalement à *Kimberley*, montre la présence de grains à fortes teneurs en Li, Rb, Sr et Ba par rapport à la moyenne crustale (S. Ross Taylor & McLennan, 2008). Des minéraux potassiques tels que les feldspaths alcalins et les micas, sont les potentielles phases porteuses de ces traces. De plus, certaines des concentrations anormalement élevées en Sr observées dans des grés potassiques de *Kimberley* seraient liées à l'association du strontium avec des minéraux argileux type illite sur lesquels le strontium s'adsorbe facilement (Bilgin et al., 2001; Bowen et al., 1982).

Ces minéraux et grains potassiques de *Kimberley* seraient détritiques ayant pour origine des roches ignées potassiques similaires à celles décrites par Cousin et al. (2017) et Sautter et al. (2015) (Le Deit et al., 2016b; Treiman et al., 2016). Ils auraient été ensuite transportés par le système fluvial *Peace Vallis* jusqu'à *Kimberley* (Le Deit et al., 2016). Les éléments traces étudiés ici seraient donc potentiellement issus de la même source. Un autre scénario serait que ces éléments aient été lessivés par un fluide acide depuis des roches sources différentes. Dans les deux cas, la circulation de fluides basse température suffit à expliquer leur transport jusqu'à *Kimberley*. Il est important de noter que malgré l'altération des roches ignées potassiques, les feldspaths détritiques de *Kimberley* sont intacts et certains ont hérité des fortes teneurs en Li, Rb, Sr et Ba sûrement issues du liquide magmatique source (Le Deit et al., 2016b; Treiman et al., 2016). Leur signature originelle crustale est donc préservée : les processus d'altération ayant affecté les roches ignées sources auraient donc été limités, se produisant probablement selon un faible rapport eau/roche. L'article Payré et al. (2017) reporté ci-après détaille largement ces observations et interprétations.

Dans une autre partie de l'étude, les teneurs en Li, Rb, Sr et Ba mesurées par ChemCam durant les 1000 premiers sols martiens ont été comparées avec celles des météorites martiennes et plus précisément avec celles de la brèche polymicte noachienne récemment découverte, NWA 7533 et ses paires (Agee et al., 2013; Humayun et al., 2013; Wittmann et al., 2015). En effet, cette dernière est une des seules météorites martiennes datée approximativement de la même époque que les roches ignées présentes dans les bordures du cratère de Gale – elles-même à l'origine des clastes et roches sédimentaires découverts le long de la traverse de *Curiosity* (Cousin et al., 2017; Nyquist et al., 2016; Sautter et al., 2016). De plus, tout comme les matériaux du cratère de Gale qui peuvent être divisés en deux groupes (un groupe à SiO_2 > 52 wt. % enrichi en alcalins et Al_2O_3, et un groupe à SiO_2 < 52 wt. % enrichi en MgO et FeO), la composition de la brèche martienne est bimodale : elle est formée de clastes felsiques monzonitiques et de clastes mafiques basaltiques et noritiques.

La confrontation compositionnelle des clastes bréchiques et des matériaux de Gale a révélé une distribution en éléments majeurs et traces remarquablement comparable. Seules les teneurs en K_2O, Rb et Ba divergent. Ces différences de composition proviennent notamment de la nature distincte entre ces deux types de matériaux : nous avons comparé les abondances élémentaires de clastes ignées de la brèche avec celles de matériaux ignés et sédimentaires du cratère. En effet, si la composition des matériaux ignés est uniquement liée à des processus magmatiques, la composition des roches sédimentaires est elle, affectée par des processus secondaires dépendant à la fois des roches sources et des conditions environnementales. Malgré ces différences, les éléments tels que le rubidium, strontium, et barium sont plutôt

'concentrés' dans les matériaux à composant felsique et alcalin, soulignant leur grande affinité pour le potassium. Comme dans les roches sédimentaires du cratère de Gale, la plupart des grains à fortes concentrations en traces alcalines sont détritiques provenant probablement d'un magma potassique évolué d'âge noachien similaire au liquide magmatique source des roches ignées siliceuses (Le Deit et al., 2016b; Treiman et al., 2016), Li, Rb, Sr et Ba pourraient être issus de ce même magma (Treiman et al., 2016) : cela suggère encore une fois l'existence d'une croûte primitive martienne évoluée riche en éléments lithophiles incompatibles. L'article débutant dès la page suivante détaille plus largement notre raisonnement.

Ainsi, la découverte de la brèche martienne noachienne et de roches ignées évoluées siliceuses présentées en détails par (Agnes Cousin et al., 2017a), indique un magmatisme primitif martien complexe, qui pourrait être à l'origine d'une croûte noachienne de type 'continentale'. Les études sur la brèche ont également mis en évidence des minéraux tardifs qui seraient d'origine hydrothermales tels que les pyrites (Hewins et al., 2017). Or, il est bien connu que sur Terre, la croûte continentale andésitique est parfois associée à des gisements métallifères issus de l'interraction croûte-manteau-hydrosphère, tels que des dépôts porphyriques (e.g., (Sillitoe, 2010)). Jusqu'à présent, l'absence d'indications de tels échanges dans une croûte martienne pensée strictement basaltique rendait inenvisageable la présence de gisements crustaux comparables à ceux présents dans la croûte continentale terrestre (Burns & Fisher, 1990). Ces découvertes récentes remettent au goût du jour ces questions portant sur l'existence de telles ressources métallifères martiennes. Le prochain chapitre investigue cette problématique.

Alkali Trace Elements in Gale Crater, Mars with ChemCam: Calibration Update and Geological Implications

V. Payré[1], C. Fabre[1], A. Cousin[2], V. Sautter[3], R. C. Wiens[4], O. Forni[2], O. Gasnault[2], N. Mangold[5], P. -Y. Meslin[2], J. Lasue[2], A. Ollila[4], W. Rapin[2], S. Maurice[2], M. Nachon[6], L. Le Deit[5], N. Lanza[4] and S. Clegg[4]

[1]GeoRessources, Université de Lorraine, Nancy, France

[2]Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, Université Paul Sabatier-OMP/CNRS, Toulouse, France

[3]LMCM, Muséum d'Histoire Naturelle, Paris, France

[4]Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA

[5]Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, LPG-Nantes, Nantes, France

[6]Earth and Planetary Sciences, University of California Davis, Davis, California, USA

Corresponding author: Valérie Payré (valerie.payre@univ-lorraine.fr)

Key Points:

- Revised Li, Sr, Rb and Ba abundances have been obtained with updated univariate calibrations
- The trace element abundances of alkaline and magnesian rocks are similar to the composition of monzonitic and basaltic clasts in NWA7533
- Alkali trace element enrichments are associated with K-bearing minerals such as alkali feldspars, K-phyllosilicates, and probably micas

Abstract

The ChemCam instrument onboard Curiosity can detect minor and trace elements such as lithium, strontium, rubidium, and barium. Their abundances can provide some insights about Mars' magmatic history and sedimentary processes. We focus on developing new quantitative models for these elements by using a new laboratory database (more than 400 samples) that displays diverse compositions that are more relevant for Gale crater than the previous ChemCam database. These models are based on univariate calibration curves. For each element, the best model is selected depending on the results obtained by using the ChemCam calibration targets onboard Curiosity. New quantifications of Li, Sr, Rb, and Ba in Gale samples have been obtained for the first 1000 Martian days (sols). Comparing these data in alkaline and magnesian rocks with the felsic and mafic clasts from the Martian meteorite NWA7533 –from approximately the same geologic period-, we observe a similar behavior: Sr, Rb, and Ba are more concentrated in soluble- and incompatible-element-rich mineral phases (Si, Al and alkali-rich). Correlations between these trace elements and potassium in materials analyzed by ChemCam reveal a strong affinity with K-bearing phases such as feldspars, K-phyllosilicates and potentially micas in igneous and sedimentary rocks. However, lithium is found in comparable abundances in alkali-rich and magnesium-rich Gale rocks. This very soluble element can be associated with both alkali and Mg-Fe phases such as pyroxene and feldspar. These observations of Li, Sr, Rb, and Ba mineralogical associations highlight their substitution with potassium and their incompatibility in magmatic melts.

3-1 Introduction

3-1.1 Mars Science Laboratory (MSL) overview and ChemCam results

The Curiosity rover that landed in Gale crater in August 2012, is equipped with a variety of instruments to investigate the surface of Mars. The main goal of the Mars Science Laboratory mission (MSL) is to study the geology and the atmosphere in Gale crater to look for habitable environments. The landing site, called Bradbury Landing, is located at the distal end of alluvial fans at the outlet of a fluvial channel named Peace Vallis [*Palucis et al.,* 2014; *Grotzinger et al.,* 2015]. After landing, Curiosity travelled toward Yellowknife Bay, an area characterized by fine-grained sedimentary rocks (~ sols 55-325). The first igneous rocks enriched in alkali elements relative to the average Martian crust were found as floats on Bradbury Rise near the uppermost part of the Yellowknife Bay formation [*Stolper et al.*, 2013; *Sautter et al.,* 2015]. Then, Curiosity explored waypoints named Cooperstown and Kimberley from sol 550 to 636, where K-rich sedimentary rocks were also encountered [*Le Deit et al.,* 2016]. From the landing site, the rover drove ~9 km before reaching the Pahrump Hills outcrop (sols 750-940), which was the first encounter with material belonging to the base of Mount Sharp, formally known as Aeolus Mons.

Two emission spectroscopy instruments on the rover analyze the chemical composition of rocks and soils: the Chemistry Camera (ChemCam) and the Alpha-Particle X-Ray Spectrometer (APXS) [*Campbell,* 2012]. Major, minor, and trace elements are quantified by both instruments. ChemCam consists of two subsystems: a Laser-Induced Breakdown Spectrometer (LIBS) able to detect and analyze major and minor element compositions

[*Wiens et al.,* 2012; *Maurice et al.,* 2012, 2016], and a high-resolution Remote Micro-Imager (RMI) with a resolution of 40 µrad and a field of view of 20 mrad. This RMI gives context imaging to the chemical analyses performed by LIBS [*Le Mouelic et al.,* 2015]. By acquiring light-induced emission, the LIBS is able to analyze elemental compositions of rocks and soils at distances from 1.5 to 7 meters [*Wiens et al.,* 2012; *Maurice et al.,* 2016]. Thirty laser shots are usually performed to investigate a given point. Each target is analyzed by 5 to 25 observation points. In addition to the major elements, many minor and trace element detections were reported such as Li, Sr, Ba, and Rb [*Ollila et al.,* 2014; *Fabre et al.,* 2014]. As ChemCam is the first LIBS instrument developed and used on another planet, a careful calibration technique is needed [*Wiens et al.,* 2013; *Clegg et al.,* 2017].

In this paper, we broaden the calibration and the investigation of trace elements for Li, Rb, Sr, and Ba first studied by *Ollila et al.* [2014]. Indeed, for calibrations, this earlier study used a laboratory database containing 66 standards that did not adequately cover the compositional ranges that have been encountered in Gale crater. As a result, *Clegg et al.* [2017] expanded and updated this database to ~400 diversified standards with a larger range of concentrations, which was used to better quantify the major elements. Here univariate calibration models are used on these new data to better constrain the quantification of Li, Rb, Sr, and Ba compositions obtained during the first 1000 sols (Martian solar days). We discuss possible igneous and/or alteration processes that could explain elevated trace element contents in comparison with most of Gale crater materials. Finally, we broaden the discussion by comparing the distribution of Li, Sr, Rb and Ba concentrations in Gale crater with their compositions in Martian meteorites, including the breccia NWA 7533.

3-1.2 Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

ChemCam uses a pulsed laser to ablate nanogram to microgram quantities of geological samples at distances varying from 1.56 to 7 m, and then collects the light emitted by the de-excitation of ions, atoms and molecular species constituting the plasma generated by the laser ablation of the target. These emissions occur at characteristic wavelengths which ChemCam records from the ultraviolet to the visible and near infrared [*Maurice et al.,* 2012; *Wiens et al.,* 2012]. The laser system generating the beam produces a focused spot on targets with a diameter between 350 and 550 µm [*Maurice et al.,* 2012]. This enables us to analyze nearly pure minerals when they are larger than the spot size. This aspect is described in section 3-4. The light is received by a 110 mm diameter telescope on the mast of the rover. It is focused into an optical fiber which transports the signal to a demultiplexer and three spectrometers covering 240–850 nm [*Wiens et al.,* 2012], located in the body of the rover. The emitted photon energies are analyzed by spectrometry to determine the elemental composition of the target (for reviews of LIBS in general, see *Cremers and Radziemski,* 2006; and *Miziolek et al.,* 2006; and references therein). Each ChemCam target is observed by using a raster pattern (the most used are 1 × 5, 1 × 10 and 3 × 3) to obtain a better sampling of the bulk rock and to observe the compositional variability of a target. ChemCam is sensitive to many chemical elements and is used to detect or quantify the concentrations of all major elements (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na and K [*Wiens et al.,* 2013; *Clegg et al.,* 2017]) and a large set of minor and trace elements such as H [*Schröder et al.,* 2015; *Rapin et al.,* 2016]; C

[*Beck et al.,* 2016]; P, S, and Ni [*Forni et al.,* 2015; *Nachon et al.,* 2014, 2016; *Meslin et al.,* 2016]; Cl [*Meslin et al.,* 2016]; Li, Sr, Ba, and Rb [*Ollila et al.,* 2014; *Fabre et al.,* 2014]; Mn [*Lanza et al.,* 2015, 2016]; F [*Forni et al.,* 2015, 2016; *Meslin et al.,* 2016]; Zn [*Lasue et al.,* 2016]; Cu [*Payré et al.,* 2016]; and N and Cr. Most of these elements are also discussed in *Wiens et al.* [2015] and *Maurice et al.* [2016]. For most elements there are many LIBS emission lines. Considering an optically thin plasma, the emission line (peak) intensity is often a linear function of the element concentration. Yet, self-absorption can occur in particular cases like in a thick plasma with high density or depending on the nature of the matrix analyzed: outer layers of plasma absorb photons emitted by the central portion of the plasma. In such cases, the curves of the peak intensity versus the element concentration exhibit saturation [*Ollila et al.,* 2014]. The RMI provides geological context images and documents the accurate location of each LIBS pit. This is the highest-resolution remote imager on Curiosity, identifying 0.4 mm features from a 10 m distance [*Maurice et al.,* 2016; *Le Mouélic et al.,* 2015].

Ollila et al. [2014] and *Fabre et al.* [2014] have already used different analysis techniques (univariate and multivariate partial least squares models) on ChemCam LIBS spectra to quantify data from Li, Sr, Rb and Ba. These trace element calibration curves, down to several ppm, were used as a rapid tool to identify anomalous materials along the traverse. In this study, we update the Li, Sr, Rb and Ba calibrations performed by *Ollila et al.* [2014] using a new laboratory database containing a wider diversity of geological samples, with ranges of concentrations that better represent the chemical diversity at Gale crater on Mars [*Clegg et al.,* 2017].

3-1.3 Terrestrial geological occurrences of Li, Sr, Rb and Ba

Lithium, strontium, rubidium and barium concentrations are helpful to understand the geological processes that have acted on the materials under study. In igneous materials, Li occurs predominantly in silicate minerals and is widely present as an accessory element in K-feldspars, micas and lepidolites, where it can substitute for Na, K, and Mg. During magmatic processes Li^{2+} can replace Fe^{2+} and Mg^{2+} in pyroxenes [*Ure and Berrow,* 1982]. Strontium may substitute for Ca and K in minerals in midstage melt differentiation. As a result, elevated Sr abundances are mostly found in intermediate rocks rather than in evolved igneous rocks. Strontium is mainly associated with K-feldspars, plagioclases and fluorapatites where it can substitute for calcium [*Elliott,* 1994; *Deer et al.,* 2001]. Rubidium is an incompatible element that has a similar ionic radius to potassium. As a result, it is mostly associated with potassic magmatic phases found in late stage of differentiation: micas and K-feldspar [*Deer et al.,* 2001]. As the Ba^{2+} ion has a size close to K^{+} radius (as well as Rb), it is able to substitute for K within felsic minerals like alkali feldspars and micas [*Deer et al.,* 2001]. This element is also a major component of Ba-hydroxylapatite. Note that apatite is a ubiquitous accessory mineral found within both mafic and felsic igneous rocks.

In sedimentary rocks, Li can be liberated especially at low pH levels by the weathering of secondary clay minerals [*Lyons and Welch,* 1997]. However, lithium-fluoride and lithium-phosphate compounds easily form, and due to their low solubility, Li becomes relatively

immobile [*Stubblefield and Bach*, 1972]. In addition, lithium can be significantly adsorbed by clays such as illite. Li also occurs in mica alteration products and Mg-amorphous materials where it can substitute for Mg and Al. Strontium is strongly mobilized during weathering, especially in oxidizing acid environments, and is incorporated in clay minerals. Moreover, Sr^{2+} can replace Ca^{2+} in feldspars, carbonate minerals and in sulfate and phosphate minerals (Ca-sulfate and Ca-phosphate). Additionally, Sr^{2+} can substitute for Ba^{2+} in sulfate minerals such as barite ($BaSO_4$) [*Simmons,* 1999b]. Yet, elevated amounts of strontium are mainly related to feldspar within alkaline rocks. Rubidium is mainly present in arkosic and feldspathic sandstones. In addition, during weathering, Rb is easily sorbed at high pH on potassic clay minerals like illite [*Heier and Billings,* 1970]. As a result, rubidium is mainly associated with potassic phases within alkali-rich rocks. Finally, similarly to rubidium, barium is mostly hosted within potassic minerals like K-feldspars and clay minerals, even though Ba shows a stronger affinity with feldspars rather than phyllosilicates [*Wedepohl,* 1978]. Moreover, barium abundances are depleted in sandstones and elevated amounts mainly indicate potassic materials [*Deer et al.,* 2001]. During weathering, barium is easily sorbed by clay minerals and Fe- Mn- oxides [*Kabata-Pendias,* 2001].

These lithophile elements are in relatively high concentrations in alkaline igneous and sedimentary rocks, as well as in clay minerals. Many of these minerals and rocks were found by Curiosity at Gale crater on Mars. *Sautter et al.* [2015] and *Cousin et al.* [2017] described the observation of numerous felsic intrusive and volcanic materials in Gale, especially in the Hummocky plains, at the Bradbury landing site, and in the Kimberley formation. Potassic sandstones were encountered in Gale crater, especially at Kimberley [*Le Deit et al.,* 2016], but also at Shaler [*Anderson et al.,* 2015]. A number of pebble targets present a felsic composition [*Meslin et al.,* 2013; *Cousin et al.,* 2014]. *Leveillé et al.* [2014] described Mg-rich raised ridges enriched in clay minerals in Sheepbed mudstones in the Yellowknife Bay formation. Thus, relatively high Li, Sr, Rb and Ba contents are to be expected in Gale crater. Quantification of these elements enables us to better constrain the potential minerals present within ChemCam targets and the environmental conditions that produced the inferred mineral phases.

3-2 **Methods**

3-2.1 New laboratory database

The original ChemCam calibration was done by using 66 pressed powder geochemical standards that were probed with the flight model before integration into the Curiosity rover [*Wiens et al.,* 2013; *Ollila et al.,* 2014]. *Ollila et al.* [2014] used this first version of the standard database, including the eight ChemCam Calibration Targets (CCCTs) [Fabre et al., 2011; *Vaniman et al.,* 2012; *Wiens et al.,* 2012] regularly analyzed with ChemCam on board the Curiosity rover. All other laboratory standards were pressed powder pellets consisting of material from igneous (63% of all data) and sedimentary (37%) rocks. However, this original database did not adequately cover all the compositional ranges that could be encountered in Gale crater. There are also significant gaps in the range of Li, Sr, Rb and Ba concentrations in

the calibration targets (CCCTs, Table 3-1). Thus, a larger diversity of standards with a large range of values was necessary to cover the Martian compositions and better constrain, among other elements, the abundances of strontium, lithium, barium and rubidium. The details of their analyses and their compositions are described in *Clegg et al.* [2017].

Table 3-1 Trace element compositions in ppm in ChemCam Calibration Targets (CCCT) on board Curiosity rover [1].

	Li (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
Macusanite	3528	1.3	1.3
Norite	44	284	355
Picrite	7.2	1481	1283
Shergottite	7.5	654	1158
Kga-Med-S	7433	152	140
Nau2-Low-S	7433	236	162
Nau2-Med-S	7433	185	107
Nau2-High-S	7433	144	56

[1] *Fabre et al.* [2014] and *Vaniman et al.* [2012].

The selected standards were chosen to cover the range of elemental abundances that are being encountered along Curiosity's traverse. The new laboratory database distribution used in this study for lithium, strontium, barium and rubidium concentrations are shown on Figure 3-2. More than 400 standards were used including replicates of the eight CCCTs that mimic Martian rock compositions: synthetic glasses (shergottite, norite, and picrite), synthetic sulfate-bearing ceramics (from low to high sulfur content: NAU2-Lo-S, NAU2-Med-S, NAU2- Hi-S, and KGA-Med-S), and macusanite, a peraluminous obsidian glass [*Vaniman et al.,* 2012; *Fabre et al.,* 2011]. The new standards are mostly homogeneous pressed powder pellets with grain sizes usually smaller than 20-60 µm, and their compositions were analyzed by XRF and spectrometry including Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) [*Wiens et al.,* 2013; *Clegg et al.,* 2017]. They are homogeneous at the laser beam scale. This database is used to calibrate the measurement of major and minor elements.

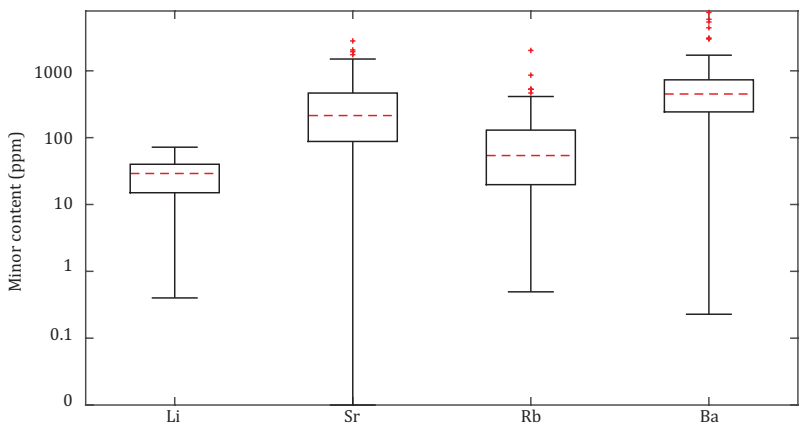


Figure 3-2 Boxplot of Li, Sr, Rb and Ba concentration distribution within the laboratory database, described by *Clegg et al.* [2017]. The median is the dashed red line, the lower edge is the first quartile

and the upper edge is the third quartile. The lines on each side extend to the most extreme values except the outliers (red crosses).

This set of standards covers a high diversity of rocks from various places: natural and synthetic sedimentary rocks (41.5% of standards), igneous rocks (43.5%), metamorphic rocks (5%), minerals (6.4%), evaporites, ores and precipitate materials (3.4%). This new database is described in more detail in *Clegg et al.* [2017].

3-2.2 Experimental setup

The spectra were obtained by using the Los Alamos National Laboratory (LANL) test bed which consists of the ChemCam engineering model mast unit (laser, telescope, imager, and associated electronics) and a laboratory copy of the body unit (optical demultiplexer, three spectrometers, electronics and data processing unit), similar to the setup used by *Wiens et al.* [2013]. This test bed uses a Nd:KGW (neodymium- doped potassium gadolinium tungstate) pulsed laser providing an energy up to 14 mJ at 1067 nm on the target. The laser spot size on the target is smaller than 550 µm, and the light of the laser-induced plasma is collected by a coaxial telescope to be distributed to three spectrometers: ultraviolet (UV; 240.0-342.2nm), violet (VIO; 382.1-469.3nm) and visible to near infrared (VNIR; 473.7-906.5nm) [*Maurice et al.,* 2012; *Wiens et al.,* 2012]. As optical differences exist between the flight and test bed models, instrument response functions (IRF) have been quantified [*Wiens et al.,* 2012; *Clegg et al.,* 2017]. The LIBS spectra recorded on Mars are thus multiplied by this IRF to produce calibrated spectra in photons. More technical details are available in *Wiens et al.* [2013] and *Clegg et al.* [2017].

For our investigation, the standards are placed into a vacuum chamber, which is pumped down and filled with 7 Torr (933 Pa) CO_2, to simulate Martian pressure. For these calibrations, the laser source is placed 1.6 m away from the samples, where the flux is 1.5 GW/cm^2. Each standard is probed in five separate locations and each location was probed with 50 laser shots to minimize any effects of heterogeneity in the sample. This specific distance provides the possibility to compare between the ChemCam in-flight and the laboratory test bed using the onboard CCCTs in order to control the validity of the quantification.

3-2.3 Univariate calibration

The trace element emission peaks with the greatest stability and the fewest interferences were previously identified by *Fabre et al.* [2014] for Li at 670.96 nm and Sr at 421.67 nm, and by *Ollila et al.* [2014] for Rb at 780.2 nm and Ba at 455.53 nm. This is described in greater detail in section 3-3. For each sample of the new ground calibration database (section 3-2.1), five LIBS analyses were made on separate locations on each target, the 50 spectra at each location are averaged, then the average spectrum goes through the standard ChemCam data pipeline, including preprocessing and continuum subtraction, and Earth-to-Mars correction [*Wiens et al.,* 2013]. These spectra are normalized to the spectral range i.e., for each pixel the intensity is divided by the sum of the intensities of the studied peak spectral range [*Wiens et al.,* 2013]. The selected emission lines of the five LIBS spectra

processed for each sample are fitted with a Voigt function and the long-baseline background is subtracted by a parabolic fit using an Interactive Data Language program (IDL). All possible overlapping lines are deconvoluted in order to minimize their interference with the studied elemental peaks. The integrated areas obtained from the selected lines are calculated and then ratioed to their composition in order to obtain a calibration curve for each element. Error bars shown in the calibration curves in Figure 3-4, Figure 3-8, Figure 3-9, Figure 3-12, and Figure 3-15 represent the standard deviation calculated on the concentrations obtained by XRF and spectrometry measurements (on the y- axis) and on the averages of the five areas obtained from the LIBS analysis (on the x- axis).

In order to check the quality of each peak fitting, a fitting error is calculated for each sample spectrum (for each element) on a portion of n pixels. The error is determined by the sum of the square of the residuals between the real spectra (s_i) and the calculated Voigt function (v_i) for each pixel:

$$\text{fitting error} = \sum_{i=1}^{n} (s_i - v_i)^2$$

Several calibration equations can be deduced from these fittings. The accuracy of the univariate model is characterized by calculating the calibration error called the root-mean-square error of cross validation (RMSE) between the concentrations of the laboratory standards measured and the calculated predictions [*Wiens et al.,* 2013; *Clegg et al.,* 2017]. We usually consider that the model with the lowest RMSE is the most representative model. These predicted values are calculated by using the averaged area of a given line and by applying the equation of the calibration curve to obtain predicted abundances. The RMSE is the accuracy calculated by using the predicted and reference values for each standard of the training set. It is the square root of the sum of the square of the differences (d_i) between the predicted value (p_i) and the reference value (r_i) ($d_i = r_i - p_i$), divided by the number of the data points in the calibration (n):

$$\text{RMSE} = \left[\left(\sum_{i=1}^{n} d_i^2\right)/n\right]^{1/2}$$

The estimates of the prediction error, the Root-Mean-Square Error Predictions (RMSEP), have been calculated for Li, Sr and Ba on the CCCTs onboard the rover in order to verify the consistency between predictions and known values. We calculated the reliable limits of detection of the selected calibrations by using the 95% confidence bands method called LOD3 described in *Lasue et al.* [2012].

3-2.4 Previous studies on Li, Sr, Rb and Ba calibrations

The LIBS technique is increasingly used for a variety of applications on Earth. Numerous papers present different types of calibration for trace elements including Li, Sr, Rb and Ba for diverse applications with geological, environmental, biological or medical goals. The following subsection discusses some relevant examples. Note that the presented applications were performed by using a different experimental setup from ChemCam, and cannot be applied to MartianMartianthe ChemCam flight model (FM) in Martian conditions (P_{CO2}~9mbar).

Fabre et al. [2014] quantified Li by using the Li I 670.7 nm line for univariate calibration. *Ollila et al.* [2014] used the ChemCam flight model (FM) under martian conditions (P_{CO2} ~ 9 mbar). They used the Li I 670.7 nm line to build a univariate calibration using geological standards. They also tested Partial Least Square (PLS) multivariate analysis on the full spectra, on the spectral range (e.g., VNIR spectrometer range only) and on a reduced wavelength range focusing on 33 channels over the Li I 670 nm and Li I 813 nm peaks. This latter and the univariate calibration provided very similar results but they preferred the univariate model since fewer negative values were predicted. Their root-mean-square error of prediction (RMSEP) is 40 ppm.

Fabre et al. [2014] quantified Sr by using the Sr II 421.7 nm line for univariate calibration. They calculated a RMSE of 154 ppm. *Ollila et al.* [2014] built a univariate calibration by using the Sr II 421.7 nm line on various geological standards and only igneous samples. They also tested PLS on the full spectra, on the spectral range and on a reduced wavelength range focusing on 27 channels over Sr II 407.89 nm, Sr II 421.67 nm, and Sr I 460.86 nm lines. They observed greater accuracy by using only igneous standards. This latter PLS and the univariate models are very similar, but they chose to quantify data from the first 100 sols of Gale using PLS since univariate estimates are slightly higher across the concentration range. Their RMSEPs were respectively 160 and 170 ppm.

Cousin et al. [2011] detected several Rb lines on various geological materials with a ChemCam mast unit and Ocean Optics spectrometers, and with samples under a simulated martian atmosphere. *Ollila et al.* [2014] used the Rb I 780.2 nm for a univariate calibration by using 53 reference standards. They also tested PLS on the full spectrum, on the spectral range (VNIR spectrometer range) and on reduced wavelengths focusing on 10 channels over Rb I 303.28/303.30 nm and Rb I 780.2 nm lines. This latter PLS model and the univariate were both used for the first 100 sols quantification since they are very similar. Their RMSEPs were respectively 30 and 50 ppm.

Ollila et al. [2014] used the Ba II 455.53 nm line for univariate calibration by using 55 various geological standards. They also tested PLS on the full spectra, on the individual spectrometer ranges (violet and VNIR spectrometer ranges) and on reduced wavelength ranges of 30 channels over each of the following emission lines: Ba II 455.53 nm, Ba II 493.55 nm, Ba II 614.34 nm, Ba I 650.06 nm, and Ba I 728.23 nm. This latter PLS model tends to predict slightly higher values than the univariate and there is considerable scatter between the abundances but there is a fairly good correlation between the two models. Both were used for barium quantification for samples in Gale crater. RMSEP values are respectively 670 and 640 ppm.

Fabre et al. [2014] used eight standards for calibration including four glasses and four synthetic ceramics, corresponding to the CCCTs [*Wiens et al.,* 2012]. Even if calibration using the onboard standards prevents any bias between Martian and laboratory environments, the low number of samples, their nature and texture are not diversified enough to match with Gale materials. In addition, lithium contents in the ceramics are similar, providing only five distinct concentrations in only a narrow compositional range. As a result, using a laboratory database with more numerous and various standards with a larger compositional range than *Ollila et al.* [2014] and *Fabre et al.* [2014] studies is useful for calibration.

In conclusion, *Ollila et al.* [2014] tested both univariate and multivariate analysis. They showed that the PLS method is valid and comparable to univariate results when focused on reduced wavelength ranges around the selected lines from samples under a simulated martian atmosphere and using the ChemCam flight model. Most authors prefer to calibrate Li, Sr, Rb and Ba by using univariate models rather than PLS. As a result, using univariate calibrations seems reasonable.

3-3 New calibration curves

Table 3-2 summarizes the final parameters used for calibrations and for Martian quantifications for each element. Table 3-3 compares *Ollila et al.* [2014] calibrations and predictions with this study.

Table 3-2 Summary table of Li, Sr, Rb and Ba quantifications of ChemCam data.

	Input	Peak Fitting					Calibration Equation	Validity	RMSE (ppm)	LOD (ppm)
		Peak (nm)	Function	Base-line	Range (nm)	Deconvolution (nm)				
Li	Clean Calibrated Spectra[1]	670.97	Voigt	Parabolic	669.9-674.0	Si: 670.12 Ca: 671.85	$y = 4.0\ E6\ x^2 + 34.0\ E5x$	Area < 1.8 E-3	5	5
Sr		421.67			421.4-422.3	Ca: 422.055	$y= 8.0\ E9\ x^2 +17.2\ E5\ x$	Area < 4.0 E-4	150	87
Rb		780.24			779.3-781.0	None	$y = 2.8\ E7\ x^2 + 27.8\ E4\ x$	Area < 1.2 E-3	34	26
Ba		455.55			454.4-456.2	Ti: 454.6 455.09 455.68 Ti/Si: 455.35	$y = 3.7\ E9\ x^2 + 18.8\ E5\ x$	Area < 1.2 E-3 SiO_2 <70 wt %	334	120

[1] Clean Calibrated Spectra (CCS) are processed spectra as described in *Wiens et al.* [2013].

3-3.1 Lithium

3-3.1.1 Lithium calibration

As discussed in *Ollila et al.* [2014], an unresolved doublet at 610.52/610.52 nm, a second unresolved Li doublet at 670.96/670.98 nm, and a third unresolved Li doublet at 812.85/812.87 nm, can be studied for quantification. Here, we prefer to use the doublet at 671 nm since it is still present even at the lowest concentration in the data set [*Ollila et al.,* 2014]. We normalize each spectrum to the VNIR range. This selected peak is shown in Figure 3-3. However, a Si line at 670.12 nm and a Ca line at 671.85 nm can interfere with lithium peaks. Thus, these peaks are carefully deconvoluted to be able to separate the different elements.

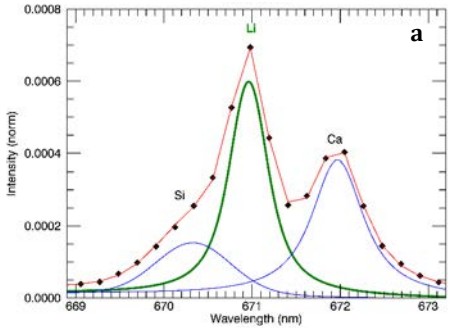


Figure 3-3 Peak fitting of Li 671 nm line for Coronation target. The green curves are the fit of the studied trace elemental lines, the blue curves are the deconvolutions of other elements, and the red curves are the sum of the deconvolutions.

In the new database a few standards contain very high Li concentrations: GUWGNA with 2276 ppm, and five other samples having between 100 and 1000 ppm of lithium: SRM97A (510 ppm), SRM98A (325 ppm), UNSZK (278.74 ppm), SGR1 (147 ppm) and GBW07311 (131 ppm). All others contain concentrations lower than 72 ppm as presented in Figure 3-2. It is important to notice that 90% of this new database display Li contents below this value. Since 99.9% of the Martian lithium data has peak areas corresponding to under the 72 ppm from the database, we prefer to focus on these low values for all following lithium models. This “restricted database” contains 95 standards.

Four calibration curves have been obtained for lithium (Figure 3-4). Two of them, “restricted-lin” and “restricted-pol”, use all standards from the new database (-lin for linear and -pol for polynomial). The two others, “low_std-lin” and “low_std-pol”, consider only standards having low peak-area standard deviations, e.g., < 0.2 times the mean. Samples that are heterogeneous at the LIBS spot scale are thus disregarded.

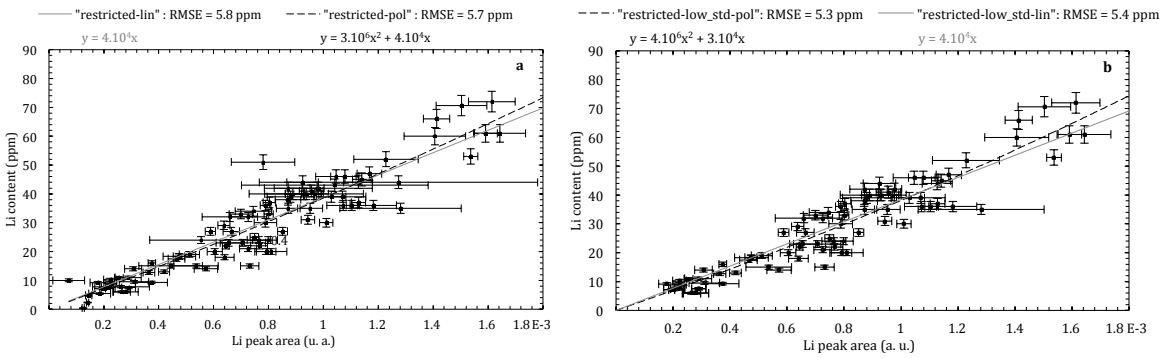


Figure 3-4 Li calibration curve considering (a) the whole restricted database and (b) standards with low standard deviations, i.e., for each standard, averaged areas with a standard deviation higher than 25% are removed. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Considering this database a linear calibration curve (“restricted-lin”: gray line on Figure 3-4a) passing through 0 fits all the data quite well. The resulting RMSE is good, 5.8 ppm but the highest Li contents (> 53ppm) are less constrained and are quite under-estimated (Figure 3-4a). Thus, applying a second order polynomial law (“restricted-pol”: dashed black line on Figure 3-4a) that may reflect potential self-absorption in the plasma, better predicts low and high values (Figure 3-4a), with a RMSE of 5.7 ppm.

If we now consider this database only including standards displaying the lowest standard deviations (88 standards), characteristic of quite homogeneous standards, a linear function ("restricted-low_std-lin") fits the data quite well but may also under-estimate high values (gray line in Figure 3-4b). A second-order polynomial law ("restricted-low_std-pol") better constrains the data (dashed black line in Figure 3-4b). The two RMSEs are nearly identical, with 5.4 ppm and 5.3 ppm, respectively.

These accuracies are relatively good and the polynomial functions give a better fit to the considered range of abundances. In LIBS calibration this polynomial form is classically observed for light elements with low first ionization potentials and is usually due to self-absorption [*Fabre et al.,* 2002, *Sweetapple and Tassios,* 2015].

Looking at the residuals of polynomial models in comparison with linear models, we can observe in Figure 3-5 that they are very similar. Low abundances are better constrained by the polynomial calibrations. For higher values, polynomial and linear models both give similar results.

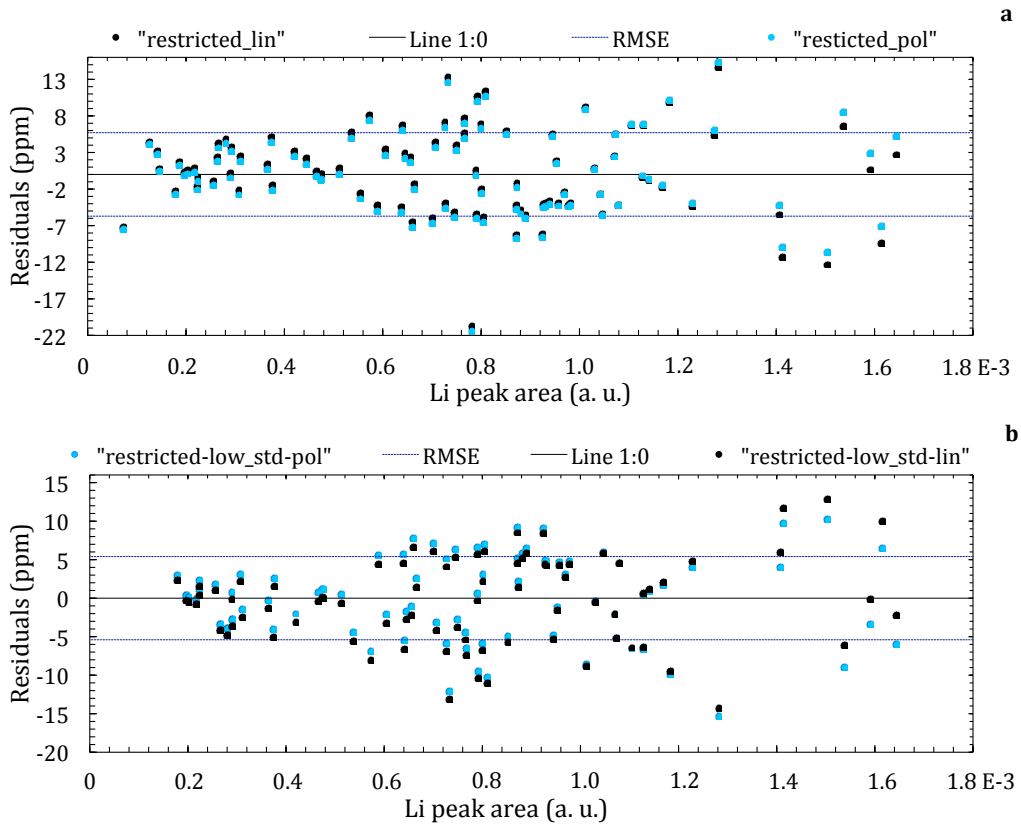


Figure 3-5 Residuals of (a) "restricted_lin" predictions (black dots) and "restricted_pol" (blue dots) and (b) "restricted-low_std-lin" (black dots) and "restricted-low_std-pol" (blue dots). The black dashed line is the 0:1 line. The blue dashed line is +/- RMSE models (5.3 and 5.4 ppm). The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

We applied the calibrations described above to the CCCTs analyzed both in the laboratory and on Mars, even though they are not the most relevant standards for Li. We averaged these lithium predictions for each CCCT and calculated their standard deviation. Due to their high Li contents, the ceramics and macusanite samples are out of the range of our database and thus poorly-constrained (the actual values are 7433 ppm and 3528 ppm, respectively, compared to the predicted values being 1100 ppm and 650 ppm, respectively). The norite, picrite and shergottite glass standards (CCCTs) contain very low amounts of lithium (see Table 3-1). As shown in Figure 3-6, they are poorly constrained, with an accurary, RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) of ~12 ppm except picrite. This has been also observed in *Ollila et al.* [2014]. On the other hand, laboratory CCCTs replicates are well predicted. This discrepancy may be explained by either physical processes occurring on Mars that would affect Li areas of only norite and shergottite or else an issue with the Li measurements in the flight model CCCTs. Since Earth and Mars units were made from the same material at the same time, no independent analyses were performed on the actual flight units.

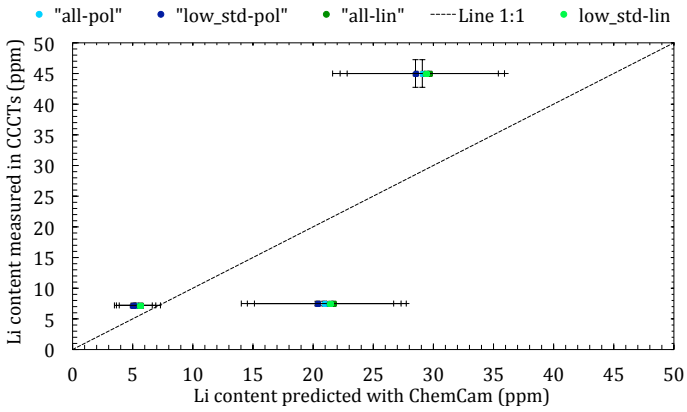


Figure 3-6 Li concentration measured in ChemCam onboard calibration targets (CCCTs) with LA-ICP-MS versus averaged Li concentration predicted with our calibrations. The x-axis error bars are the standard deviations of the lithium predictions, and the y-axis error bars are the standard deviations of the lithium composition analyzed by LA-ICP-MS.

In general, when considering the other standards, the accuracies of these models appear to be relatively good. As we prefer to use the regression with the best accuracy, the second order polynomial law on the restricted database with low standard deviation ("restricted-low_std-pol") will be used for future *in situ* Li estimates (Figure 3-4b). The limit of detection (LOD) is low, at 5 ppm. Table 3-2 summarizes the details of this calibration.

3-3.1.2 Comparison of Li estimates with previous study

As shown in Table 3-3, *Ollila et al.* [2014] considered the entire former database including four values higher than 100 ppm (up to 510 ppm; SRM97A, SRM98A, UNSZK, and SGR1) while their Martian abundance estimates covering targets observed during the first 100 sols were always lower than 100 ppm. The Li RMSE value determined by the *Ollila et al.* [2014] univariate model was seven times higher than that obtained here. Moreover, their lithium predictions seem to be under-estimated, especially for those higher than 25 ppm. Our

regression curve, passing through the origin, avoids the negative predictions for the lowest Li peak areas that occurred in the *Ollila et al.* [2014] estimates.

Table 3-3 Comparison of Li, Sr, Rb and Ba calibrations of ChemCam data [1].

		Ollila et al., [2014]	This study
Lithium	Number of standards	32	88
	Calibration model	Univariate	Univariate
	RMSE (ppm)	36	5
	Comments	Standards < 510 ppm Some negative values	Standards < 72 ppm No negative values
Strontium	Number of standards	59	170
	Calibration model	PLS [2] and univariate	Univariate
	RMSE (ppm)	160	150
	Comments	No sedimentary standard	No outlier standard (UNSAK)
Rubidium	Number of standards	53	106
	Calibration model	PLS [2]	Univariate
	RMSE (ppm)	33	34
	Comments	Standards < 257 ppm	Standards < 413 ppm
Barium	Number of standards	55	255
	Calibration model	PLS [2] and univariate	Univariate
	RMSE (ppm)	640 - 670 [3]	334
	Comments	No Si-rich standards Some negative values	No Si-rich standards No negative values

[1] Comparison between *Ollila et al.,* [2014] and this study calibrations and ChemCam predictions. Predictions are generally in agreement between the two calibrations, but with improvements in accuracy in most cases. [2] PLS used here is called PL3 in *Ollila et al.,* [2014] and reduced the wavelengths to several channels around the selected peaks. [3] 640 ppm is the RMSE of PLS3 and 670 ppm is the RMSE of the univariate model.

3-3.2 Strontium

3-3.2.1 Strontium calibration

Several Sr lines can be studied, as described in *Ollila et al.* [2014]: Sr II 407.89 nm, Sr II 421.67 nm, and Sr I 460.86 nm. As Fe lines strongly overlap the 407.89 nm and the 460.86 nm lines, using the 421.67 nm peak for univariate calibration is preferable. This line is bounded by a Ca II line at 422.01 nm. We normalize each spectrum to the VIO range. In order to optimize our fitting, different calibration curves have been carefully tested, two using Sr areas from Sr fitting solely and two using Sr areas from deconvolution of Ca and Sr peaks (see Figure 3-7).

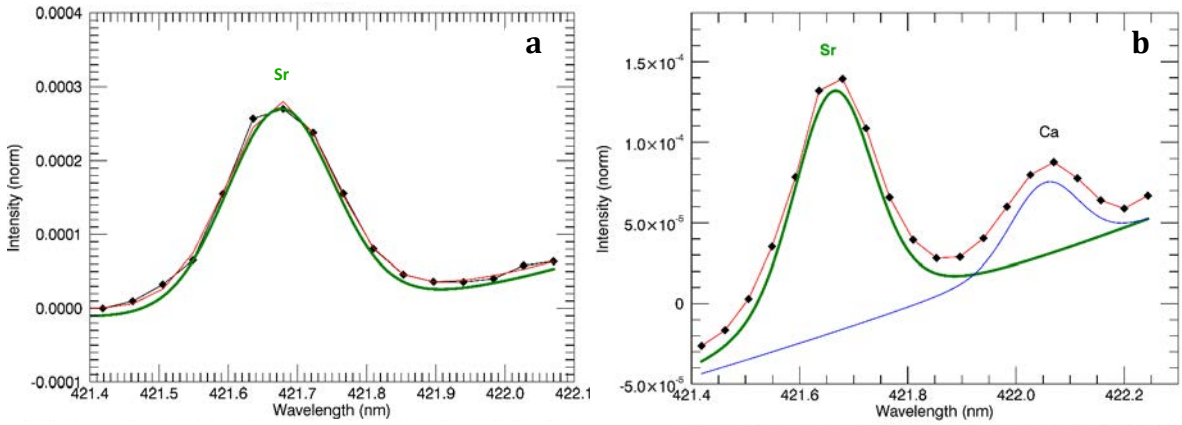


Figure 3-7 Peak fitting of (a) Sr 421.7nm line fitted solely and (b) Sr 421.7 nm line fitted with Ca 422.01 nm line for BCR2 laboratory standard. The green curves are the fit of the studied trace elemental lines, the blue curves are the deconvolutions of other elements, and the red curves are the sum of the deconvolutions.

As we did with the lithium calibration, here we attempt a calibration always considering standards with Sr areas more than 5 times their standard deviations, either with or without outlier standards that plot far from the calibration curve: only UNSAK (Sr = 2800 ppm) is considered as an outlier. At least, more than 170 standards were selected. One hundred thirty-six standards are lower than 500 ppm (among them, 35 standards have Sr < 100 ppm), 26 are between 500 and 1000 ppm, and eight standards have Sr contents greater than 1000 ppm, with up to 2800 ppm in UNSAK as presented in Figure 3-2.

Simple Sr fits

Using areas from Sr fit on a reduced range, “Sr_fit_no-outlier” calibration excludes UNSAK that is too far from the calibration curve (Figure 3-8). The Sr-richest sample is then MO7 with 1745 ppm of strontium. A linear function is the best fit and the RMSE is 158 ppm. Using the whole database (i.e., including UNSAK), “Sr_fit_outlier”, we can define a calibration curve by using a second order polynomial regression. The RMSE is significantly higher, 184 ppm, but this regression predicts high values better than “Sr_fit_no-outlier” as shown on Figure 3-8. We can observe that models using the restricted database, with or without outliers, tend to over-estimate values lower than 200 ppm (Figure 3-8).

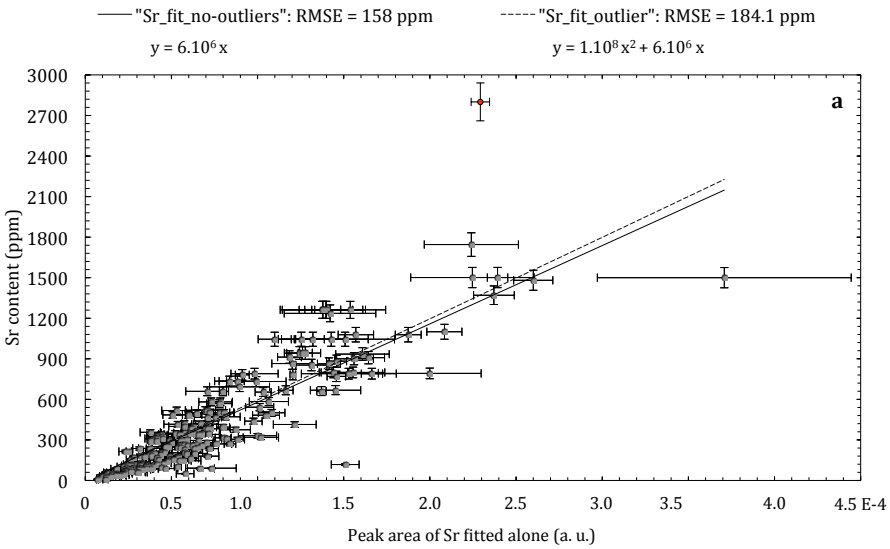


Figure 3-8 Calibration curves using Sr peak area without fitting the Ca line. The red dot is the outlier UNSAK. The black filled curve is the best fit quadratic obtained considering the database without outliers, while the dashed curve includes outliers. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Sr and Ca peak deconvolution

Here, Ca and Sr peaks have been deconvolved, and we exclude the outlier sample UNSAK ("deconvolution_no-outliers"). The best fit is a second order polynomial function. The RMSE of 150 ppm is significantly lower than the previous attempt (see Figure 3-9, solid line).

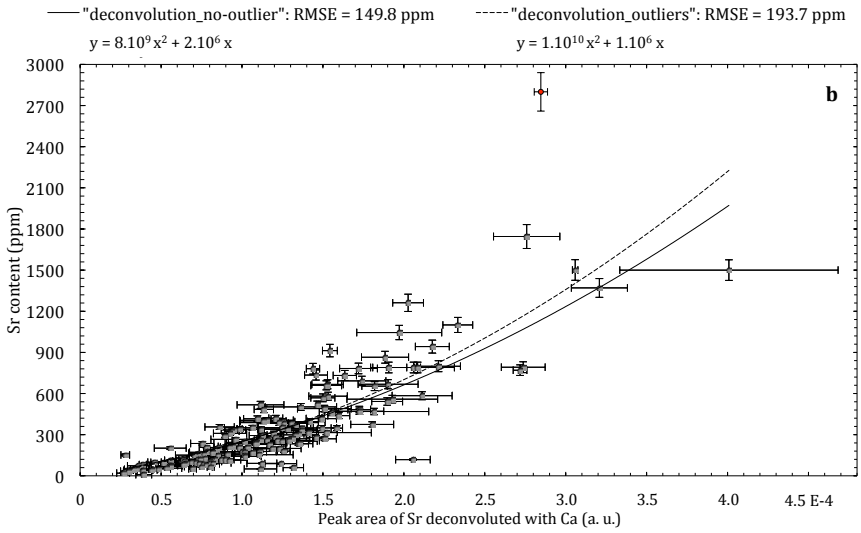


Figure 3-9 Calibration curves using Sr peak area deconvoluting the Ca line. The red dot is the outlier UNSAK. The black filled curve is the best fit quadratic obtained considering the database without outliers, while the dashed curve includes outliers. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Using the entire database ("deconvolution_outliers"), including UNSAK, we obtain a second order polynomial regression with a relatively high RMSE, at 194 ppm, but this calibration overestimates less than "deconvolution_no-outliers" for values lower than 300 ppm and also predicts the higher Sr abundances better (see Figure 3-9, dashed line).

Therefore, fitting the data by using peak deconvolution enables us to build calibration curves that are more accurate for the low values.

As presented in Figure 3-9, residuals of “deconvolution_no-outlier” and “Sr_fit_no-outlier” calibrations increase with higher peak areas. The first model predicts the compositions better than “Sr_fit_no-outliers”. Moreover, comparing Sr predictions of laboratory standards by using the “deconvolution_no-outlier” and “Sr_fit_no-outlier” models presented in Figure 3-8 shows that their values are very similar except some that are outside of the RMSE (158 ppm; dark blue dashed lines) due to relatively higher predictions calculated by “Sr_fit_no-outlier” regression.

Concerning the CCCTs, they contain a large range of strontium concentration from 1.3 ppm to 1252 ppm, covering almost the whole range of the laboratory database. These four regressions have been applied to the CCCTs onboard Curiosity. We averaged these values for each CCCT and the predictions obtained by using the simple Sr fits yield a shift of the predicted values, especially for the silicate glasses, as they are slightly overestimated (see dark and light blue circles in Figure 3-10). This shows that calibrations using areas from deconvolution of Ca and Sr emission lines improve the model and are closer to actual Sr values. However, the Sr abundance in the picrite sample is overestimated by “deconvolution_outliers” while “deconvolution_no-outlier” predicts the strontium abundance better. Thus, it is preferable to fit both the Sr and Ca lines, and database outliers should be removed (“deconvolution_no-outlier”). With this curve, as written in Table 3-2, the limit of detection is 87 ppm.

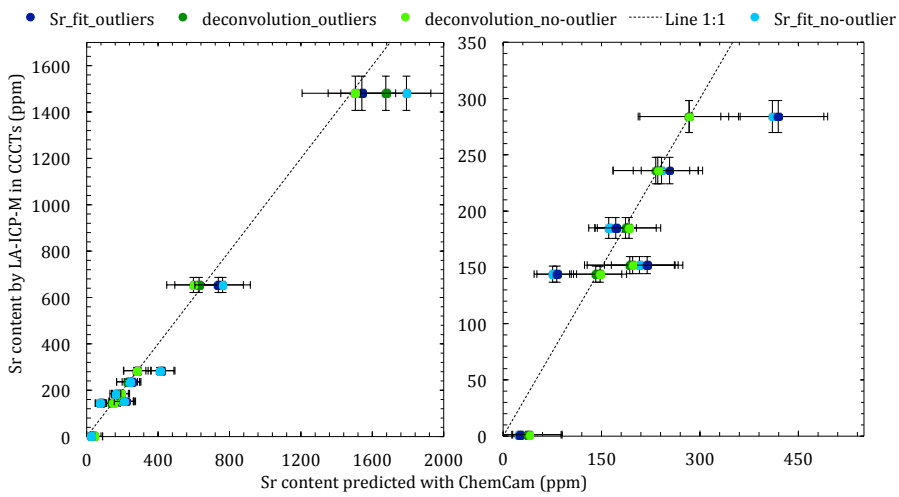


Figure 3-10 CCCT Sr content measured with LA-ICP-MS versus the averaged Sr predictions using the various calibrations. The graph on the right side is a zoom of Sr < 350 ppm. The x-axis error bars are the standard deviations of the strontium predictions, and the y-axis error bars are the standard deviations of the strontium compositions analyzed by LA-ICP-MS.

3-3.2.2 Comparison with previous study

Ollila et al. [2014] used a simple fit to the strontium line (no Ca line deconvolution) and considered a more restricted database (<59 standards). As described in Table 3-3, they

decided to remove samples such as MHC1356 and MHC2319 which displayed high Fe and low Sr, and sedimentary samples (carbonates, sulfates and Al-clays). This selection optimized the model in terms of agreement with the predominant geological materials encountered in Gale crater up to that point [*Ollila et al.,* 2014]. However, since then, many sulfates and clays have been analyzed [*McLennan et al.,* 2014; *Nachon et al.,* 2014]. Thus, including high-Fe standards in our models became essential in terms of representing the entire suite of sample types encountered along the mission. The RMSE obtained with this new calibration is almost the same as *Ollila et al.* [2014] (see Table 3-3). Moreover, considering Ollila's univariate calibration model, standards with Sr <300 ppm are also over-estimated, while their multivariate model yields higher abundances than their univariate model for low concentrations < 500 ppm.

3-3.3 Rubidium

3-3.3.1 Rubidium Calibration

Three resolved Rb peaks exist in ChemCam spectra: Rb I 303.3 nm, Rb I 780.24 nm, and Rb I 794.3 nm. However, the first line is observed in only few spectra such as GUWGNA, and Rb I 794.3 nm is significantly overlapped by an O line [*Ollila et al.,* 2014]. Thus, the 780.24 nm peak was selected. We normalize each spectrum to the VNIR range. This line is located on the edge of an unresolved trio of O I peaks at 777 nm. If we deconvolute Rb from these three lines, then it is not possible with our algorithms to correctly fit the emission of Rb, which is much smaller than the oxygen lines. Thus, we decided to only integrate the Rb peak on a restricted range from 779.3 to 781 nm (Figure 3-11).

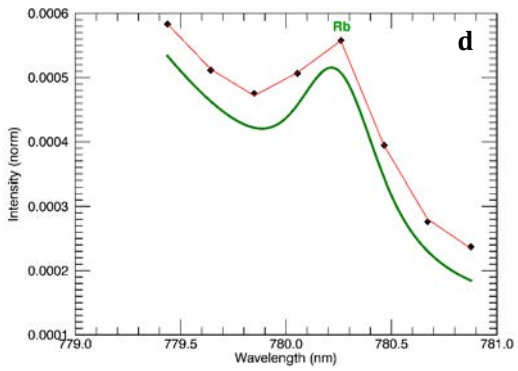


Figure 3-11 Peak fitting of (d) Rb 780 nm line for Coronation. The green curves are the fit of the studied trace elemental lines, the blue curves are the deconvolutions of other elements, and the red curves are the sum of the deconvolutions.

Four calibration curves were considered, based on the averaged emission areas: two models use the mean areas of all peaks that are at least five times higher than the standard deviations, and either included outlier samples ("low_std") or did not ("low_std-no_outliers"). Two other models are based on the whole standard database including outliers ("all") or not ("all-no_outliers").

Figure 3-2 presents the Rb abundance distribution in the database. Eighty-one standards contain between 100 and 400 ppm of Rb, and 176 are < 100 ppm, i.e., 30.7% and 66.7% of the database, respectively. Five standards contain between 600 and 400 ppm. The highest Rb content is 2020 ppm in GUWGNA, followed by UNSZK with 860 ppm. Thus, out of a total of 264 samples, most of the standards have <400 ppm.

For the calibration curves using the entire data set ("all" and "low_std"), we obtain second order polynomial regressions for the LIBS emission areas versus Rb compositions (Figure 3-12 a-b). For the "all" calibration, the RMSE is quite good, at 55.4 ppm, but values <150 ppm seem to be under-estimated (Figure 3-12a).

Low-sigma selection restricted the database to 113 standards but still included high Rb samples (2020 ppm, 860 ppm, and the five with 400-600 ppm of Rb). The selection also included 53.1% of the samples in the 100-400 ppm range and 40.7% with Rb contents under 100 ppm. The RMSE is similar to the previous model, at 70.9 ppm (see Figure 3-12b). We notice that using only the standards that appear to be more homogeneous (with low sigma), the low Rb samples (< 200 ppm) are better constrained than the "all" calibration curve.

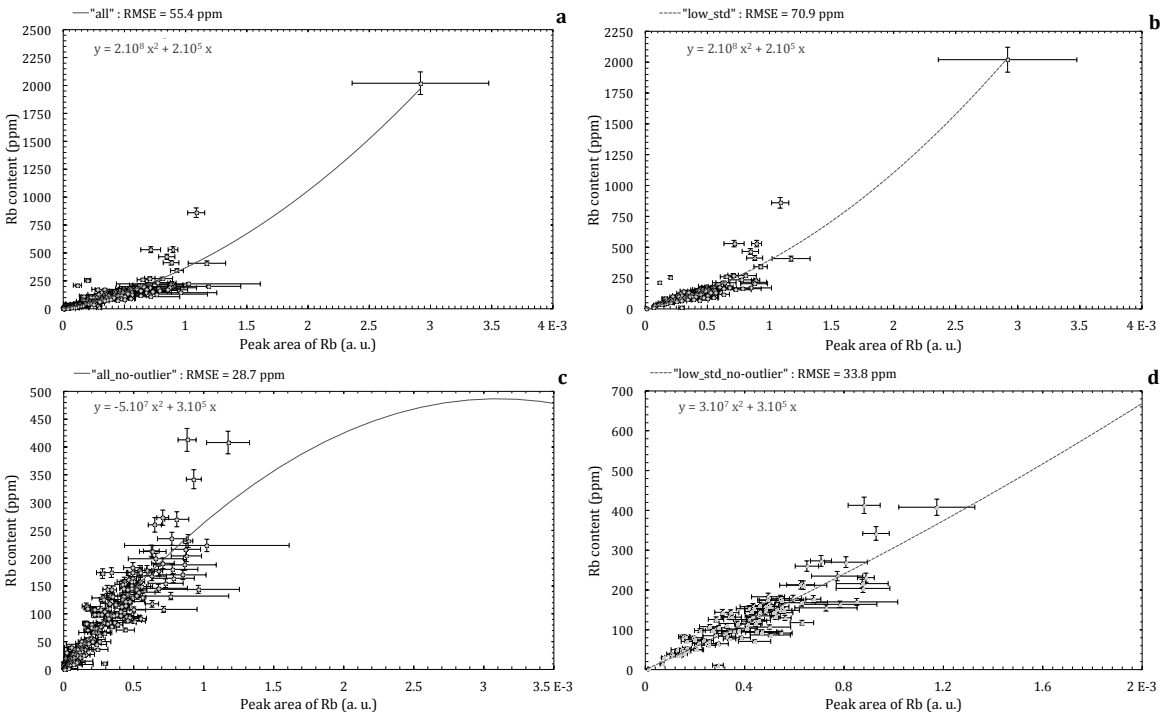


Figure 3-12 Calibration curves of Rb: (a) "all", (b) "low_std", (c) all_no-outlier" and (d) "low_std_no-outlier". The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Seven outliers were removed from the initial database due to their high abundances and strong deviations from the fitted curve: GUWGNA (2020ppm) with higher Rb than the rest of the database, UNSZK (860 ppm), JSC1387 and JSC1388 (529.2 ppm), GBWO7103 (466 ppm), JR1 (257 ppm) and JSC1374 (210.41 ppm). Even if the peak areas of these standards fit the curve well we would still consider these samples as outliers, as they are poorly constrained for at least one of the other elements studied in this paper. Therefore, the remaining highest Rb content considered in this restricted database is JSC1425 with 412.7 ppm. Fitting Martian data, only 22 locations corresponding to 0.66% of the data, have a peak area higher than the maximal area in the laboratory database. Based on this, we conclude that removing these outliers is reasonable. We just need to note that these 22 targets may be poorly estimated in terms of rubidium content. The two following models, "all-no_outlier" and "low_std_no-outlier", exclude these outliers.

Considering this database ("all-no_outlier"), a second-order polynomial regression fit yields better agreement to all of this set of data. The calculated RMSE of 28.7 ppm is better than those obtained with all standards ("all") (see Figure 3-12c). We notice that the lowest values are better constrained than by the previous models, in contrast to high Rb abundances, which appear to be underestimated. The major issue with this model is that the polynomial function turns over, with the maximum being located around an area of 3.10^{-3} as shown on Figure 3-12c. This calibration curve should therefore not be used for lines intensities above $\sim 1.5 \times 10^{-3}$.

If we use only standards with average abundances that are five times lower than the standard deviations ("low_std_no-outlier"), a second order polynomial law is preferred over a linear one. This final RMSE reaches 33.8 ppm (see Figure 3-12d). However, the expected values < 100 ppm are not well constrained in comparison with those of the "all_no-outlier" model. The lack of standards at these low values may explain this scatter. Yet, standards with high Rb contents are better constrained than previously in that the polynomial function is continuously increasing.

The residuals of "all" versus "low_std_no-outlier" and "low_std" versus "low_std_no-outlier" are plotted in Figure 3-13. Low values are well predicted in all models. Yet, "low_std" predictions from areas of 4.10^{-4} to 6.10^{-4} are poorly constrained in comparison with "low_std_no-outlier". High-abundance data are not well estimated, but the model excluding the outliers seems to result in better-predicted values.

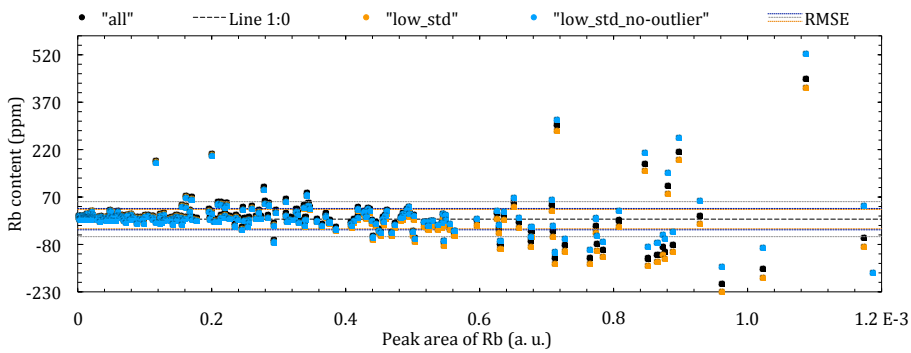


Figure 3-13 Residuals of "all" (black dots), "low_std" (orange dots) and "low_std_no-outlier" (blue dots) models. The dashed gray lines are the RMSE of the first calibration, the dashed orange lines are the RMSE of the second calibration and the dashed dark blue lines are the RMSE of the latter calibration. The black dashed line is the 1:0 line. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Thus, the low and high values are better constrained when using only standards with low standard deviations and removing outliers from the database: e.g., the best model is the "low_std_no-outlier" model (see Table 3-2 for more information). Therefore, this regression is used to predict Martian data, giving a limit of detection of 26 ppm.

3-3.3..2 Comparison with previous study

As described in Table 3-3, *Ollila et al.* [2014] preferred using PLS, reducing the wavelength range to only 10 channels around Rb I 303.28 nm and Rb I 780.24 nm, since this

model appeared more accurate than the univariate model. Their RMSE is similar to ours (Table 3-3).

Moreover, *Ollila et al.* [2014] calibrations focused on laboratory data with lower Rb than our study while actual targets encountered in Gale present values are higher than this limit (see Table 3-3). As a result, their two models of calibration would need to be more often extrapolated than ours for some Mars targets. The univariate calibration used by *Ollila et al.* [2014] tends to overestimate predicted laboratory data up to ~300 ppm in comparison with our regression. As they observed that this model underestimates samples with abundances <100ppm in comparison with PLS, this multivariate algorithm overestimates the laboratory data even more. Thus, it appears that our new model fits standards better than previous models.

3-3.4 Barium

3-3.4.1 Barium calibration

Five Ba lines can be detected: Ba II 455.53 nm, Ba II 493.55 nm, Ba II 614.34 nm, Ba I 650.06 nm, and Ba I 728.23 nm. However, in contrast to the study of *Essington et al.* [2009], the most sensitive line for barium using the LANL test bed under Martian conditions is Ba II 455.5 nm, which can be observed down to 100 ppm [*Ollila et al.,* 2014]. We normalize each spectrum to the VIO range. This emission line is surrounded by five peaks: Ti III 454.597 nm, Ti II 455.23 nm, Ti I 455.34 nm, Si III 455.40 nm and Ti I 455.785 nm. This Ba line is present as a bump on the descending part of a combined Ti-Si peak in typical spectra of silicate rocks. All of these emission lines are deconvolved (see Figure 3-14), but the close proximity of the multiple interfering peaks complicates the fitting as already described in *Ollila et al.* [2014].

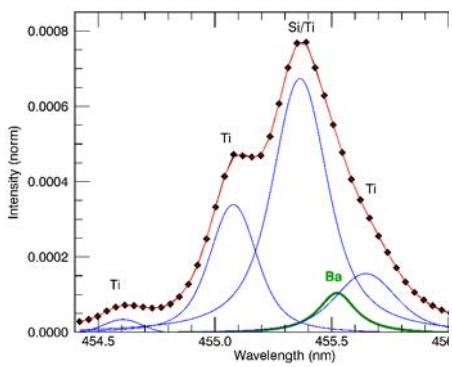


Figure 3-14 Peak fitting of Ba 455.5 nm line for Coronation. The green curves are the fit of the studied trace elemental lines, the blue curves are the deconvolutions of other elements, and the red curves are the sum of the deconvolutions.

For Ba calibration, we consider the entire new database with 307 standards. Its distribution is presented in Figure 3-2. Eighty-nine standards are in the 500-1000 ppm range, and 167 are < 500 ppm. Forty-five are between 1000 and 2000 ppm while six contain more than 2000 ppm of Ba. IGS29 and SARM16 samples have 5900 ppm and 5374 ppm, respectively; and the highest Ba is observed for standard MO7 with 7480 ppm. Here we present four calibrations: two of them are based on this whole database including high Ba contents “Corr_max” and removing them “Corr_no-max”, and two others are calculated

without Si-rich standards (SiO_2 > 70 wt. %) including data lower than 500 ppm "Corr_Si_min" and removing them "Corr_Si_no-min".

Concerning the whole laboratory database, a first calibration curve called "Corr_max" was constructed with a second-order polynomial function passing through zero. As observed in Figure 3-15a (the solid line), standards are widespread below 2000 ppm while above this value, they are poorly predicted. The RMSE is 353.4 ppm. Considering only Ba abundances < 2000 ppm, a linear function "Corr_no-max" fits the standards quite well. Figure 3-15a shows that this calibration applied to laboratory data predicts lower values than "Corr_max" estimations above 700 ppm. There is a scattering of values in this range (see the dashed line in Figure 3-15a). Even so, the accuracy is better, with a RMSE of 235 ppm. This large scattering of values may be due to interferences between the barium emission line and silica and/or titanium emission lines, which are nearly on top of each other. Removing samples with high Ti content (TiO_2 > 2.6 wt. %) does not change the calibration curve significantly, whereas excluding Si-rich standards (SiO_2 > 70 wt. %) results in less scattered regressions (see Figure 3-15b). The Si emission line clearly modifies the Ba predictions at high Si abundances.

Considering this restricted database, a second-order polynomial regression "Corr_Si_min" is deduced with a RMSE that is higher than "Corr_no-max" but lower than "Corr_max" (333.7 ppm). Intermediate values between 600 and 1600 ppm are better constrained with "Corr_Si_min" than the two previous models (Figure 3-15 a and b). However, values < 500 ppm are badly constrained for every model. This is true even if Ba lines are well fitted. "Corr_Si_no-min" is a model where these values are removed (i.e., data below the dashed red line on Figure 3-15b are not used for this model). A second-order polynomial regression is the best fit with a RMSE of 451.9 ppm (see the gray dashed line in Figure 3-15b). Yet, this model and "Corr_Si_min" are close.

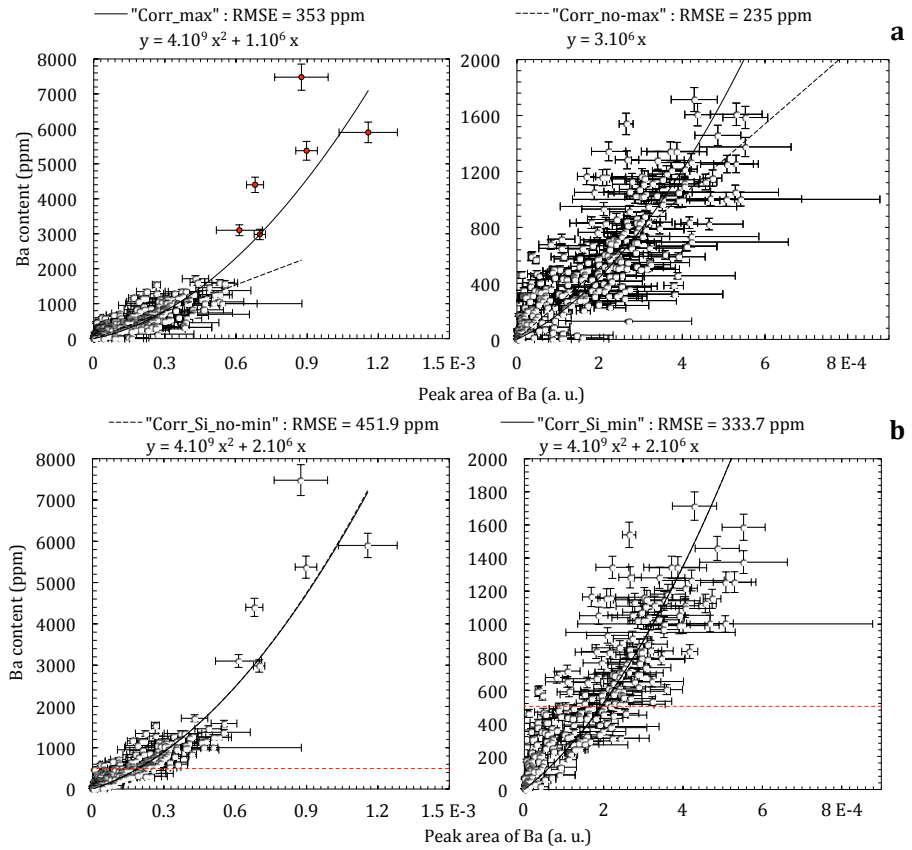


Figure 3-15 Calibration curves of barium considering (a) the entire corrected database and (b) the corrected database without Si-rich outliers. The red dots in (a) and (c) are the samples higher than 2000 ppm not considered in "Corr_no-max" nor "No-Corr_no-max" calibrations. The dashed red line in (b) separates samples with Ba lower than 500 ppm that are not considered in "Corr_Si_no-min" model. Graphs on the right side are zooms of Ba < 2000 ppm. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Figure 3-16 shows their residuals with the real Ba compositions of the silica-restricted laboratory database. Again, both are very similar. We notice that the RMSE is higher in "Corr_Si_no-min" since only higher-abundance standards are considered. Therefore, since both calibrations predict almost the same values, we decided to focus on the regression by using a more complete Si-restricted database i.e., "Corr_Si_min".

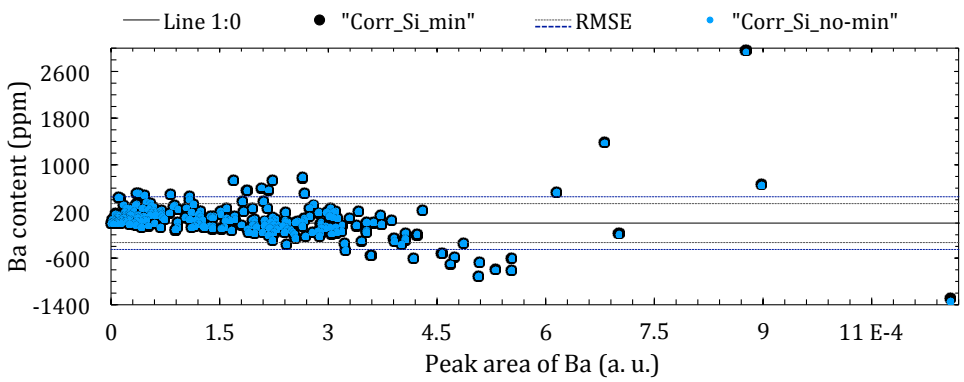


Figure 3-16 Residuals of "Corr_Si_no-min" (blue dots) and "Corr_Si_min" (black dots) models. The dashed dark blue lines are the RMSE of the first calibration while the dashed gray lines are the RMSE

of the latter calibration. The black dashed line is the 1 by 0 line. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Excluding high silica samples tends to improve predictions of Ba concentrations. Indeed, Ba integrated emissions are often over-estimated due to the Si line influence and thus, the slope of the calibration curves increases when this spurious influence is removed. In each case, applying these regressions to CCCTs analyzed on Mars with ChemCam and averaging these barium concentrations for each CCCT shows relatively good predictions for low values i.e., norite and ceramic standards. However, high Ba contents in picrite and shergottite are underestimated (see Figure 3-17). Calculating the RMSEPs on CCCTs, the most accurate calibration would be "Corr_Si_min" with 179 ppm against 234 and 224 ppm for "Corr_max" and "Corr_no-max", respectively. Indeed, predicted Ba contents in picrite and shergottite are closer to their actual compositions but they are still underestimated, with 805 and 705 ppm respectively, versus 1283 and 1158 ppm actual abundances. However, looking at their barium contents predicted from laboratory LIBS observations, Ba in picrite and shergottite is also under-estimated while their Si and Ti contents are similar to other standards. This may be due to a coupling issue. Therefore, even if the accuracy is worse than "Corr_no-max", including samples with high Ba content and excluding outliers with high Si gives a calibration that increases predicted values at high concentrations. Thus, CCCTs are better constrained, but still underestimated for picrite and shergottite. Since "Corr_Si_min" predicts the low and high Ba abundances in CCCTs better, this model is preferable, with a LOD of 120 ppm (see Table 3-2).

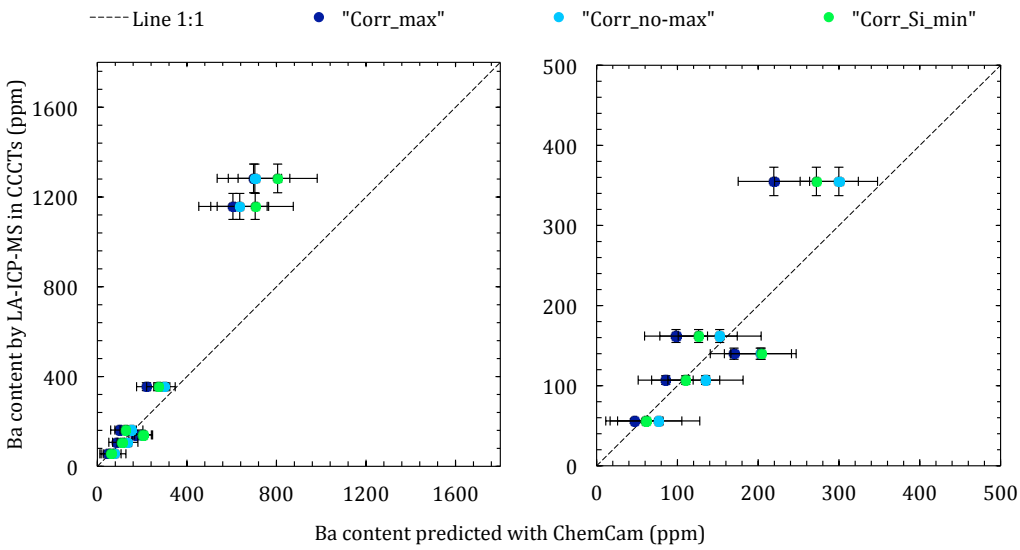


Figure 3-17 Comparison of Ba content measured in CCCTs with LA-ICP-MS and the averaged predictions using the various models. The graph on the right side is a zoom of Ba < 500 ppm. The x-axis error bars are the standard deviations of the barium predictions, and the y-axis error bars are the standard deviations of the barium compositions analyzed by LA-ICP-MS.

3-3.4.2 Comparison with previous study

As described in Table 3-3, *Ollila et al.* [2014] PLS method focused on a restricted number of channels covering the Ba peaks. Since their univariate model displayed relatively

similar results, both models were used to yield abundances of Mars targets. Looking at Ollila's predictions of the CCCT Ba abundances, both models dramatically underestimated barium concentrations in picrite and shergottite silicate glasses (predictions of ~790 and 780 ppm respectively against real values of 1283 and 1158 respectively), but norite and ceramics were quite well predicted. In this paper, our univariate predictions undertaken on onboard CCCTs are improved. Moreover, considering Ollila's calibration curve [*Ollila et al.,* 2014], we notice an overestimation for low values (<1000 ppm).

Ollila et al. [2014] PLS and univariate models both predict some negative values, while we use calibration regressions passing through the origin to avoid this discrepancy. We also note larger RMSEs than ours (see Table 3-3).

3-3.5 Summary of Li, Sr, Rb and Ba calibration models

In conclusion, we have quantified Li, Sr, Rb and Ba abundances by using univariate models based on second order polynomial regressions passing through the origin. All these calibrations are based on standards containing trace amounts that cover the ranges of Martian peak areas well. Lithium, strontium and rubidium models exclude outliers. Indeed, models with outliers are less accurate and give poorer CCCTs predictions. Li and Rb models focus on standards with low standard deviations, and Sr calibration is better constrained when fitting both Sr and Ca line in spectra. Barium is calibrated with standards containing SiO_2 < 70 wt. % since the strong Si line interferes too much with the Ba line.

Applying these regressions to Martian data enable us to predict their concentration. The method is summarized in Table 3-2. As shown in Table 3-3, these models predict similar values as *Ollila et al.* [2014] except a few lower abundances predicted with our regression for barium, but remaining within the RMSEPs (e.g., Akaitcho 7: 670 ppm using their univariate calibration, 570 ppm using PLS and 409 ppm with our model).

3-4 Trace element enriched targets: Geological implications

Using the calibrations of Li, Sr, Rb and Ba described above, we apply the quantification models to ChemCam data corresponding to the first 1000 sols. We can note that the accuracy of these values is obtained from the previously calculated RMSE shown in Table 3-2. These quantifications enable the study of trace element variations along Curiosity's traverse and their possible mineralogical associations or geological processes that may explain their abundances. As a reminder, each ChemCam target is sampled by several LIBS observation points, each point being analyzed by 30-50 shots. LIBS spot size varies from 350 µm to 550 µm depending on the distance to the target [*Maurice et al.,* 2012]. As a result, larger minerals can be analyzed as nearly-pure phases, while smaller minerals would be sampled along with the matrix and/or other phases. Numerous LIBS points contain more elevated amounts of Li, Sr, Rb and Ba than most ChemCam data and are considered as outliers (all data higher than 3 times the inter-quartiles ranges). The averaged trace element composition for each target shows that outliers correspond to materials with averages of Li > 38 ppm, Sr > 280 ppm, Rb > 207 ppm, and Ba > 459 ppm. These enrichments are associated with specific minerals within igneous and sedimentary rocks, and are the results of magmatic phenomena referring to the partitioning of preferential trace elements during partial melting

and fractional crystallization, and/or secondary processes such as erosion [*Heier and Billings,* 1970; *Wedepohl,* 1978; *Ure and Berrow,* 1982; *Lyons and Welch,* 1997; *Deer et al.,* 2001]. The following subsections focus on these targets by identifying which mineral(s) or other phase(s) host such trace elements and investigating processes that may have led to their enrichments. Table 3-4 summarizes these associations for each point and target subsequently described. Some of these points are poorly constrained since their peak area is higher than the maximum area used for calibration (see Table 3-2), and are indicated by one or two asterisks in Table A6 in the "Annexes" section.

Table 3-4 Summary table for each point and target containing elevated amounts of trace elements.

	Target	Nature of the target	Minor enrichment	Classification	Rationale
Igneous Targets	Becraft	Float rocks	Ba, Rb	Trachyte	K substitutions within whitish alkali feldspar
	Chakonipeau		Ba	Trachyte	
	Sledgers		Ba	Trachyte	
	MeetingHouse_2		Ba	Trachyte	
	Wilkinson		Ba	Quartz-diorite	
Sedimentary Targets	Mc Sherry #5	Coarse-grained sandstone	Li	K-Mg-Sandstone	Association with alkali feldspar
	Carrara	Fine-grained sandstone	Sr	K-Sandstone	Ca/K substitutions within clay mineral
	Perdido				
	Frome_Rock #3,5,6	Pebbles	Rb, Li (#5)	K-Mg-Pebbles	Association with Mg-mica ?
	Egan #4	Pebbly sandstone	Rb	Conglomerate	
	Kalumburo #3	Pebble	Rb, Sr, Ba	Feldspathic Pebble	K substitutions within sanidine

3-4.1 Trace enrichments in igneous rocks

Lithium, strontium, rubidium and barium enrichments are mainly related to their compatibility during magmatic processes. Here, we discuss these enrichments and their implications.

The highest whole rock Rb content (230 ppm) is observed in Becraft, analyzed on sol 421. This rock is apparently a vesicular float rock located in the Cooperstown area consisting of millimeter and micrometer white crystals within a grayish matrix interpreted as a trachyte [*Sautter et al.,* 2015; *Cousin et al.,* 2017] (Figure 3-18a). Note that the LIBS spot size is often smaller than these crystals, enabling almost-pure mineral analysis, like in point 5. Becraft's averaged composition reveals particularly high SiO_2 and K_2O reaching 76.8 and 4.2 wt. %, respectively, in point 3 where barium is the most elevated, with 1000 ppm (see Table A6). Al_2O_3 and Na_2O are also moderate to high in comparison with most ChemCam data (see Table A6). These elevated values, along with appearance of the target point as a light-toned mineral, suggest the occurrence of Na-K-rich feldspar, confirmed by a CIPW norm suggesting approximately 40% plagioclase and 25% orthoclase. Rubidium and barium may be related to these potassic minerals. This is in agreement with higher K_2O contents when Rb is elevated. In addition, positive trends between Ba and orthoclase abundances calculated from the CIPW

norm, support their occurrence within these feldspars. Moreover, point 5 is the highest in rubidium, with 443 ppm (where the abundance is relatively uncertain due to a lack of standards in this abundance range). Looking at the RMI mosaics taken before and after LIBS shots (Figure 3-18a), the grayish material has been removed, and a white crystal measuring around 470 µm i.e., slightly larger than the LIBS spot size, appears at the surface. This mineral is interpreted as an alkali feldspar regarding elevated SiO_2, Al_2O_3, Na_2O and K_2O content. Since FeO and MgO contents are depleted but not equal to zero (4.19 wt. % and 1.49 wt. % respectively), it is likely that the feldspar sampled by ChemCam is slightly contaminated by the grayish matrix. Depth profiles in Figure 3-19 reveal increases of Rb, Al, K, Si and Na intensities for the first five shots while remaining shots display quite constant intensities. This suggests that immediately after dust removal, the laser probed an alkali-alumina- rich silicate, i.e., a light-toned alkali feldspar as inferred by the RMI mosaic. Therefore, we suggest that rubidium is associated with alkali feldspars in this trachyte. This is in agreement with an enrichment of barium often seen in terrestrial K-bearing minerals [*Deer et al.,* 2001]. As observed on Earth in *Deer et al.* [2001], elevated amounts of Rb and Ba in this target along with high alkali, silica and aluminum contents relative to most ChemCam data reinforce the idea of a high degree of differentiation in the source magmatic system or a low degree melting of the Martian mantle in agreement with *Sautter et al.* [2016].

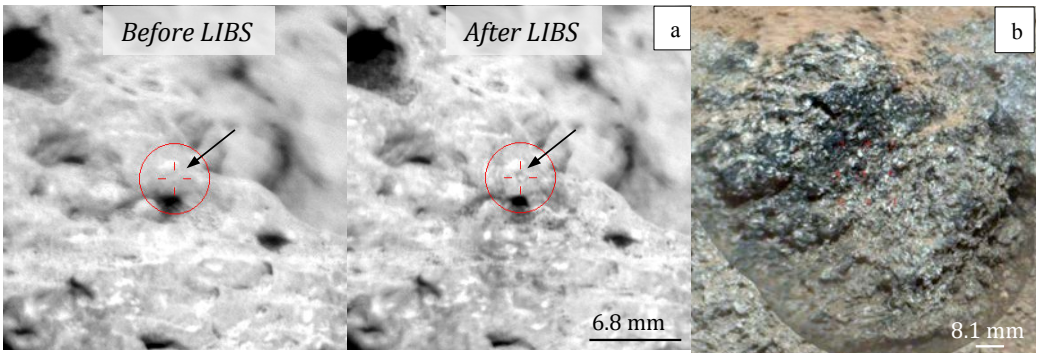


Figure 3-18 RMI image of (a) Becraft point 5 before and after LIBS shot. The black arrows are the location of the laser shot and show the appearance of a whitish grain after LIBS. (b) RMI image merged with a colored Mastcam image of Wilkinson.

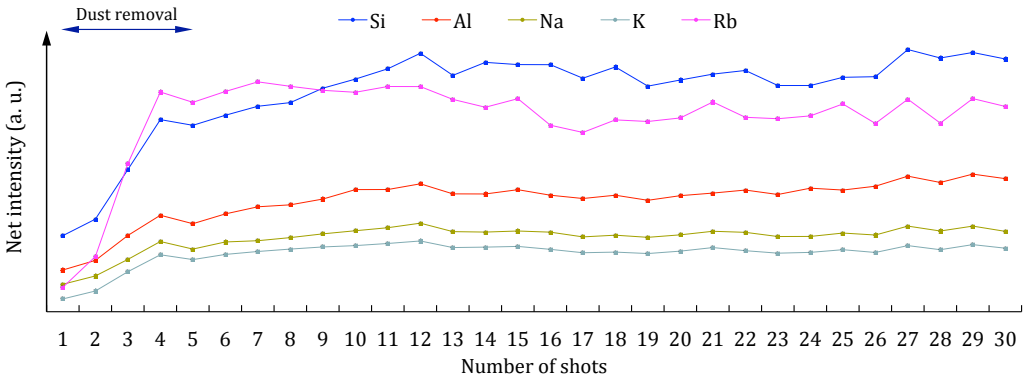


Figure 3-19 Elemental peak intensity trends with depth in point 5 of Becraft.

The highest Ba targets detected by ChemCam are encountered in Chakonipau, Sledgers, and MeetingHouse_2 float rocks, located in the Hummocky Plains and observed on sols 338, 381 and 653 respectively. These rocks have been classified as cryptocrystalline trachytes [*Sautter et al*. 2015, *Cousin et al*. 2017]. Note that the barium concentration in Sledgers #4 may be poorly estimated, but remains elevated. The LIBS spot being larger than the grain size in these fine-grained felsic targets, each LIBS point sampled a mixture between the matrix and minerals (RMI available on NASA's Planetary Data System).

All three targets are in average Ba-rich, SiO_2-rich (>60 wt. %) and alkali-rich (Na_2O+K_2O >7wt. %), see Table A6). As described earlier, the Ba emission line of choice is spectrally close to an interfering Si line, but in this case an asymmetric Si peak displaying a large bump on its right side validates the occurrence of a significant Ba peak. Al_2O_3 is elevated (>15 wt. %), while CaO is low (mainly < 4 wt. %). Lithium, strontium and rubidium compositions are moderate to low in comparison with most of the ChemCam. A CIPW norm calculation performed on ChemCam major-element compositions reveals high amounts of felsic materials such as plagioclase: 45% in Chakonipau, 28.5% in Sledgers and 45.5% in MeetingHouse_2, and orthoclase > 14% in all of these samples. This suggests that Ba is associated with these potassic minerals.

Besides point 2 that contains the lowest Ba concentration, Chakonipau barium contents display a strong positive correlation with aluminum and a slight positive trend with an orthoclase component calculated from the CIPW norm. This supports Ba association within these minerals. In addition to elevated Ba concentrations, Sledgers contains three points, #1, 5 and 8, which also have high Sr contents. Interestingly, Sr, Ba, Al_2O_3 and Na_2O are strongly positively correlated, and so are Ba and K_2O contents. This also suggests the occurrence of these elements within alkali phases, specifically their correlations with plagioclase and orthoclase abundances calculated from CIPW. As a result, Sr and Ba would be mainly hosted within these two types of minerals mixed within the matrix. MeetingHouse_2 points display positive correlations between Rb and Ba, and Sr and Ba. This suggests their occurrence in the same phase. In addition, Ba and K_2O contents display positive trends with the orthoclase component from the CIPW calculations (except point 1 containing lower Ba). Hence, barium would be mostly contained within these potassic minerals.

Wilkinson (observed sol 365) is another rock encountered in the Hummocky plains and enriched in barium, with an average of 495 ppm. Note that the barium content in point 7 may be poorly estimated due to a lack of standards in this abundance range. Unlike the previous target, it is a coarse-grained rock with granoblastic texture showing micrometer-size white crystals interpreted as feldspars and classified as a quartz-diorite/granodiorite by *Cousin et al.* [2017] (Figure 3-18b). Indeed, the high averages of SiO_2 (62.3 wt. %) and alkali contents (>7 wt. %) are associated with high alumina content (19.8 wt. %). The CIPW norm suggests 68% plagioclase and 21% orthoclase. The Li content is low, with moderate Sr and Rb concentrations (35 and 132 ppm, respectively). We can observe that Rb, Ba, SiO_2, Al_2O_3, Na_2O and K_2O concentrations are positively correlated, suggesting their occurrence within an alkali- alumina- rich silicate phase. This is supported by strong positive trends of Rb and Ba with orthoclase abundances and slighter correlations with plagioclase abundances calculated from the CIPW norm. Therefore, barium and rubidium are likely mainly hosted within these light-toned felsic minerals.

In conclusion, alkali feldspars are the main source of Sr, Rb and Ba in these evolved igneous rocks. This has been observed on Earth within a wide range of alkali-rich rocks. For instance, in unaltered alkali basalts from the Mid-Atlantic ridge at 43°N, the bulk barium and strontium concentrations are more elevated in rocks containing the highest bulk potassium content and the highest orthoclase abundances from the CIPW calculations (Sr = 1240 ppm, Ba = 500 ppm, K_2O = 1.59 wt. % and Or = 9.4 % in rocks 3-10) [*Shibata et al.,* 1979]. Indeed, these elements tend to easily replace potassium in these crystals and behave incompatibly: they were likely concentrated along with K, Al and Si during partial melting or late stage differentiation of a magmatic system [*Deer et al.,* 2001].

3-4.2 Trace enrichments in sedimentary rocks

Lithium, strontium, rubidium and barium enrichments in sedimentary rocks are usually related to source materials, sedimentary deposition and/or erosion. Below we discuss the observed enrichments of these elements in Gale sedimentary targets. All but two of them are located in the Kimberley region, which is characterized by potassic sandstones. The other two were found in a nearby soil-filled depression informally called Hidden Valley (sols 705-720).

Most of the Li-rich targets are analyzed in rocks containing high alkali contents: (1) Rocknest_3_2, a vuggy layered outcrop analyzed at sol 83 at Yellowknife Bay, with point 8 containing up to 102 ppm, (2) Frome Rocks, millimeter-size pebbles and soil with micrometer-size white minerals smaller than the LIBS spot size within a darker matrix in a few pebbles, located on sol 584, with point 5 reaching 119 ppm, and (3) McSherrys point 5, a millimeter-size white grain that appeared homogeneous in the RMI image, in a sandstone encountered in the Liga member in the Eastern Kimberley on sol 594, with 77 ppm of lithium. Note that Li contents in Frome_Rocks #5 and McSherry #5 may be poorly estimated due to the lack of standards in this abundance range. Rocknest_3_2 lithium enrichment has been already discussed by *Ollila et al.* [2014] and is thought to be associated with an Al-rich silicate that has a detrital origin. We will thus focus on the other targets.

Frome_Rocks consists of three points, #3, #5 and #6, located on pebbles. According to the RMI, LIBS points have sampled the whitish minerals and the darker matrix. They are high in magnesium, potassium and rubidium, and moderate to high in lithium (see Table A6). Point 5 has the highest lithium content measured by ChemCam, with 119 ppm, and displays the highest potassium (K_2O = 5.6 wt. %), magnesium (MgO = 18.3 wt. %) and rubidium (Rb = 586 ppm) contents in this target. Note that Rb content may be poorly estimated. Shot by shot analysis in point 5 shows an increase of Li with depth and strong correlations with Mg, K, Al, and Si, with similar slopes and slight positive trends with Na and Rb (Figure 3-20a). Ca is inversely correlated with Li. Moreover, a strong CaF signature is observed [*Forni et al.,* 2015]. ChemCam's detection limit for fluorine is about 0.2 wt. %, and this element has been already found in Gale crater as Ca-depleted Al-rich silicates and fluoroapatites and/or fluorites [*Forni et al.,* 2015]. This minimal amount of F and positive correlations between Mg, K, Al, Si, Rb and Li in point 5 support the occurrence of a Li- F- bearing Mg- K- Al- rich

silicate like mica [*Foster,* 1960; *Ure and Berrow,* 1982]. In addition, a few clay minerals like illite can also include F, Li and Rb within their structure [*Millot*, 2013]. As a result, one of these phases may be the host of lithium: the capacity of Li to substitute for Mg and Al can explain the positive correlations observed between those elements [*Kogel,* 2006]. Mica is not observed by CheMin in the Windjana drill sample, located at Kimberley [*Treiman et al.,* 2016]. This is completely consistent with our results, as ChemCam showed no fluorine within the Windjana drill hole itself even though F was observed in nearby targets. We must conclude that the presence of mica is variable in these sediments. Weathering of micas produces illite and then smectite [*Deer et al.,* 1975], which are identified by CheMin. In addition, martian meteorite magmatic inclusions contain some of this phase [*Johnson et al.,* 1991; *Brearley,* 1998]. Therefore, the presence of micas as a source of lithium seems very reasonable [*Forni et al.,* 2015]. The occurrence of Li within a F-bearing Mg- alkali-rich clay like illite, as observed in several locations on Earth, is also conceivable [*Millot,* 2013]. An alternative is the incorporation of lithium within a Mg-rich amorphous phase, as the amorphous component inferred by CheMin and APXS in the Windjana sample (MgO ~ 21.6 +/- 9.6 wt. %) [*Treiman et al.,* 2016].

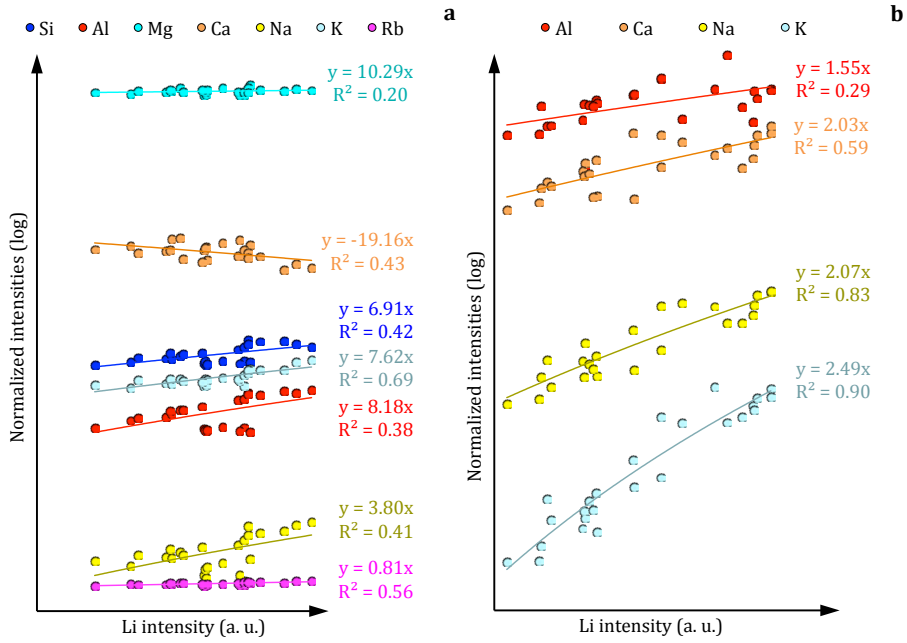


Figure 3-20 Li I 671 nm peak intensity variations versus elemental intensity trends without dust contribution in (a) Frome Rock point 5 and in (b) Mc Sherrys point 5. Correlation coefficients and slopes of each lineary trend are indicated.

The homogeneous light grain McSherrys (point 5) displays the highest lithium content in this target with 77 ppm (Li in points 1-4 and 6-10 are < 11 ppm). It is likely LIBS sampled a single phase or a mix of micrometer-size minerals smaller than the RMI resolution and a whitish matrix. In contrast to other locations, this point is particularly enriched in Al_2O_3, with 28.2 wt. %, and in K_2O, with 2.8 wt. %, and is MgO-poor, with 0.9 wt. %. Shot by shot analysis reveals various trends in Li intensity with depth as shown in Figure 3-21: the Li signal increases during the first five shots corresponding to the dust removal [*Meslin et al.,* 2013] and is constant until shot #14, where Li intensity starts decreasing. This suggests that

LIBS analyzed a specific grain enriched in lithium, located at the surface between shot 6 and 13. Li is strongly correlated with K, Ca, Na and Al, as inferred by similar high slopes in Figure 3-20b. Thus, a feldspar grain could have been sampled by LIBS from shot # 6 to 13 and would be a potential source of lithium. This pebble grain displaying a distinct composition in comparison with the other McSherry points, supports an inherited chemistry from its source, and thus a detrital origin in agreement with *Le Deit et al.* [2016].

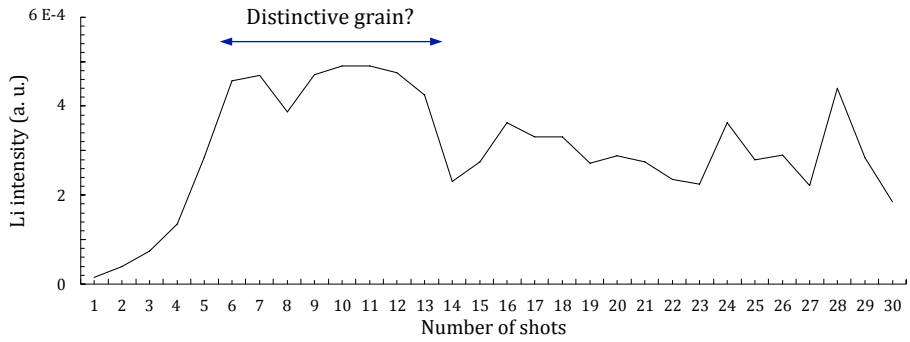


Figure 3-21 Li 671 nm peak intensity trends with depth in point 5 of Mc Sherrys.

In conclusion, lithium is mainly associated with K-bearing phases in alkali grains. At Kimberley, *Le Deit et al.* [2016] suggested that potassic minerals have primarily a detrital origin, with at least two major sources, one being K-rich igneous rocks and the other low-alkali basaltic rocks providing mafic minerals [*Treiman et al.,* 2016]. The feldspar in McSherry point 5 would be the source of lithium and is the most elevated in K_2O content in this target. It could thus come from potassic igneous rocks. In Frome_Rock point 5, the occurrence of potassic micas or other phyllosilicates as lithium-fluorine-rubidium hosts may have a similar origin. As well documented on Earth by *Lyons and Welch,* [1997], lithium that is mobile at low pH may have originated within these minerals due to strong K- Li (-F) affinity. This type of acidic environment has been already described by *Nachon et al.* [2016] for the formation of dendritic aggregates and the occurrence of ferric sulfates at Pahrump Hills. Another hypothesis is that Li may have been liberated by the weathering of primary igneous minerals, and incorporated in potassic minerals like phyllosilicates and feldspars prior to sedimentation.

Most of the Sr-rich targets are encountered in rocks containing high alkali contents: (1) Soledad_Pass, a Fe-K-rich filled fracture observed on sol 794, with 2695 ppm with a standard deviation σ of 8211 ppm (due to a unique point displaying a very high Sr content, described below); (2) in Link, a felsic conglomerate with millimeter-size white, grayish and dark grains observed on sol 27, with 1424 ppm (σ = 460 ppm); (3) in Carrara, a K-rich float rock with hundreds to few micrometer-size white grains within a darker matrix containing 1690 ppm (σ = 475 ppm) (points 1-2-3 only, the others are located in the soil); and (4) in Perdido on sol 725 with very similar texture, with 740 ppm (σ = 430 ppm) of strontium. Note that strontium concentrations in Carrara #3 and Perdido #13 may be poorly estimated due to the lack of standards in this abundance range. These elevated Sr values are measured in all points for each target. Therefore, these enrichments are not local and may suggest alteration

processes. As strontium enrichments in Link and in Soledad_Pass have been already discussed in *Ollila et al.* [2014] and *Nachon et al.* [2014] and related to strontium association with feldspar phases and Fe- K- rich phases, respectively, we will focus on the other targets.

Carrara and Perdido are particularly enriched in potassium (see Table A6). According to the RMI images, LIBS sampled generally dark-toned surfaces rather than a single whitish grain as might be indicative of a felsic clast. Their CaO contents are similar, at ~5 wt. %. They have an intermediate compositions for Gale rocks, with Al_2O_3 ~10 wt. % and FeO ~21 wt. %. Figure 3-22a shows that the Perdido observation points have a strong positive correlation between Sr and K_2O contents, considering the Sr-rich locations. Strontium is thus associated with potassic phases. Depth profiles of point 7 show a constant Sr, K, Fe and Mg composition, as presented in Figure 3-22b. According to the RMI image, point 7 analyzed the dark matrix, containing potassium, iron and magnesium as well as strontium. This is consistent with higher Sr contents in the Cooperstown and Kimberley areas, where Fe-rich felsic sandstones were encountered [*Le Deit et al.,* 2016]. This illustrates K-Sr substitutions and possibly also strontium adsorption on clay minerals in sandstones, as typically observed on Earth [*Short,* 1961; *Bilgin et al.,* 2001].

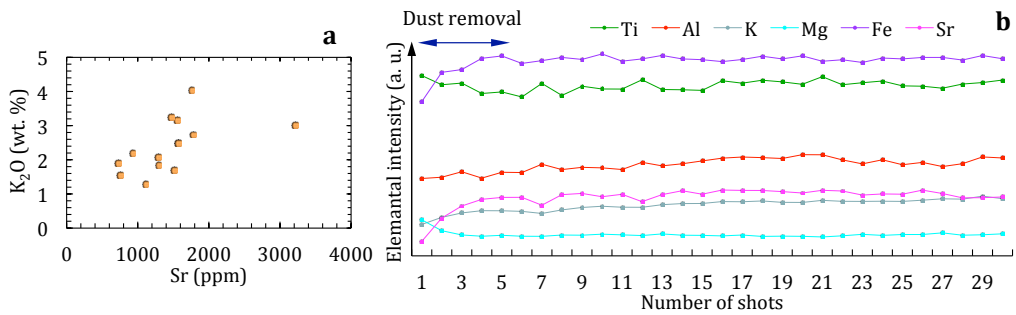


Figure 3-22(a) Strontium content versus potassium in Perdido and (b) elemental peak intensity trends with depth in point 7 of Perdido.

Calcium is not generally well correlated with Sr for Gale rocks but correlations can occur in a few targets such as in calcium sulfate veins (e.g., Deep_Spring point 9), as it has been shown for many Ca-sulfate veins displaying Sr content of 300-400 ppm [*Nachon et al.,* 2014]. High strontium abundances reveal Ca/K substitutions in plagioclases such as albites and anorthites (e.g., Link [*Ollila et al.,* 2014]) and/or adsorption on clay minerals. The occurrence of these latter supports aqueous alteration processes. As observed on Earth, strontium could have been leached from the host rock by acidic and oxidizing fluids or simply by fluid circulation [*Short,* 1961]. Sr sorption on clays is then enhanced in more alkaline streams. These kinds of circum-neutral oxidizing environments have been already observed in Gale crater by *Lanza et al.* [2016] with the precipitation of manganese oxides in fracture fills at Kimberley.

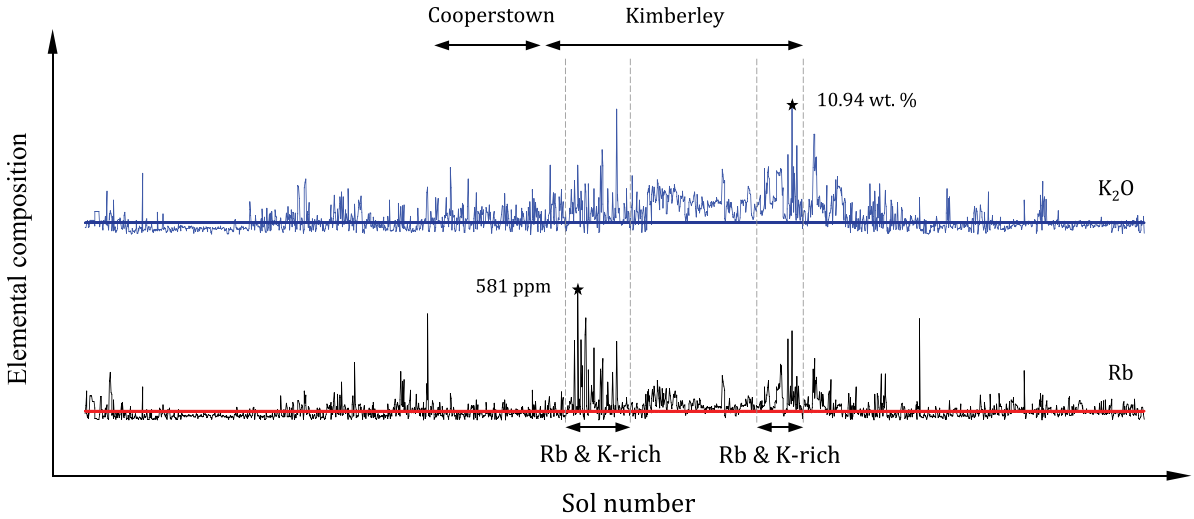


Figure 3-23 Rb distribution in Gale crater for ChemCam targets up to sol 1000 (black line) and Rb average (red line), and K_2O distribution in Gale crater for ChemCam targets to sol 1000 (light blue line) and its average (dark blue line). The maximum values are indicated by the black stars.

Most of the Rb-rich targets contain elevated potassium values and are mainly concentrated at Kimberley, as shown in Figure 3-23: (1) Frome Rocks, discussed above in the context of Li, with 210 ppm, (2) Egan point 4, a pebbly sandstone enriched in Si, Al, Na, K and Sr encountered in the Liga member in the northern part of Kimberley on sol 581, with 505 ppm, and (3) Kalumburo point 3, a feldspathic 2 mm-size pebble cemented within a bedrock located in the Liga member in the southern Kimberley on sol 632, with 392 ppm (see Table A6) [*Le Deit et al.,* 2016]. Note that their Rb contents may be poorly estimated due to the lack of standards in this abundance range.

Point 4 probed a white pebble as part of the Egan target. According to the RMI image, the laser ablated the left part of this pebble, enabling the analysis of the grain itself. It is silica-, alumina- and alkali-rich. Magnesium is also moderately high in this target (MgO = 6.5 wt. %). Depth profiles of point 4 reveal an increase of rubidium, correlated with Si, Al, Mg, Ca, K and Na as shown in Figure 3-24. A high CaF signal is also observed. This is in agreement with an association with alkali and Mg- Al- rich silicates such as clay or mica, but an apatite grain or a feldspar mixed with another phase should not be ruled out.

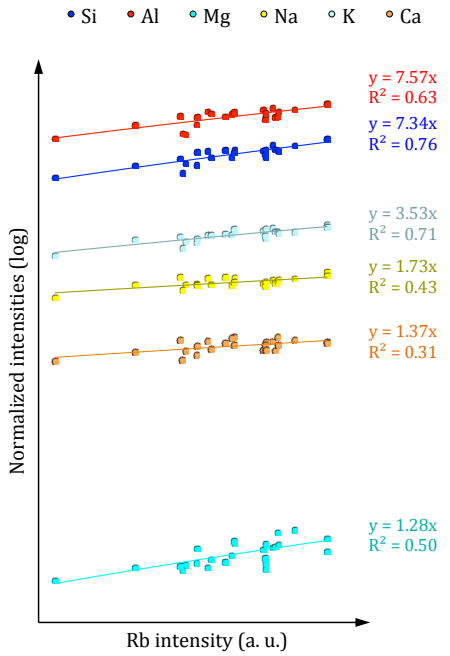


Figure 3-24 Rb I 780.24 nm peak intensity variations versus elemental intensity trends without dust contribution in Egan point 4. Correlation coefficients R^2 and slopes of each lineary trend are indicated.

The highest potassium content analyzed by ChemCam is Kalumburo point 3 and displays 10.94 wt. % of K_2O and a sanidine-like composition [*Le Deit et al.,* 2016]. The RMI image shows that ChemCam sampled the whole whitish grain. As shown in Table A6, silica, alumina and alkali concentrations are elevated, and iron and magnesium contents are close to zero. As a result, the image and its composition suggest that a pure feldspar such as sanidine has been analyzed. In addition, this point is elevated in Rb, Sr and Ba with 392, 1105 and 1178 ppm, respectively. Its depth profile reveals increasing Rb and Sr intensities with depth and positive correlations with Si, Al, Na and K, and negative correlations with Fe and Mn. It is likely that Rb, Sr and Ba are located in a K-bearing grain such as sanidine.

Therefore, rubidium is enriched in rocks presenting K-bearing Al-rich silicates like micas, clays or sanidine. This suggests K-Rb substitutions as observed on Earth [*Deer et al.,* 2001].

In conclusion, enrichments in trace elements in these sedimentary targets are mainly related to potassic alumina-rich silicates such as feldspars. As summarized in Table 3-4, most of these minerals are likely coming from K-rich igneous rocks and were transported into Gale crater as part of the sediment load and other Kimberley felsic detrital minerals [*Treiman et al.,* 2016; *Le Deit et al.,* 2016]. Enrichments are also due to clay minerals, which are likely authigenic, but could be detrital. Rubidium and its host phase may have originated from the same K-rich igneous rock sources [*Treiman et al.,* 2016; *Le Deit et al.,* 2016] since this trace element has low mobility due to its strong affinity for K-bearing phases [*Heier and Billings,* 1970, *Wedepohl,* 1978]. However, strontium and lithium are relatively mobile at low pH and could have been liberated by weathering from host minerals. In this scenario, Sr would have been adsorbed on K-phyllosilicates. Li enrichments in the potassic alumina-rich silicates can be mainly related to two processes: either the lithium originates from these minerals, or else it has been incorporated during secondary processes in these phases where the strong K- Li-

and/or Li- F- affinities prevent the later release of these elements from these phases. Indeed, lithium is relatively immobile since fluoride compounds have low solubility especially at circum-neutral and basic pH [*Stubblefield and Bach*, 1972; *Lyons and Welch,* 1997].

3-5 Gale crater viewed by ChemCam

3-5.1 Bimodal composition in Gale crater

As described in previous studies, one of the main striking features at Gale crater so far is the discovery of silica- and alkali- rich rocks, such as feldspathic pebbles, K-rich sandstones at Kimberley, and felsic igneous rocks, together with a variety of basaltic material along Curiosity's traverse prior to arriving at the base of Mount Sharp [*Cousin et al.,* 2014, 2015; *Le Deit et al.,* 2016; *Sautter et al.,* 2014, 2015, 2016]. As presented in *Cousin et al.* [2017], mafic rocks mainly identified as basalts and gabbros contain low silica contents (SiO_2 < 52 wt. %). In addition, the main group of sedimentary rocks has a basaltic composition comparable to mafic igneous rocks with SiO_2 < 52 wt. %, and would originate from erosion and relithification of these basaltic materials [*Bridges et al.,* 2016]. The previous section showed that Li, Sr, Rb and Ba tend to be incorporated within potassic alumina-bearing silicates, rather than mafic minerals. As a result, in order to study their distributions in Gale's surface materials, we focus on an observed bimodal distribution of whole-rock compositions: silica-poor rocks (SiO_2 < 52 wt. %) and silica-rich rocks (SiO_2 > 52 wt. %).

The compositional distribution of major and trace elements is presented in the boxplots in Figure 3-25. Their averages are listed in Table 3-5. Materials with high silica reflect low iron and magnesium targets with high alkali concentrations (4.0 - 8.1 wt. % in 75% of the data, see the boxes in Figure 3-25), while low silica targets are more depleted in alkali contents varying between 2.5 and 4.6 wt. % in most points. Calcium is equally distributed in both groups (i.e., Ca-pyroxenes, plagioclases and apatites and/or Ca-sulfates mixed within the host rock).

Table 3-5 Average of major-element compositions in oxide weight percent and of trace element compositions in ppm in Gale for silica-rich and silica-poor ChemCam targets without considering soils, and compositions of the Martian meteorite NWA7533 bulk clasts analyzed by *Humayun et al.* [2013]. [1]

	Gale ChemCam average				NWA7533 clast compositions							
	Si-poor materials		Si-rich materials		Monzo-nite clast I	Monzo-nite clast II	Micro-basalt clast VI	Micro-basalt clast VI	Micro-basalt clast VI	Micro-basalt clast VI	Noritic clast IX	Bulk[2]
	AVG	STD	AVG	STD								
SiO_2	45.2	3.6	57.3	5.2	63.0	53.0	46.7	46.5	47.6	46.6	48.2	48.3
TiO_2	1.1	0.6	1.0	0.8	0.22	0.4	1.08	1.1	1.11	1.14	0.53	1.02
Al_2O_3	10.8	3.8	16.7	4.9	17.5	13.6	12.5	13.1	13.67	13.9	0.9	10.7
FeO	20.6	4.1	11.6	6.0	3.59	8.1	15.6	14.4	13.9	14.6	28.7	16.6
MgO	7.1	3.3	3.0	2.4	0.78	3.6	8.18	7.17	6.6	6.0	15.0	10.9
CaO	5.8	2.5	5.3	2.6	2.16	11.4	9.4	10.5	10.6	10.9	5.5	7.04
Na_2O	2.8	1.1	4.8	1.7	5.01	1.81	3.92	4.22	4.4	4.5	0.1	2.8

K_2O	1.0	0.9	1.6	1.3	7.19	5.58	0.33	0.34	0.32	0.33	0.20	0.47
Total	94.1	4.9	99.8	3.7	99.5	97.4	97.7	97.3	98.2	98.0	99.2	97.8
Li	13	8	13	9	1	4	11	11	12	12	21	n.d.[3]
Sr	64	108	157	154	105	142	157	177	180	190	6	152
Rb	57	50	74	56	387	326.5	5.5	5.3	4.6	4.7	12.3	13.0
Ba	75	67	194	237	345	644	82	92	89	98	47	98

[1] Average composition (AVG) and standard deviation (STD) for 3701 Si-poor and 1001 Si-rich Gale points are shown. [2] The bulk composition has been analyzed by *Wittmann et al.* [2015]. [3] n.d. for non-determined concentration.

Most of the soluble incompatible trace elements, Sr, Rb and Ba, are higher in alkali-Si-rich materials than Si-poor materials with averages of 157 ppm versus 64 ppm, 74 ppm versus 57 ppm and 194 ppm versus 75 ppm, respectively. This is consistent with their association with alkali minerals such as alkali feldspars and K-phyllosilicates (see section 3-1.3). However, lithium content is quite constant in both materials. Indeed, as described in section 1.3, Li is usually associated with magnesian phases like pyroxene and Mg-micas, and with more alkali-rich minerals such as K-feldspars.

3-5.2 Gale crater composition compared to Martian meteorite compositions

In this section, the previously described Gale materials are compared to Martian meteorites. The vast majority of martian meteorites are igneous and rarely include soils; soils were therefore excluded from ChemCam data for comparison [*Rao et al.,* 1999; *Barrat et al.,* 2014].

Around 150 Martian meteorites have been collected on Earth up to now, and most of them have been precisely analyzed [*Meyer Compendium,* 2015]. Among these Martian meteorites, ~82% are classified as shergottites, ~14% as clinopyroxenites (nakhlites), 3% as dunites (chassignites) and 1% is considered as orthopyroxenite. Most of them were found in desert surroundings such as Northern Africa and Antarctica. Their terrestrial exposure age can be important, as terrestrial contamination may occur, and the enrichment of strontium and barium contents can be considered as an evidence of such weathering. Therefore, Sr and/or Ba-rich meteorites need to be studied with caution.

Nakhlites and chassignites are coarse-grained ultramafic cumulate rocks with relatively young crystallization ages, ~1.3 Gyr, thus representing Middle Amazonian crust. Shergottites are mafic to ultramafic rocks with a wide range of Mg number (from ~15 to 75) with even younger crystallization ages, < 600 Myr, thus sampling Late Amazonian crust [*Nyquist et al.,* 2001]. Therefore, the age distribution of these mafic and ultramafic SNCs is not representative of the surface age distribution observed in the Southern hemisphere (> 3 Gyr) corresponding to Noachian and Hesperian ages, and in Gale crater, which most likely formed during the Early Hesperian period, 3.5-3.8 Gyr [*Tanaka et al.,* 2014]. Moreover, looking at the average compositions of these meteorites, most incompatible element contents (Li, Sr, Rb, Na_2O, K_2O and Al_2O_3) are particularly low, even more depleted than low-silica ChemCam targets. This is consistent with most SNCs being mafic-ultramafic basalts and

cumulates. These meteorites are neither representative of Noachian-Hesperian terrain in terms of age, nor of Gale materials in terms of chemical composition [*Nyquist et al.,* 2001; *Taylor and McLennan,* 2009].

In contrast, the recently found regolith breccia NWA 7034 [*Agee et al.*, 2013] paired with NWA 7533 [*Humayun et al.,* 2013] and NWA 7475 [*Wittmann et al.*, 2015], dated at ~4.44 Ga for the components of the breccia [*Nyquist et al.,* 2016], may be more typical example of the Noachian crust [*Wittmann et al.*, 2015; *Hewins et al.*, 2017]. While Gale crater is early Hesperian in age, the igneous basement rock at the rim of the crater, which is the source for the clasts and sedimentary rocks in the crater, are Noachian, and so are likely to be similar in age to the martian meteorite breccia. It is a polymict breccia consisting of a fine-grained interclast matrix with various clasts of igneous rocks including leucocratic feldspathic clasts and impact melt rocks [*Humayun et al.,* 2013]. It contains leucocratic monzonitic clasts (clast types I and II) predominantly consisting of orthoclase, Na-rich plagioclase, augite, chlorapatite and ilmenite, along with fine-grained (20-100 µm) basalts called microbasalts and noritic clasts (clast types VI and IX) consisting of orthopyroxene, pigeonite with augite, plagioclase, minor chloroapatite, and Cr-rich magnetite. The breccia meteorite compositions are reported in Table 3-5 [*Humayun et al.,* 2013; *Wittmann et al.,* 2015]. The bulk composition is mafic (see Table 3-5) [*Agee et al.,* 2013; *Wittmann et al.,* 2015]. The boxplots in Figure 3-25 a-b present their minor- and major-element contents divided into mafic (clast types VI and IX, yellow diamonds), felsic (clast types I and II, orange diamonds), and bulk compositions (red stars). The elemental abundances of most magnesian rocks in Gale crater are relatively similar to the bulk abundances of the breccia except for lower Rb and FeO, and higher MgO concentrations. In addition, microbasalt and noritic clast compositions are consistent with most of the low-Si Gale rocks, except for higher Rb and K. Overall, this suggests that the low-silica group from Gale has a mafic-like composition. By contrast, the high silica group contains higher SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, Sr and Rb contents than the Martian breccia bulk composition, while FeO, MgO and CaO are more depleted. Moreover, in term of silica, aluminum, magnesium, iron, sodium and strontium most alkali-rich targets are closer in composition to monzonitic clasts. However, Gale alkaline rocks have significantly lower K_2O, Rb and Ba concentrations, and higher Li, in comparison with these evolved meteoritic clasts.

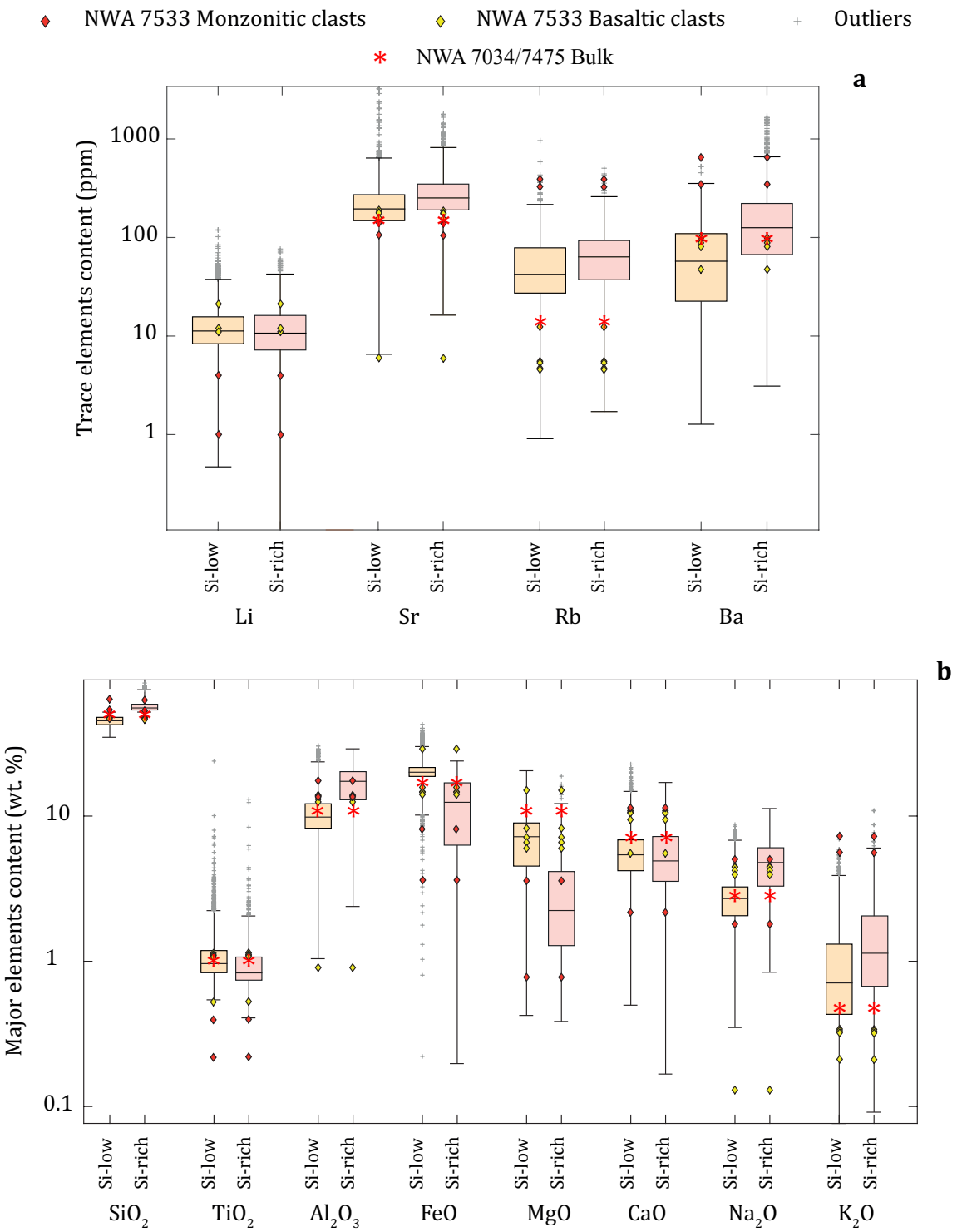


Figure 3-25 Box plots of (a) Li, Sr, Rb, Ba and (b) major element abundances in silica-low (orange boxes) and silica-rich (red boxes) materials observed by ChemCam in Gale crater. The Gale median is the line in the middle of the box, the lower edge of the box is the first quartile and the upper edge is the third quartile. The black lines on each side extend to the most extreme values except the outliers (gray crosses). The red diamonds represent the composition of the monzonitic clasts from NWA 7533, and the yellow ones show the composition of its basaltic clasts.

We can note that 25% of Li data (black line below the box in Figure 3-25a), and K, Rb and Ba outliers (crosses in Figure 3-25 a-b) overlap well with these monzonitic phases. Hence, the high silica group composition is close to a felsic-like composition. This Martian meteorite described as "a geological field conveniently aggregated in one rock" [*Agee et al.*, 2013] shares some striking similarities with Gale crater rock compositions, especially between magnesian materials as seen by ChemCam and mafic basaltic and noritic clasts. Alkali materials have a composition fairly comparable to monzonitic clasts enriched in incompatible elements, except notable lower potassium and trace element abundances. These differences between Gale rocks and the breccia compositions are likely due to distinct mineralogical assemblages: for example, no sedimentary amorphous phase was found in the meteorite [*Wittmann et al.,* 2015]. In addition, we considered both sedimentary and igneous rocks in Gale while we focused on igneous clasts from the Martian meteorite: these two types of materials have distinct chemical compositions. Indeed, the abundances of major and trace elements in sedimentary rocks are affected by diverse secondary processes that are mainly dependent on host rock compositions and environmental conditions, while unaltered igneous phase compositions are driven by magmatic processes, e.g., as described in section 3-4.1. However, the affinity of Sr, Rb and Ba for K-bearing minerals is strong enough to display coherent trends to the monzonitic clasts from the Martian meteorite, with more elevated amounts in alkaline materials. In conclusion, the chemical behavior of these trace elements in sedimentary and igneous rocks from Gale crater is comparable with that of the Noachian breccia.

3-6 **Conclusion**

Trace element quantification using ChemCam has been updated since *Ollila et al.* [2014] with an expanded set of standards that provides a better representation of the compositional ranges observed at Gale crater, on Mars. Univariate models were favored in this study to quantify minor elements since this straightforward method gives results as good as the multivariate calibrations sometimes used previously for these elements. The results are improved by better accuracies for Li and Ba, evidenced by the more accurate abundances provided by the calibration models for the onboard standards with known abundances. Mars target values are still consistent with the previous Mars calibrations.

ChemCam sampled materials that have a bimodal composition, being silica-poor ferro-magnesian and silica-rich alkaline, similar to the Martian breccia meteorite NWA 7533. Monzonitic clasts from this meteorite and Gale alkali rocks are both enriched in incompatible elements. However, potassium and trace element abundances are more depleted in Gale crater. The basaltic clasts from NWA 7533 and Gale magnesian rocks are both enriched in compatible elements. Li, Sr, Rb and Ba quantified in the first 1000 sols in Gale crater on Mars are in agreement with the soluble incompatible major elements (Si, Al, Na, and K) enriched in alkali materials and depleted in more magnesian materials, similar to their composition in the meteoritic clasts. As a result, the chemical behaviors of trace elements including strontium, rubidium and barium within the Noachian meteorite NWA 7533 and Gale crater rocks are

fairly comparable, certainly due to their affinity with potassium [*Farley et al.,* 2014; *Sautter et al.,* 2016].

Finally, enriched lithium, strontium, rubidium and/or barium targets have been encountered in Gale, especially in the Kimberley area where K-rich sandstones have been found, as described in *Le Deit et al.* [2016]. These enrichments are mainly related to the presence of alkali materials, particularly the K-bearing minerals groups: mica, feldspar and K-phyllosilicate. They are mainly associated with minerals that underwent secondary processes like erosion and/or weathering (occurrence of clay minerals and detrital feldspars for example) or that come from evolved magmatic systems or low partial melting. This provides more evidence of a complex magmatic history as described in *Stolper et al.* [2013] and *Sautter et al.* [2015, 2016], and potential surface aqueous alteration in Gale crater.

Acknowledgements

The major element compositions, LIBS spectra and RMI images from ChemCam are listed in the tables and the supplementary table, and can be found on http://pds-geosciences.wustl.edu/missions/msl/chemcam.htm .

The teams supporting development, flight, and Mars operation of the *Curiosity* rover and the ChemCam instrument are thanked for their part in this work. We also thank our reviewers, editor in chief, and associate editor for their useful and thoughtful comments that improved the manuscript. This work was supported by CNRS in France and by NASA's Mars Exploration Program in the US.

References

Anderson, R., et al. (2015). ChemCam results from the Shaler outcrop in Gale crater, Mars. *Icarus*, *249*, 2-21.

Barrat, J. A., et al. (2014). No Martian soil component in shergottite meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *125*, 23-33.

Beck, P., et al. (2016, March). Carbon Detection with ChemCam: Laboratory Studies and Mars Results, paper presented at 47th *Lunar and Planetary Science Conference*, Lunar Planetary Institute, the Woodlands, TX.

Bilgin, B., Atun, G., & Keçeli, G. (2001). Adsorption of strontium on illite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *250*(2), 323-328.

Brearley, A. J. (1998). Rare K-bearing mica in Allan Hills 84001: Additional constraints on carbonate formation. *LPI Contribution No 956*, 6, Houston, TX.

Bridges J. C., et al. (2016). Igneous differentiation on Mars: trachybasalts in Gale crater, paper presented at 47th *Lunar and Planetary Science Conference*, Lunar Planetary Institute, The Woodlands, TX.

Campbell, J. L. (2012). The instrumental blank of the Mars Science Laboratory alpha particle X-ray spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *288*, 102-110.

Clegg, S. M., et al. (2017). Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,* 129, 64-85.

Cousin, A., et al. (2011). Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *66*(11), 805-814.

Cousin, A., et al. (2014). Chemistry of Coarse Particles in Soils and Their Relationship with Local Rocks, paper presented at *8th International Conference on Mars,* LPI Contributions, 1791, 1095, Pasadena, CA.

Cousin, A., et al. (2015, March). Igneous Rock Classification at Gale (Sols 13-800), paper presented at 46th *Lunar and Planetary Science Conference*, Lunar Planetary Institute, the Woodlands, TX.

Cousin, C., et al. (2017). Classification of Igneous Rocks analyzed by ChemCam at Gale Crater, Mars. *Icarus, in press*, doi:10.1016/j.icarus.2017.01.014.

Cremers, D. A., & Radziemski, L. J. (2006). Basics of the LIBS Plasma. In *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, pp. 23-52, John Wiley, Hoboken, N. J.

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (Eds.). (2001). Feldspars. In *An introduction to the rock-forming minerals*, Vol. 4A, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London, UK.

Elliott, J. C. (1994). *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates* (Vol. 18). Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Eppler, A. S., Cremers, D. A., Hickmott, D. D., Ferris, M. J., & Koskelo, A. C. (1996). Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, *50*(9), 1175-1181.

Essington, M. E., Melnichenko, G. V., Stewart, M. A., & Hull, R. A. (2009). Soil metals analysis using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Soil Science Society of America Journal*, *73*(5), 1469-1478.

Fabre, C., Boiron, M. C., Dubessy, J., Chabiron, A., Charoy, B., & Crespo, T. M. (2002). Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: an exploratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *66*(8), 1401-1407.

Fabre, C., Maurice, S., Cousin, A., Wiens, R. C., Forni, O., Sautter, V., & Guillaume, D. (2011). Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *66*(3), 280-289.

Fabre, C., et al. (2014). In situ calibration using univariate analyses based on the onboard ChemCam targets: first prediction of Martian rock and soil compositions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *99*, 34-51.

Farley, K. A., et al. (2014). In situ radiometric and exposure age dating of the Martian surface. *science*, *343*(6169), 1247166.

Forni, O., et al. (2015). First detection of fluorine on Mars: Implications for Gale Crater's geochemistry. *Geophysical Research Letters*, *42*(4), 1020-1028.

Foster, M. D., 1960, *Interpretation of the composition of lithium micas*, U.S. Geological Survey Professional Paper 354-E, pp. 115-147, Washington, USA.

Grotzinger, J. P., et al. (2015). Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, Gale crater, Mars. *Science*, *350*(6257), aac7575.

Hark, R. R., & Harmon, R. S. (2014). Geochemical fingerprinting using LIBS. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,* pp. 309-348, Springer Berlin, Germany.

Heier, K. S., & Billings, G. K. (1970). Rubidium. In *Handbook of Geochemistry,* vol. 2, pp. 2, Springer Verlag, Berlin, Germany.

Hewins, R. H., et al. (2017). Regolith breccia Northwest Africa 7533: Mineralogy and petrology with implications for early Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, *52*(1), 89-124.

Humayun, M., et al. (2013). Origin and age of the earliest Martian crust from meteorite NWA [thinsp] 7533. *Nature*, *503*(7477), 513-516.

Johnson, M. C., Rutherford, M. J., & Hess, P. C. (1991). Chassigny petrogenesis: Melt compositions, intensive parameters and water contents of Martian (?) magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *55*(1), 349-366.

Kabata, A., & Pendias, H. (2010). *Trace elements in soils and plants*. CRC , Boca Raton, FL.

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. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(11), 2398-2415.

Kogel, J. E. (Ed.). (2006). *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. SME, Littleton, CO.

Lanza, N. L., et al. (2015). Understanding the signature of rock coatings in laser-induced breakdown spectroscopy data. *Icarus*, *249*, 62-73.

Lanza, N. L., et al. (2016). Oxidation of manganese in an ancient aquifer, Kimberley formation, Gale crater, Mars. *Geophysical Research Letters*.

Lasue, J., et al. (2012). Remote laser‐induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *117*(E1).

Lasue, J., et al. (2016). Observation of> 5 wt% zinc at the Kimberley outcrop, Gale crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*.

Le Deit, L., et al. (2016). The potassic sedimentary rocks in Gale Crater, Mars, as seen by ChemCam on board Curiosity. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *121*(5), 784-804.

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.

Lyons, W. B., & Welch, K. A. (1997). Lithium in waters of a polar desert. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(20), 4309-4319.

Mansoori, A., Roshanzadeh, B., Khalaji, M., & Tavassoli, S. H. (2011). Quantitative analysis of cement powder by laser induced breakdown spectroscopy. *Optics and Lasers in Engineering*, *49*(3), 318-323.

Martin, M. Z., Allman, S., Brice, D. J., Martin, R. C., & Andre, N. O. (2012). Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *74*, 177-183.

Maurice, S., et al. (2012). The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: Science objectives and mast unit description. *Space Science Reviews*, *170*(1-4), 95-166.

Maurice, S., et al. (2016). ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *31*(4), 863-889.

McLennan, S. M., et al. (2014). Elemental geochemistry of sedimentary rocks at Yellowknife Bay, Gale crater, Mars. *Science*, *343*(6169), 1244734.

Meslin, P. Y., et al. (2013). Soil diversity and hydration as observed by ChemCam at Gale Crater, Mars. *Science*, *341*(6153), 1238670.

Meslin, P. Y., et al. (2016, March). Calibration of the Fluorine, Chlorine, and Hydrogen Content of Apatites with the ChemCam LIBS Instrument, presented at 47th *Lunar and Planetary Science Conference*, Lunar Planetary Institute, The Woodlands, TX.

Meyer, C., (2015). *The Martian Meteorite Compendium.* Astromaterials Research & Exploration Science (ARES). http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/mmc/.

Mielke, J. E. (1979). Composition of the Earth's crust and distribution of the elements. In Siegel, F. R. (ed), *Review of research on modern problems in Geochemistry, pp.* 13-37, UNESCO Report, Paris, France.

Millot, G. (2013). *Geology of Clays: Weathering, Sedimentology, Geochemistry*. Springer Science & Business Media, Berlin, Germany.

Miziolek, A. W., Palleschi, V., & Schechter, I. (Eds.). (2006). *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Nachon, M., et al. (2014). Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(9), 1991-2016.

Nachon, M., et al. (2016). Chemistry of diagenetic features analyzed by ChemCam at Pahrump Hills, Gale crater, Mars. *Icarus, 281,* 121-136.

Nyquist, L. E., Bogard, D. D., Shih, C. Y., Greshake, A., Stöffler, D., & Eugster, O. (2001). Ages and geologic histories of Martian meteorites. In *Chronology and evolution of Mars,* pp. 105-164, Springer, Netherlands.

Nyquist, L. E., et al. (2016). Rb−Sr and Sm−Nd isotopic and REE studies of igneous components in the bulk matrix domain of Martian breccia Northwest Africa 7034. *Meteoritics & Planetary Science*.

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. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(1), 255-285.

Palucis, M. C., et al. (2014). The origin and evolution of the Peace Vallis fan system that drains to the Curiosity landing area, Gale Crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(4), 705-728.

Payré, V., et al (2016, March). Copper Abundances in Gale Crater: First Chemcam Calibration and Quantification, paper presented at 47th *Lunar and Planetary Science Conference*, Lunar Planetary Institute, the Woodlands, TX.

Rao, M. N., Borg, L. E., McKay, D. S., & Wentworth, S. J. (1999). Martian soil component in impact glasses in a Martian meteorite. *Geophysical research letters*, *26*(21), 3265-3268.

Rapin, W., et al. (2016). Hydration state of calcium sulfates in Gale crater, Mars: Identification of bassanite veins. *Earth and Planetary Science Letters*, *452*, 197-205.

Sautter, V., et al. (2014). Igneous mineralogy at Bradbury Rise: The first ChemCam campaign at Gale crater. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(1), 30-46.

Sautter, V., et al. (2015). In situ evidence for continental crust on early Mars. *Nature Geoscience*, *8*(8), 605-609.

Sautter, V., et al. (2016). Magmatic complexity on early Mars as seen through a combination of orbital, in-situ and meteorite data. *Lithos*, *254*, 36-52.

Schröder, S., et al. (2015). Hydrogen detection with ChemCam at Gale crater. *Icarus*, *249*, 43-61.

Simmons, E. C.: 1999b, 'Strontium: Element and Geochemistry'. In Marschall, C. P., and Fairbridge, R. W. (eds), *Encyclopedia of Geochemistry*, pp. 598–599, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.

Shibata, T., Thompson, G., & Frey, F. A. (1979). Tholeiitic and alkali basalts from the Mid-Atlantic Ridge at 43 N. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *70*(2), 127-141.

Short, N. M. (1961). Geochemical variations in four residual soils. *The Journal of Geology*, *69*(5), 534-571.

Stolper, E. M., et al. (2013). The petrochemistry of Jake_M: A Martian mugearite. *science*, *341*(6153), 1239463.

Stubblefield, C. B., & Bach, R. O. (1972). Solubility of lithium fluoride in water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *17*(4), 491-492.

Sweetapple, M. T., & Tassios, S. (2015). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for in situ mapping and textural interpretation of lithium in pegmatite minerals. *American Mineralogist*, *100*(10), 2141-2151.

Tanaka, K. L., Robbins, S. J., Fortezzo, C. M., Skinner, J. A., & Hare, T. M. (2014). The digital global geologic map of Mars: Chronostratigraphic ages, topographic and crater morphologic characteristics, and updated resurfacing history. *Planetary and Space Science*, *95*, 11-24.

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). *Journal of Geophysical Research: Planets*, *121*(1), 75-106.

Taylor, S. R., & McLennan, S. (2009). *Planetary crusts: their composition, origin and evolution,* Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Ure, A. and Berrow, M., 1982. Chapter 3. The elemental constituents of soils. In Bowen, H.J.M. (ed.), Environmental Chemistry. Royal Society of Chemistry, pp. 94 – 203, London,, UK.

Vaniman, D., et al. (2012). Ceramic ChemCam calibration targets on Mars science laboratory. *Space science reviews*, *170*(1-4), 229-255.

Wedepohl K. H. (1978) *Handbook of Geochemistry 11*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Wiens, R. C., et al. (2012). The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: Body unit and combined system tests. *Space Science Reviews*, *170*(1-4), 167-227.

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. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *82*, 1-27.

Wiens, R. C., et al. (2015, December). Major-Element Compositional Diversity Observed by ChemCam Along the MSL Traverse: The First Three Years, paper presented at *2015 AGU Fall Meeting*, Agu, San Francisco, CA.

Wittmann, A., Korotev, R. L., Jolliff, B. L., Irving, A. J., Moser, D. E., Barker, I., & Rumble, D. (2015). Petrography and composition of Martian regolith breccia meteorite Northwest Africa 7475. *Meteoritics & Planetary Science*, *50*(2), 326-352.

Mosaïque Mastcam de la région de Kimberley (vue vers le Sud).
© NASA/JPL-Caltech/MSSS

Chapitre 4 Le cuivre à Kimberley : indice de processus hydrothermaux chauds

Le cuivre est un métal de transition sidérophile et chalcophile considéré comme compatible avec les minéraux ignés mafiques (Candela & Holland, 1986). Son comportement dans les liquides magmatiques est cependant complexe. En effet, l'affinité du cuivre pour les minéraux silicatés ignés ne dépend pas exclusivement de sa valence et de son diamètre ionique comme c'est le cas pour le strontium, barium et rubidium. Elle est également fortement influencée par l'environnement chimique avoisinant : ses comportements chalcophiles et sidérophiles peuvent prévaloir sur sa compatibilité magmatique (William M. White, 2013). Par exemple, quelque soit le degré de différentiation ou de fusion partielle, la présence de dioxyde de soufre gazeux dans un magma va favoriser la précipitation de sulfures de cuivre qui ne se produirait pas dans des liquides magmatiques appauvris en soufre (Richard W. Henley et al., 2015). Son caractère chalcophile favorise ainsi sur Terre, la formation de gisements de sulfures riches en cuivre (e.g., dépôts magmatiques de sulfures de cuivre dans les intrusions mafiques à ultramafiques (Song et al., 2011)). À la surface de Mars, le lander Viking a mis en évidence des matériaux présentant des teneurs en soufre et fer relativement élevées par rapport à la moyenne de la croûte continentale terrestre (en moyenne, FeO > 16.2 wt. % et SO_3 > 6.5 wt. % dans les matériaux martiens, contre une moyenne dans la croûte continentale terrestre de FeO = 6.7 wt. % et SO_3 = 0.1 wt. %, (Rudnick & Gao, 2003; Toulmin et al., 1977)). Des études ont donc soulevé la question de l'éventuelle présence de gisements métallogéniques martiens type sulfures de fer porteurs de métaux chalcophiles et/ou sidérophiles dans les terrains ignés mafiques à ultramafiques communément observés à la surface de Mars (Burns, 1988; H. Y. McSween et al., 2009). Certaines études avant-gardistes des années 80 sont même allées jusqu'à prédire un boom de l'économie minière martienne au milieu du 21ème siècle (Cordell, 1985). Cependant, l'absence d'indications suggérant l'existence d'une croûte martienne de type 'continentale' et d'interactions manteau-croûte-hydrosphère, rendait peu plausible la présence de gisements métallifères martiens du même type que ceux associés à la croûte continentale terrestre tels que des dépôts porphyriques de cuivre (Burns & Fisher, 1990). Grâce aux données des météorites martiennes et des dernières missions MERs et MSL, la mise en évidence de systèmes hydrothermaux chauds et d'une potentielle croûte primitive de type 'continentale' (Sautter et al., 2015; Thompson et al., 2016), remet au goût du jour la possible existence de gisements métallogéniques crustaux sur Mars.

4-1 Enrichissements en métaux dans le cratère de Gale : traces d'un gisement minier ?

Dans le cratère de Gale, l'instrument APXS a mesuré dans des roches sédimentaires potassiques détritiques de la région de *Kimberley* (Figure 4-1 et Figure B4 en annexe), des teneurs en traces sidérophiles voire chalcophiles telles que Zn, Cu et Ge anormalement élevées par rapport aux mesures habituelles (J. A. Berger et al., 2015; Humayun et al., 2016; Le Deit et al., 2016b; Thompson et al., 2016; Treiman et al., 2016). Thompson et al. (2016) expliquent ces enrichissements en métaux et métalloïdes par l'existence de systèmes hydrothermaux chauds ou d'altération haute température dans une zone de la région source des roches sédimentaires de *Kimberley*. Cependant, les auteurs n'ont pas pu identifier les phases porteuses de ces éléments, les empêchant ainsi de trancher sur le type de processus d'altération haute température à l'origine de ces enrichissements. C'est là que la LIBS de ChemCam entre en jeu : sa capacité d'analyse minéralogique peut lui permettre d'identifier les potentielles phases hôtes de ces métaux. La quantification LIBS d'éléments traces métallifères devient donc essentielle dans la compréhension des enrichissements observés par l'instrument APXS à *Kimberley* : cette forte concentration de métaux indique-t-elle l'existence d'un gisement métallifère martien ?

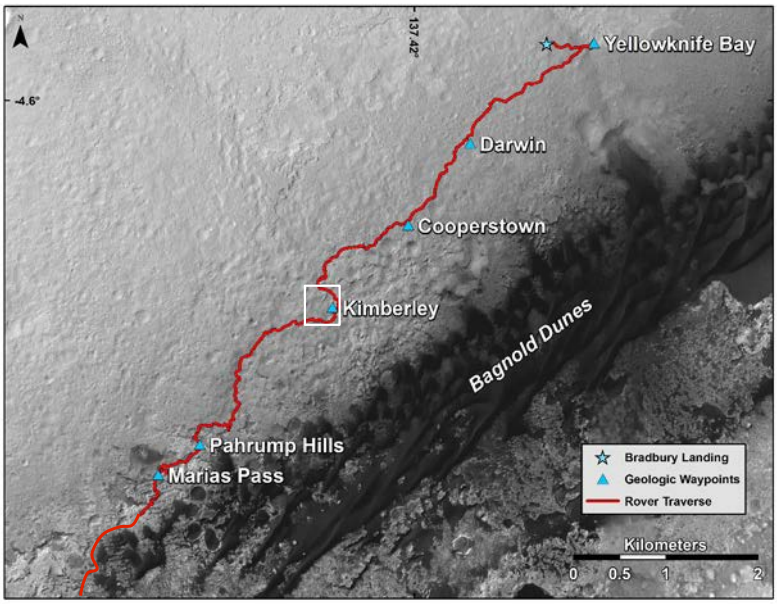


Figure 4-1 Image de l'instrument HiRiSE du satellite *Mars Reconnaissance Orbiter* (MRO) présentant la traverse de *Curiosity* (en rouge) et montrant la localisation de zones d'intérêts géologiques (triangles bleus) et de la région de *Kimberley* (rectangle blanc).

La quantification en zinc par la LIBS a été effectuée par Lasue et al. (2016), mais la limite de détection (LOD) reste élevée (LOD_{ZnO} ~ 1-3 wt. %) : le zinc n'a été détecté que dans des fractures à oxydes de manganèse de l'unité *Dillinger* avec des concentrations en ZnO comprises entre 1.0 et 8.4 wt. %. Ces enrichissements seraient liés à de l'altération basse température de roches hôtes de type silicate à sphalérite, (Zn,Fe)S (Lasue et al., 2016).

Jusqu'à présent, la quantification en cuivre n'avait pas encore été testée au sein de l'équipe ChemCam. Une partie de ce chapitre porte sur sa calibration par la méthode univariée, comme généralement utilisée dans les études LIBS terrestres (e.g., (Rosenwasser et

al., 2001b)). À partir de ces quantifications, les points d'analyse riches en cuivre détectés dans la formation de *Kimberley* seront étudiés afin d'identifier les potentielles phases hôtes. Les processus à l'origine des fortes teneurs en cuivre observées seront également discutés. L'article prêt à la soumission détaille ces observations et est résumé dans cette section.

4-1.1 Quantification du cuivre par la LIBS

Pour rappel, la méthode univariée confronte l'intensité ou l'aire du/des pic(s) caractéristique(s) de l'élément étudié avec la composition de référence des échantillons de la base de données utilisée.

La base de données considérée ici est celle du LANL utilisée pour la re-calibration des éléments majeurs et des traces tels que Li, Rb, Sr et Ba (section 2-3.2 et Chapitre 3). Cent quarante-neuf échantillons ont des teneurs en cuivre comprises entre 50 ppm et 1.1 wt. %, et 147 d'entre eux ont moins de 1230 ppm de Cu. Pour rappel, comme présenté par Clegg et al. (2017), cinq points par échantillon ont été analysés par la réplique de ChemCam du LANL en pression martienne, avec 50 tirs LIBS par point (cf la section 2-3.2). Les spectres d'émission résultants sont traités selon le traitement habituel des spectres ChemCam comme présenté dans la section 2-2 (Clegg et al., 2017a).

Selon la routine de l'analyse univariée décrite dans la section 2-3.2, il a fallu tout d'abord identifier les raies d'émission du cuivre les moins interférées, les plus intenses et les plus représentatives de la composition de l'échantillon. Pour cela, une plaque d'oxyde de cuivre, a été analysée à l'IRAP avec la réplique de ChemCam sous pression martienne comme présenté dans la section 2-1.2. Trente tirs LIBS ont été réalisés en un point. Les spectres obtenus sont traités selon la routine présentée dans la section 2-2. La Figure 4-2 présente le spectre d'émission LIBS moyenné et normalisé à l'intensité totale du spectre.

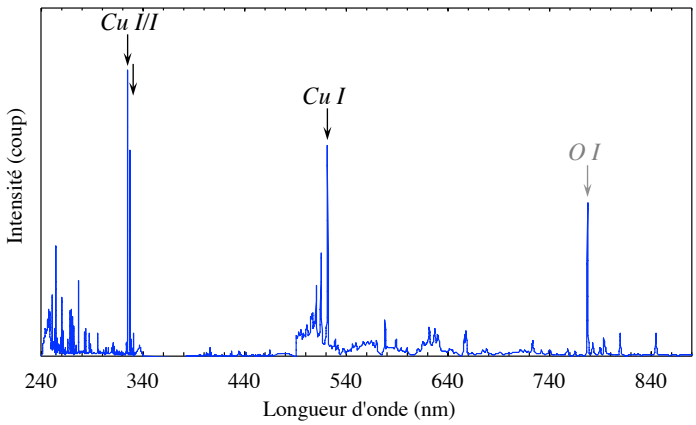


Figure 4-2 Spectre LIBS normalisé à l'intensité totale du spectre, d'une plaque d'oxyde de cuivre analysée par la réplique de ChemCam à l'IRAP sous atmosphère martienne.

Trois pics d'émission de cuivre sont observés : Cu I à 324.78 nm, Cu I à 327.428 nm et Cu I à 521.859 nm. Dans le cadre d'études terrestres LIBS, ces raies d'émission sont généralement utilisées dans la calibration du cuivre (e.g., (Braga et al., 2010; Margetic et al., 2001; Mohamed, 2008)).

Comme le montrent les Figure 4-3, le spectre LIBS moyen de l'échantillon JMN1 qui est issu de la base de données du LANL et qui contient 1.1 wt. % de Cu, présente des pics d'émission de Cu I/I à 324.78 nm et 327.428 nm au moins 100 fois plus intense que Cu I à 521.859 nm : d'après les Figure 4-3, le pic d'émission Cu I à 521.859 nm disparaît dans les échantillons à moins de 400 ppm de cuivre (soit dans les spectres LIBS de plus de 95% des standards de la base de données). Ainsi, seules les raies d'émission à 324.78 nm et 327.428 nm sont utilisées pour la calibration. Les spectres LIBS sont normalisés à l'intensité totale de la gamme spectrale de l'UV.

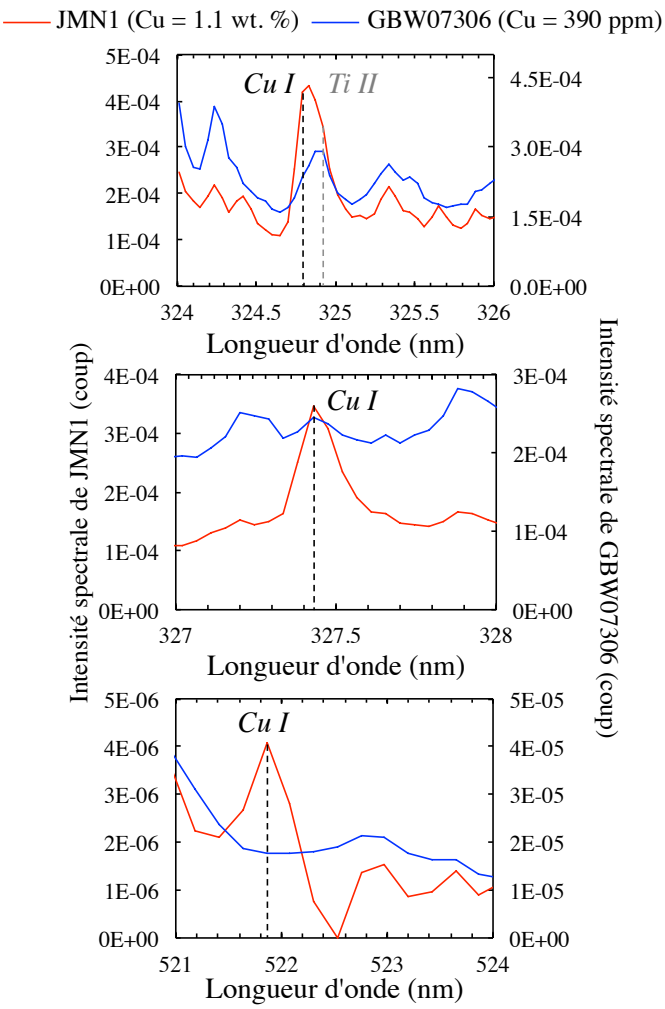


Figure 4-3 Spectre moyen d'émission LIBS normalisé à l'intensité totale de la gamme spectrale considérée de l'échantillon JMN1 à Cu = 1.1 wt. % (spectre rouge) et GBW07306 à Cu = 390 ppm (spectre bleu). Zoom sur la gamme spectrale de la raie Cu I à 324.78 nm (en haut), Cu I à 327.428 nm (au milieu), et Cu I à 521.859 nm (en bas).

Après la sélection des raies d'émission, le *'Peak Fitting'* permet de calculer l'aire sous le pic du cuivre sélectionné. Or, bien qu'elles soient intenses, les raies d'émission du cuivre choisies sont interférées par les signaux d'autres éléments :

- Cu I à 324.78 nm est interférée par Ti II à 324.831 nm, Ti II à 324.876 nm et Ti I à 324.951 nm

- Cu I à 327.428 nm est interférée par Ti II à 327.21 nm, Ti I à 327.31 nm and Na II et Al II à 327.519 nm. Une raie non-identifiée est également détectée à 327.34 nm.

La présence potentielle de la raie d'émission à 327.34 nm peut perturber fortement le signal de Cu I à 327.428 nm. Seuls les spectres LIBS de points riches en silicium présentent cette raie non-identifiée (SiO_2 > 70 wt. %). Pourtant, la base de données NIST (http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) ne signale aucune raie d'émission de silice à cette longueur d'onde : ceci peut notamment s'expliquer par la présence d'une raie d'un élément non identifié à forte affinité pour la silice, et/ou par des effets de matrice liés aux fortes concentrations en silicium.

Afin d'éviter toute contamination d'aire sous les pics LIBS de cuivre, l'ensemble des raies d'émission des éléments pouvant interférer avec le signal du cuivre, est considéré lors du *'Peak Fitting'*. Pour chaque échantillon de la base de données du LANL, les gammes spectrales autour des pics de cuivre sont fittées par une fonction Lorentz à l'aide d'un programme Matlab, et les raies d'émission du cuivre et des éléments interférents sont déconvoluées comme présenté dans les Figure 4-4 par les courbes orange (pics de cuivre) et grises (pics des autres éléments).

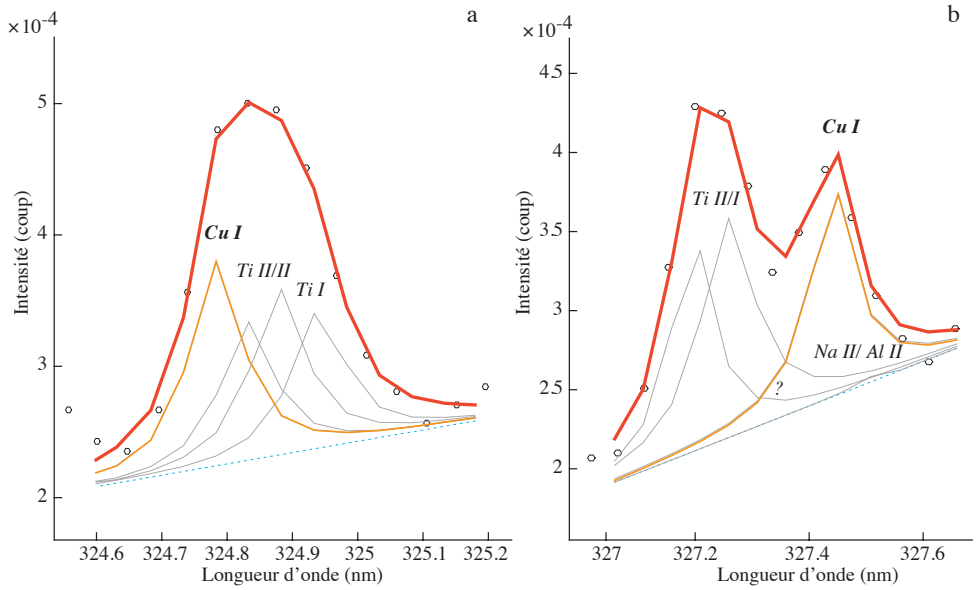


Figure 4-4 (a) Fit de la raie d'émission Cu I 324.789 nm et (b) Cu I 327.428 nm du spectre LIBS de l'échantillon VZO106 contenant 643 ppm de cuivre et 0.5 wt. % de TiO2. Les courbes orange correspondent au fit des pics de cuivre, et les grises sont les déconvolutions des autres éléments. Les courbes rouges montrent la somme des déconvolutions. Les droites bleues claires en pointillés représentent la ligne de base de chacun des fits.

Malgré la déconvolution de l'ensemble des éléments de la gamme spectrale autour des pics LIBS de Cu, des interférences importantes se produisent au niveau de la raie d'émission Cu I à 327.428 nm. En effet, dès que le signal LIBS à 327.34 nm est visible, l'aire sous le pic de Cu I est systématiquement surestimée (exemple dans la Figure 4-5). Par exemple, dans l'échantillon 221138 contenant 25 ppm de cuivre, l'aire sous le pic de Cu I, calculée par la fonction Lorentz, est largement surestimée puisqu'elle correspond à celle du standard JB2

contenant 10 fois plus de cuivre (227 ppm de cuivre, Figure 4-5). Une quantification de cuivre issue d'un modèle basé sur cette raie d'émission serait donc biaisée. Ainsi, seul le pic de Cu I à 324.78 nm est utilisé dans la calibration.

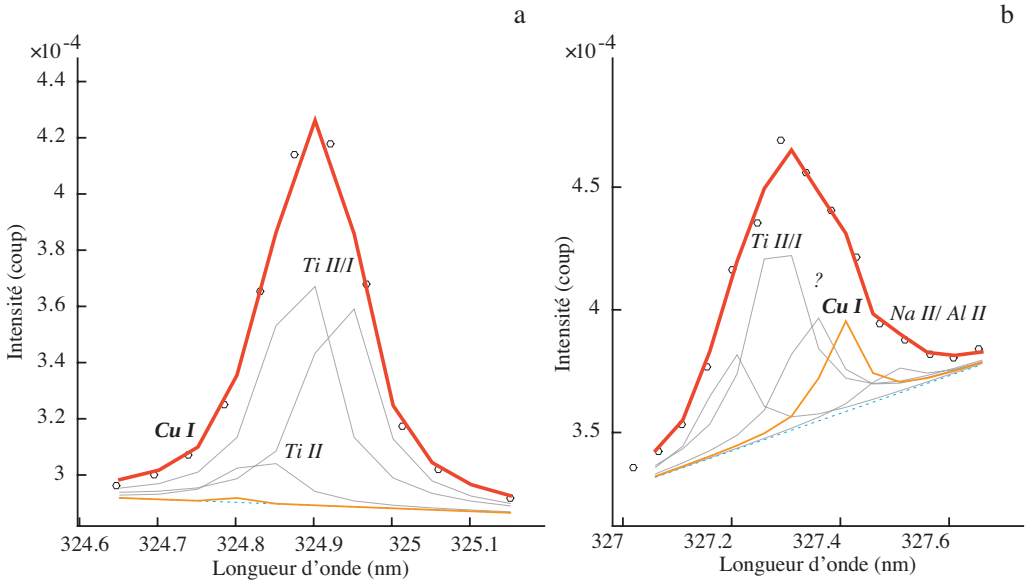


Figure 4-5 (a) Fit de la raie d'émission Cu I 324.789 nm et (b) Cu I 327.428 nm du spectre LIBS de l'échantillon 221138 avec Cu = 25 ppm, SiO_2 = 84.6 wt. %, et TiO_2 = 0.2 wt. %. Les courbes orange correspondent au fit des pics de cuivre, et les grises sont les déconvolutions des autres éléments. Les courbes rouges montrent la somme des déconvolutions. Les droites bleues claires en pointillés représentent la ligne de base de chacun des fits. Ici, la raie d'émission à 327.34 nm tend à surestimer l'aire sous le pic de Cu I à 327.428 nm.

Afin de consolider le modèle de quantification du cuivre basé sur un seul pic, le programme fitte la raie d'émission Cu I à 324.78 nm si et seulement si la raie Cu I à 327.428 nm est clairement visible, c'est-à-dire si l'intensité du pixel correspondant à la longueur d'onde 327.428 nm est supérieure à celle du pixel précédent correspondant à la longueur d'onde 327.382 nm.

Finalement, à partir des aires sous le pic Cu I à 324.78nm, une courbe de calibration peut être construite. Par échantillon, cinq aires sous le pic de Cu I sont déduites puis moyennées. Leur écart-type est également calculé. Afin de considérer seulement les standards à composition homogène, les moyennes d'aires à écart-type supérieur à 25% sont éliminées. Après ces pré-sélections, un total de vingt échantillons est utilisé, avec des teneurs en cuivre variant de 50 ppm à 1230 ppm. Connaissant la composition en cuivre des échantillons, une courbe de calibration entre la teneur en Cu (en ppm) et l'aire sous le pic de Cu I à 324.78 nm (en unité arbitraire u. a.) est déduite (Figure 4-6). La précision du modèle calculée par l'erreur moyenne quadratique RMSE décrite dans la section 2-3.2, est de 45 ppm et la limite de détection calculée par la méthode appelée 'LOD3' dans Lasue et al. (2012) est égale à 30 ppm.

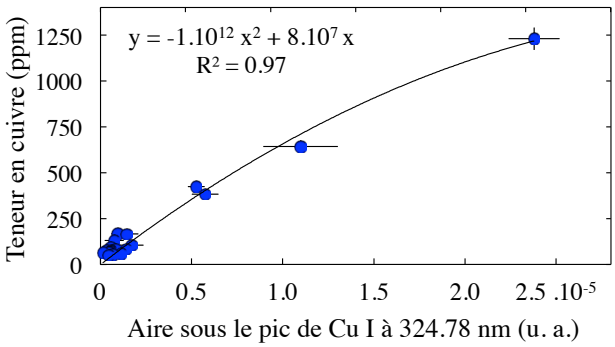


Figure 4-6 Courbe de calibration du cuivre à partir de l'aire sous le pic de Cu I à 324.78 nm (en unité arbitraire, u. a.).

À partir de cette régression, les concentrations en cuivre peuvent être calculées dans la plupart des matériaux de Gale analysés par la LIBS : les spectres LIBS de type CCS (section 2.2) sont traités de la même manière que ceux des échantillons de la base de données de laboratoire, et la régression issue de la calibration univariée est appliquée.

Afin de vérifier si ces teneurs sont fiables, nos estimations sont tout d'abord confrontées à la concentration en cuivre de référence dans les CCCT embarquées sur la rover (Table A3). Seule la shergottite contient une quantité suffisante de Cu pour être quantifiable par notre modèle (Cu = 43 ppm, (Fabre et al., 2011a)). Analysée régulièrement par la LIBS (environ une fois par mois), la moyenne de nos estimations est égale à 60 ppm, avec un écart-type de 70 ppm : notre calibration prédit une concentration en cuivre cohérente avec la composition de référence (Fabre et al., 2011a). De plus, deux cibles ChemCam à grains suffisamment fins pour être homogènes à l'échelle de la LIBS, ont été également analysées par APXS : Liga (sol 601) et Stephen (sol 611) contiennent respectivement 600 ppm et 270 ppm de cuivre (J. A. Berger et al., 2015; Thompson et al., 2016). La confrontation de ces mesures avec nos estimations en cuivre révèle des concentrations cohérentes : la teneur moyenne des 9 points LIBS de Liga est estimée à 660 ppm avec un écart-type de 250 ppm, et celle des 20 points d'analyse de Stephen est calculée à 270 ppm avec écart-type de 100 ppm. Ainsi, nos prédictions correspondent bien à la teneur en cuivre mesurée dans la cible de calibration de shergottite et aux concentrations mesurées par APXS sur des roches à grains fins : notre modèle peut donc être considéré comme valide.

4-1.2 Origine des enrichissements en cuivre à Kimberley

À partir de ce modèle univarié, les teneurs en cuivre ont pu être calculées dans les matériaux de *Kimberley*. Un total de 63 points répartis dans les différentes zones de *Kimberley* présente entre 130 ppm et 1010 ppm de cuivre, soit des concentrations jusqu'à 500 fois plus fortes que celle estimée dans le manteau martien (2 ppm d'après (Wang & Becker, 2017)). Ces teneurs en cuivre anormalement élevées sont majoritairement observées dans des roches sédimentaires potassiques et magnésiennes (en moyenne, K_2O = 2.0 wt. % et en MgO = 10.5 wt. %). Des fractures à oxydes de manganèse concentrent également des fortes teneurs en cuivre allant jusqu'à 530 ppm (Lanza et al., 2016).

Pour chacun de ces points, les 30 à 150 tirs LIBS permettent d'étudier les variations d'intensité des raies du cuivre et d'autres éléments avec la profondeur afin d'observer de

possibles corrélations avec le signal de cuivre : les potentielles phases hôtes du Cu sont ainsi identifiées. Sur Terre, le cuivre peut être associé à des minéraux silicatés sous forme de grains natifs Cu_0, de sulfures ou sulfates telles que la chalcopyrite $CuFeS_2$ et la chalcancite $CuSO_4.5H_2O$, ou de carbonates comme la malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$ (Clement, 1968; Haest et al., 2009; Murakami et al., 1991; Sillitoe, 2010; Triantafyllidis & Skarpelis, 2006). Au vue des teneurs en cuivre inférieures à 1010 ppm à *Kimberley*, les concentrations en soufre ou carbone qui pourraient être associées seraient trop faibles pour être détectées par la LIBS, les limites de détection étant respectivement S ~ 1.86 % et C ~ 2-4 % (Table A5 en annexe (Beck et al., 2017; Marion Nachon, 2016)). Ainsi, excepté un point LIBS présentant une signature spectrale propre à un sulfate ou sulfure de fer, les phases minéralogiques de cuivre n'ont pas été identifiées. Par contre, les phases hôtes de ces minéraux de cuivre peuvent être déduites des variations spectrales observées dans les profils LIBS tir à tir (méthode décrite dans le Chapitre 3) : elles sont présentées dans la Table 4-1.

Table 4-1 Tableau résumant les observations tir à tirs LIBS pour chacune des cibles ChemCam de Kimberley à concentrations de cuivre anormalement élevées et les phases potentielles porteuses de cuivre.

	Éléments corrélés avec le Cu	Phases hôtes possibles
Roches Sédimentaires	- Si, Al, (Na, Ca, Fe, Mg et/ou K) - Ti - Fe, S	- Feldspaths alcalins, plagioclases, pyroxènes, phyllosilicates - Oxydes de titane (rutiles ?) - Sulfure ou sulfate
Fractures de Dillinger	- Mn, (Zn, Ni)	- Oxydes de manganèse

D'après les données ChemCam, les phases hôtes identifiées dans les roches sont remarquablement différentes de celles présentes dans les fractures : dans les roches sédimentaires, les minéraux de cuivre sont le plus souvent associés à des silicates type feldspaths, alors que dans les fractures, le cuivre ainsi que d'autres métaux tels que le zinc et nickel sont associés à des oxydes de manganèse (Lanza et al., 2016). Ces différentes associations minéralogiques suggèrent donc plusieurs épisodes d'enrichissement de cuivre. Nous en proposons au moins deux :

- Comme décrit dans le Chapitre 3, les minéraux des roches sédimentaires de *Kimberley* sont probablement détritiques, ayant pour origine des roches ignées potassiques-alcalines et mafiques localisées dans la bordure Nord du cratère et similaires à celles analysées le long de la traverse (Cousin et al., 2017; Le Deit et al., 2016; Sautter et al., 2016; Treiman et al., 2016). Ces minéraux auraient été érodés, altérés puis transportés par le système fluviatile de *Peace Vallis* jusqu'à *Kimberley* (Le Deit et al., 2016; Treiman et al., 2016). Puisque les minéraux de cuivre associés aux silicates détritiques sont disséminés dans les roches sédimentaires, ils sont sûrement également détritiques, potentiellement de même source que les minéraux de *Kimberley*. Les minéraux de cuivre auraient donc pu être inclus dans les silicates ignés lors de la cristallisation de

ces derniers. L'érosion et l'altération de cette région source les auraient transporté jusqu'à *Kimberley* comme suggéré par (Le Deit et al., 2016b; Treiman et al., 2016).

- D'après l'étude de Lanza et al. (2016), postérieurement au dépôt des silicates détritiques, les roches sédimentaires formées auraient été fracturées, et un fluide sous-terrain riche en manganèse et très oxydant aurait circulé. Des oxydes de manganèse auraient finalement précipité dans les fractures(Lanza et al., 2016). Comme communément observé sur Terre, le cuivre et autres métaux ont pu ensuite s'adsorber directement à la surface des oxydes de manganèse (Della Puppa et al., 2013).

Ainsi, au moins deux sources de cuivre pourraient être à l'origine des enrichissements observés. Les oxydes de manganèse présents dans les fractures ont adsorbé des métaux communément concentrés dans des roches ignées mafiques ou dans des matériaux sédimentaires riches en fer tels que l'hématite mise en évidence par l'instrument CheMin dans les sables de *Rocknest* (Lottermoser et al., 1999; Vogt, 1923; Wedepohl, 1969). Quant aux minéraux de cuivre présents dans les silicates, ils pourraient provenir de la même source magmatique que les minéraux détritiques de *Kimberley*, localisée dans la bordure Nord du cratère de Gale (Le Deit et al., 2016b; Treiman et al., 2016). Cela suggère l'existence d'un gisement de cuivre aux alentours du cratère. Nous proposons trois types de potentiels gisements :

- Dépôt engendré par de l'hydrothermalisme d'impact
- Dépôt de cuivre fumarolique dans des roches volcanoclastiques à composition similaire aux roches sédimentaires de Kimberley. Les roches potassiques à grains fins observées au niveau de l'affleurement *Bathurst Inlet*, et dont l'origine est potentiellement pyroclastique, pourraient être de bons candidats (Le Deit et al., 2016; Sautter et al., 2013; Thompson et al., 2016)
- Dépôt porphyrique de cuivre justifiant les concentrations anormalement élevées dans des feldspaths alcalins d'une trachyandésite porphyrique analysée par ChemCam (Angelo, sol 553)

Ces trois types de gisements suggèrent de l'hydrothermalisme haute température dans la région source des minéraux de *Kimberley*. Cela permet d'expliquer les fortes teneurs en cuivre, germanium et zinc mesurées dans des roches sédimentaires, ainsi que les assemblages minéralogiques identifiés par CheMin et ChemCam (J. A. Berger et al., 2015; Thompson et al., 2016). Ainsi, comme observé dans la croûte continentale terrestre (Sillitoe, 2010), les concentrations anormalement élevées en métaux dans des roches sédimentaires potassiques de *Kimberley* suggèrent l'existence de gisements métallogéniques dans la croûte primitive siliceuse martienne (Sautter et al., 2016). L'ensemble de cette étude est détaillé dans l'article prêt à la soumission en fin de Chapitre.

Sur Terre, les gisements de cuivre signalent parfois l'existence de fortes abondances de métal précieux tel que l'or (e.g., (Sillitoe, 2010)). Ainsi, une étude préliminaire a consisté à rechercher l'or dans les matériaux analysés par ChemCam dans la région de *Kimberley*. Ce travail est décrit dans la section suivante.

4-2 Détection de l'or avec la LIBS de ChemCam

Afin de rechercher l'or dans les matériaux analysés par ChemCam, il a fallu identifier les raies d'émission de l'or les plus intenses. D'après la base de données NIST (https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html), elles sont majoritairement localisées dans l'UV (Table 4-2).

Table 4-2 Table résumant la localisation les raies d'émission LIBS de l'or les plus intenses (intensité relative > 1000).

Ion	Longueur d'onde observée (nm)	Intensité relative
Au I	267.675	3400
Au I	274.906	1100
Au II	280.287	1000
Au I	312.369	1600

L'intensité relative fournit une description qualitative de ce à quoi ressemble le spectre LIBS d'un élément.

Afin d'identifier ces raies d'émission dans les spectres LIBS de ChemCam, deux médaillons en alliage d'or ont été analysés par la réplique de ChemCam de l'IRAP en conditions martiennes (section 2-3). La médaille 1 a été analysée par 30 tirs laser en un point LIBS, et la médaille 2 a été analysée par deux points LIBS avec 30 tirs laser par point. Les spectres d'émission ont été traités selon la même routine que les spectres LIBS de ChemCam (section 2-2). La moyenne des 30 spectres CCS de chaque point d'analyse est illustrée dans la Figure 4-7.

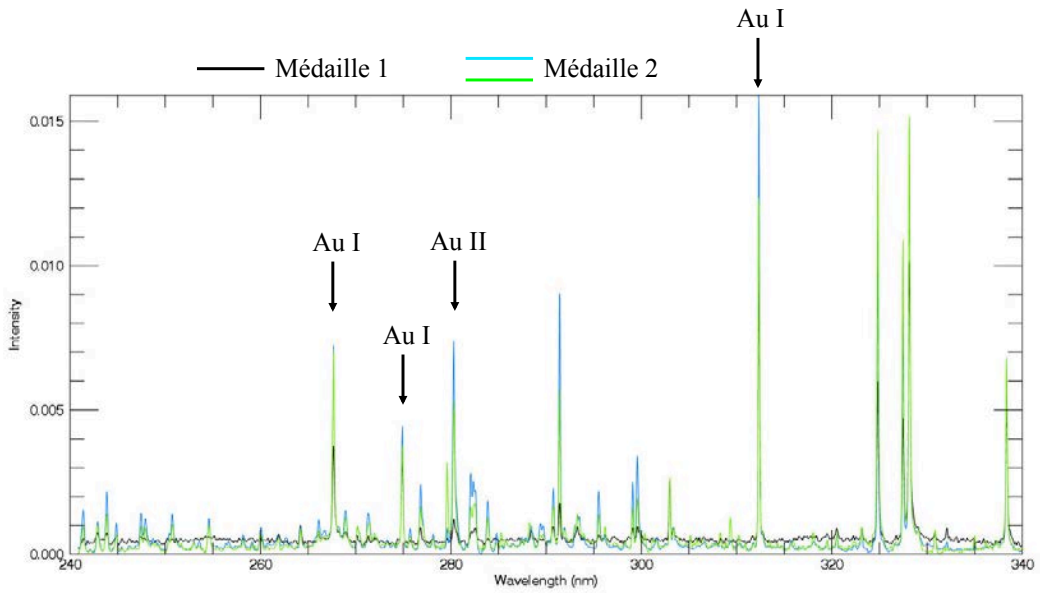


Figure 4-7 Spectres LIBS traités des médaillons en alliage d'or analysés par la réplique de ChemCam de l'IRAP en conditions martiennes (section 2-3). Notons que le spectre d'émission noir correspondant à l'analyse de la médaille 1 est particulièrement bruité par rapport aux spectres LIBS de la médaille 2.

D'après la Figure 4-7, les quatre raies d'émission identifiées dans la base de données NIST sont clairement visibles dans le spectre UV. Comme ces médailles sont des alliages d'or et d'autres éléments, d'autres raies d'émission telles que Cu I à 324.8 nm et Cu I à 327.4 nm sont également détectées. Un zoom de la gamme spectrale autour de chacune des raies d'émission d'or est présenté dans la Figure 4-8.

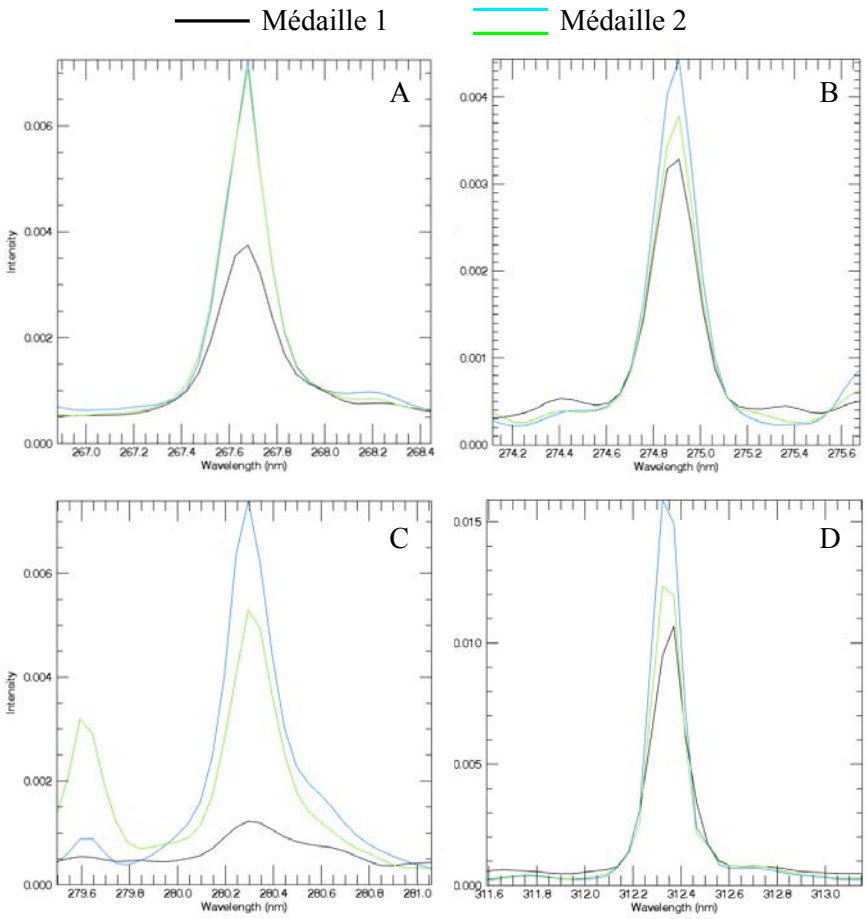


Figure 4-8 Zoom sur la gamme spectrale autour de (A) Au I à 267.675 nm, (B) Au I à 274.906 nm, (C) Au II à 280.287 nm et (D) Au I à 312.369 nm. Les intensités sont exprimées en unité arbitraire.

Si ces raies d'émission sont largement observables dans des médaillons d'or, elles ne le sont pas forcément dans des échantillons naturels contenant de l'or en plus faible quantité : les teneurs en Au dans les roches associées aux gisements d'or terrestres sont de l'ordre de centaines de ppb à quelques ppm (Dill, 2010). De telles concentrations en métal sont généralement difficilement détectables par la LIBS, à moins peut-être d'analyser un grain riche en or de taille supérieure au diamètre du laser. Par exemple, comme montré dans le spectre LIBS de la Figure 4-9, une pépite d'or millimétrique provenant d'un gisement aurifère d'Afrique de l'Ouest a été analysée dans un filon de quartz par une LIBS portable à atmosphère terrestre ambiante : les raies d'émissions de l'or ont pu être facilement identifiées (Figure 4-9).

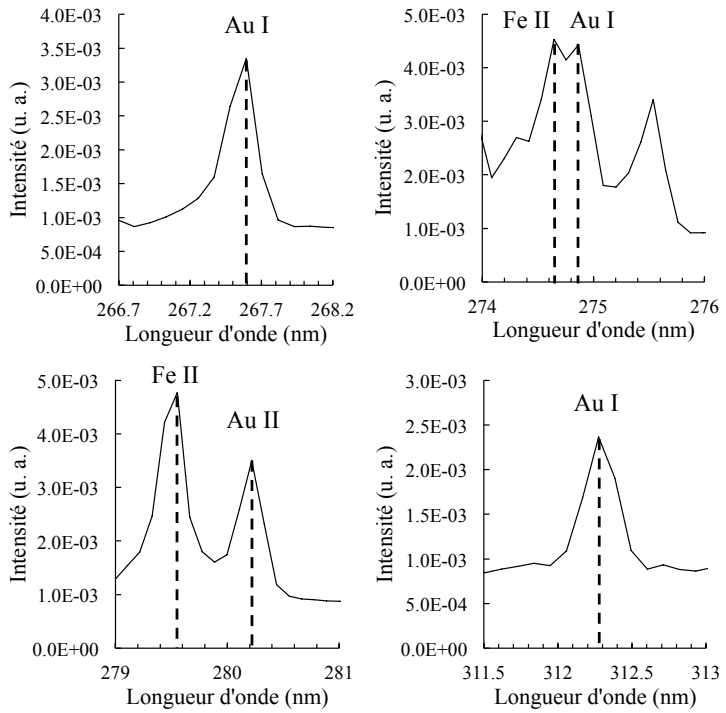


Figure 4-9 Spectres LIBS zoomés au niveau des raies d'émission de l'or, d'une pépite d'or localisée dans un filon de quartz analysée par Cécile Fabre au laboratoire GeoRessources avec une LIBS portable.

Comme observé dans la Figure 4-9, la raie d'émission Au I à 274 nm est fortement interférée par un signal de fer. Dans des cibles martiennes communément riches en fer, d'autres signaux pourraient interférer avec les raies de l'or. Afin de vérifier les interférences potentielles et d'estimer les limites de détection de chacune des raies d'émission Au, des analyses LIBS ont été effectuées avec la réplique de ChemCam de l'IRAP en conditions martiennes (section 2-1.2) sur quatre échantillons certifiées homogènes provenant de roches naturelles découvertes dans des gisements aurifères terrestres (poudres à grains de diamètre < 45 µm pastillées sous presse – 3 tonnes - au laboratoire de l'IRAP et fournies par '*Canadian Certified Reference Material Project'*, CCRMP). Leur composition chimique est proche de celle mesurée dans le cratère de Gale et leur teneur d'or varie entre 62 ppb et 8 ppm (compositions sur le site http://www.nrcan.gc.ca/mining-materials/certified-reference-materials/8001 : échantillons CH-4, MA-3a, WMG-1a et WMS-1a). Chaque échantillon a été analysé par 5 points LIBS avec 30 tirs laser par point. Les spectres d'émission résultants ont été traités selon la routine ChemCam (section 2-2) et normalisés à l'UV (Figure 4-10).

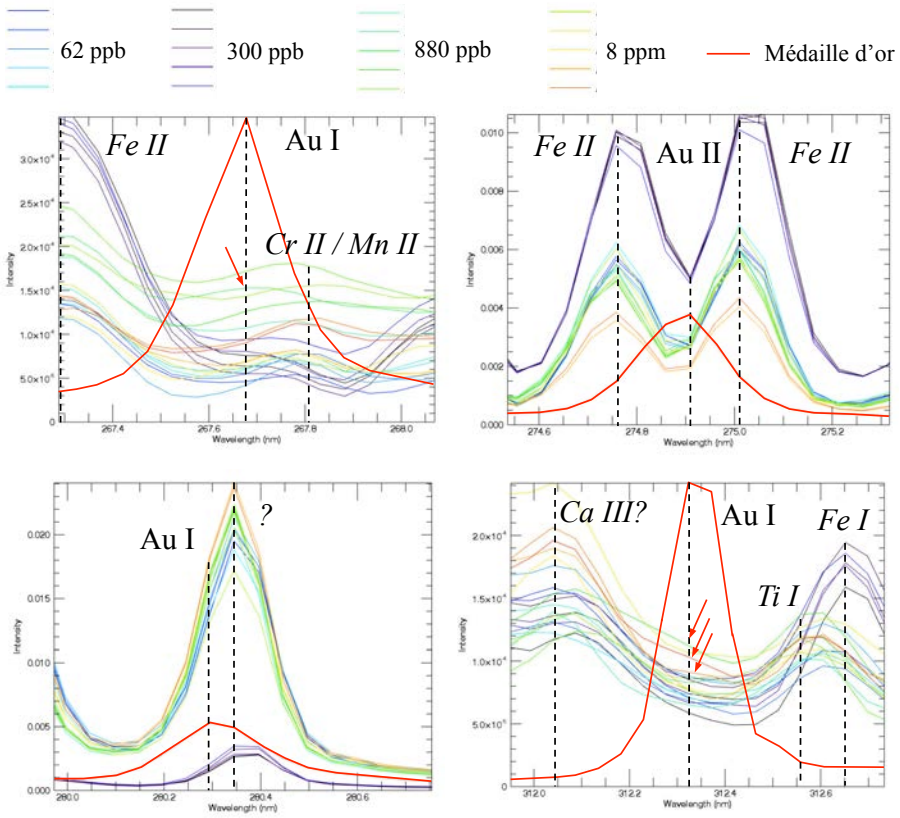


Figure 4-10 Spectres d'émission LIBS des échantillons de référence zoomés autour des pics d'or. L'intensité est exprimée en unité arbitraire (u. a.). Les spectres LIBS rouges représentent le signal d'émission de la médaille en alliage d'or 2 : ils sont superposés aux spectres d'émission des échantillons de référence, leur intensité ne correspond pas à celle indiquée sur l'axe des ordonnées. Les flèches rouges indiquent les spectres d'émission présentant des bumps localisés au niveau de la raie de l'or.

D'après la Figure 4-10, les raies d'émission de l'or précédemment identifiées ont des intensités faibles : elles sont difficilement observables. De plus, de fortes interférences au niveau de Au II à 274 nm et Au I à 280 nm camouflent totalement les signaux d'or. Les raies d'émission Au I/I à 267 nm et 312 nm sont quant à elles entourées de pics de fer, manganèse, chrome, titane et calcium.

D'après la Figure 4-10, un seul spectre LIBS présente un bump au niveau de Au I à 267 nm, il s'agit d'un de ceux obtenus sur l'échantillon à 880 ppb d'or : soit un signal non identifié interfère avec la raie d'émission Au I à 267 nm, soit cette analyse a échantillonné des grains enrichis en or par rapport aux autres points LIBS. Comme ce même spectre présente également un épaulement au niveau de Au I à 312 nm, la deuxième option semble la plus rationnelle. De plus, deux spectres d'émission de l'échantillon contenant 8 ppm d'or présentent des épaulements au niveau de la raie Au I à 312 nm. Ainsi, la limite de détection de ce dernier pic se trouve aux alentours de 8 ppm. La limite de détection du pic Au I à 267 nm est quant à elle, sûrement plus élevée. Ceci est en accord avec une intensité relative de Au I à 312 nm environ deux fois plus élevée que celle de Au I à 267 nm (Figure 4-7). Ces observations sont résumées dans la Table 4-3.

Table 4-3 Table résumant les résultats sur la détection d'or d'après les spectres d'émission LIBS de laboratoire.

Ion	Longueur d'onde observée (nm)	Intensité relative (NIST[1])	Détections dans les poudres naturelles	Limite de détection
Au I	267.675	3400	880 ppb	> 8 ppm
Au I	274.906	1100	*nd*	-
Au II	280.287	1000	*nd*	-
Au I	312.369	1600	880 ppb et 8 ppm	~ 8 ppm

'nd' indique les raies non détectées dans les échantillons de référence. [1] Intensités relatives indiquées dans la base de données NIST.

Comme les enrichissements en cuivre ont été mesurés tout particulièrement dans la formation de *Kimberley*, un programme Matlab a passé en revu l'ensemble des spectres analysés dans cette région afin de sélectionner ceux présentant des épaulements (ou des pics) au niveau de Au I/I à 267 nm et/ou 312 nm. Quelques points LIBS ont été retenus, mais jusque là, aucun résultat n'est concluant. En effet, dans la majorité des cas, une seule raie de l'or a été détectée ce qui ne prouve pas avec certitude la présence d'Au. Des études plus approfondies seraient nécessaires, notamment l'analyse des spectres LIBS tirs à tirs : si un grain riche en or a été analysé, seul un, voire une dizaine de spectres LIBS des 30 à 150 tirs laser par point d'analyse, présenterai(en)t les raies d'émission Au I/I à 267 nm et 312 nm bien visibles.

Bien qu'aucun gisement aurifère n'ait encore été découvert sur Mars, cette étude préliminaire a démontré la capacité de la LIBS de ChemCam à détecter certaines raies d'émission de l'or dans des matériaux suffisamment concentrés en Au (>> 8 ppm).

En conclusion, si la découverte d'une croûte primitive évoluée au niveau du cratère de Gale a révolutionné notre vision d'un magmatisme martien initialement considéré stricto-basaltique, l'indication d'une croûte précoce de type 'continentale' permet d'envisager l'existence de gisements métallifères similaires à ceux typiquement associés à la croûte continentale terrestre. Une question reste en suspend : la croûte primitive évoluée analysée par ChemCam est-elle représentative de l'ensemble de la croûte primitive martienne ? Afin de donner des éléments de réponse, le Chapitre suivant va s'intéresser à l'étude approfondie de la croûte primitive martienne à partir des données orbitales et des mesures ChemCam et de la brèche martienne NWA 7533 et ses paires.

Copper enrichments in the Kimberley formation in Gale crater, Mars: Evidence of an ore deposit at the source?

V. Payré, C. Fabre, V. Sautter, A. Cousin, N. Mangold, L. Le Deit, O. Forni, W. Goetz, O. Gasnault, R. C. Wiens, P. -Y. Meslin, J. Lasue, W. Rapin, B. Clark, M. Nachon, N. L. Lanza and S. Maurice.

Highlights

- Quantification of copper using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)
- Copper occurrence in fractures, potentially related to adsorption on Mn-oxides
- Copper occurrence in sedimentary units suggesting an upstream ore deposit, e.g., a porphyry copper deposit
- Other metals like gold may be associated with this kind of deposit

Abstract

Copper quantification using a univariate calibration model enables the ChemCam instrument onboard the Curiosity rover to measure unusually elevated Cu concentrations in potassic sandstones and Mn-oxide-bearing fracture fills in the Kimberley region of Gale crater, Mars. Mostly, the copper phases occurring in sedimentary bedrocks are associated with detrital silicates, including feldspars, pyroxenes and K-phyllosilicates, likely coming from a potassic igneous source near the northern crater rim, while those present in the fractures are likely adsorbed on the surface of manganese oxides. These two different mineralogical associations imply at least two distinct processes: Cu enrichment in bedrock at the source, likely during crystallization of the igneous silicates, and adsorption of Cu on Mn-oxides during oxidizing fluid circulation after fracturing of bedrock deposited by the Peace Vallis alluvial fan. Although the copper occurring in fractures may come from mafic rocks or Fe-bearing sedimentary rocks like hematite, the origin of the Cu phases within the Kimberley igneous silicates may be explained by the alteration of an ore deposit at the potassic magmatic source, potentially in the northern rim; this could be a porphyry copper deposit or an impact-induced hydrothermal deposit.

4-3 Introduction

The surface of Mars is particularly sulfur rich in comparison with the terrestrial surface where the sulfur content is estimated around 620 ppm (Rudnick & Gao, 2003): the global Martian map of S distribution determined by the Mars Odyssey gamma-ray spectrometer (Karunatillake et al., 2014) has revealed S values up to 3.0 wt. % (SO_3 = 7.5 wt. %). Thermal and infrared observations from orbit indicate large secondary deposits of sulfate minerals such as gypsum dunes (Langevin et al., 2005). *In situ* analyses have shown several classes of rocks at Columbia Hills (e.g., Clovis and Peace; Ming et al., 2006; Squyres et al., 2006) that are rich in sulfates. Rover-based analyses also reveal that calcium sulfate is ubiquitous in fracture fills, observed at two landing locations (Arvidson et al., 2013; Nachon et al., 2014), and indicating S is abundant in groundwater. Soil contains relatively elevated S concentrations, with an average amount of SO_3 around 6 wt. % (Hahn & McLennan, 2007), with some soil containing up to 32 wt. % as SO_3 (Paso Robles; Ming et al., 2006). A conservative estimate of total surficial SO_3 in Martian soil sedimentary deposits and polar sulfates comprises about 7.5 x 10^{16} kg (Righter et al., 2009). As a result, the Martian surface would be expected to show elevated concentrations of chalcophile elements such as zinc and copper, two transition elements typically associated with sulfur to form sulfides and sulfates.

The average content of zinc in Martian soil calculated from the in situ Spirit and Opportunity rovers' measurements is 286 ppm (Hahn & McLennan, 2007), and its abundance varies in sediments: the Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS) instrument from the Mars Exploration Rovers missions have measured values ranging from 40 to 2300 ppm (http://pds-geosciences.wustl.edu). As a whole, Zn content in the Martian crust is estimated to be four times higher than in the terrestrial crust, with Mars abundances of 320 ppm and Earth contents of 80 ppm (Scott M. McLennan, 2001; S. Ross Taylor & McLennan, 2008). In addition, the Chemistry and Camera instrument (ChemCam) and the APXS for Mars Science Laboratory (MSL) mission measured very high concentrations in Gale crater in comparison with the Martian bulk crust average, with ZnO up to ~8 wt. % (Lasue et al., 2016; Thompson et al., 2016).

Among all Mars missions, the MSL mission is the first able to report copper and quantify its abundances. The APXS instrument has detected values up to 600 ppm within a sedimentary bedrock named Liga in Gale crater (Berger et al., 2017). The bulk Cu value obtained in Martian meteorites does not exceed 23 ppm, i.e. largely lower than the terrestrial bulk crust composition of 75 ppm (McLennan, 2001). This is thought to reflect the budget of Cu in the Martian mantle: Mars being a smaller planet compared to the Earth, its core formed at lower pressure and copper became more siderophile, likely concentrating it more in the core (Corgne et al., 2008; Wang & Becker, 2017). Therefore, the copper concentration in Mars' mantle is 15 times lower than the terrestrial mantle with an estimated value of 2 ppm (Wang and Becker, 2017). In the martian meteorites, the main form of copper observed is chalcopyrite ($CuFeS_2$), especially in basaltic shergottite glasses as observed by Rochette et al. (2001) and within the mesostasis of Nakhla along with plagioclases and alkali feldspars (Boctor et al., 1976; Bunch & Reid, 1975; Harry Y. McSween, 1994). In the Noachian Martian breccia NWA 7533, copper has been detected in nickeliferous pyrite crystals (Lorand et al., 2015). As a consequence, this mineral should be present at the surface of Mars. On

Earth, massive sulfide deposits are important sources of copper, usually found as chalcopyrite along with other sulfides like pyrite and sphalerite (Shanks and Thurston, 2012; Slack et al., 2003). The most considerable chalcopyrite-bearing deposits have a hydrothermal origin, such as the largest deposit of nearly pure chalcopyrite in the Temagami Greenstone Belt in Canada (Walther, 2013). Regarding the detection of these elements on Mars, discovering such Cu-Zn ore deposits should be plausible.

ChemCam is able to detect copper but no quantification has been done yet (Maurice et al., 2012; R.C. Wiens et al., 2013a; Roger C. Wiens et al., 2012). In this study, we report the first detections and quantified abundances of copper using ChemCam data on Mars. Curiosity's payload measured elevated copper abundances at Kimberley in comparison with other regions of Gale crater. This study thus focuses on this area (4.64°N, 137.4°E), which is located at an elevation of -4394 m in elevation (Stack et al., 2016). We describe Cu mineralogical associations within Cu-rich materials and then discuss their potential origin according to the Kimberley geological context.

4-4 Geological context and composition of the Kimberley formation

The MSL rover landed on the 6th of August 2012 in Gale Crater at the Bradbury landing site that is close to the Peace Vallis alluvial fan lobe (J. P. Grotzinger et al., 2015). The fluvial channel associated with the fan crossed the northwestern Gale crater rim (J. P. Grotzinger et al., 2015; Palucis et al., 2014). Curiosity first encountered clastic sedimentary rocks in the Yellowknife Bay formation (sols 53 - 340), and arrived at the potassic- iron- rich sandstone region named Kimberley (sols 576 – 632). After that, the rover traveled on to reach the lacustrine Murray (starting around Sol 750) and the eolian Stimson formations at the basis of Aeolis Mons, informally named Mount Sharp, a 5 km high stratified mountain.

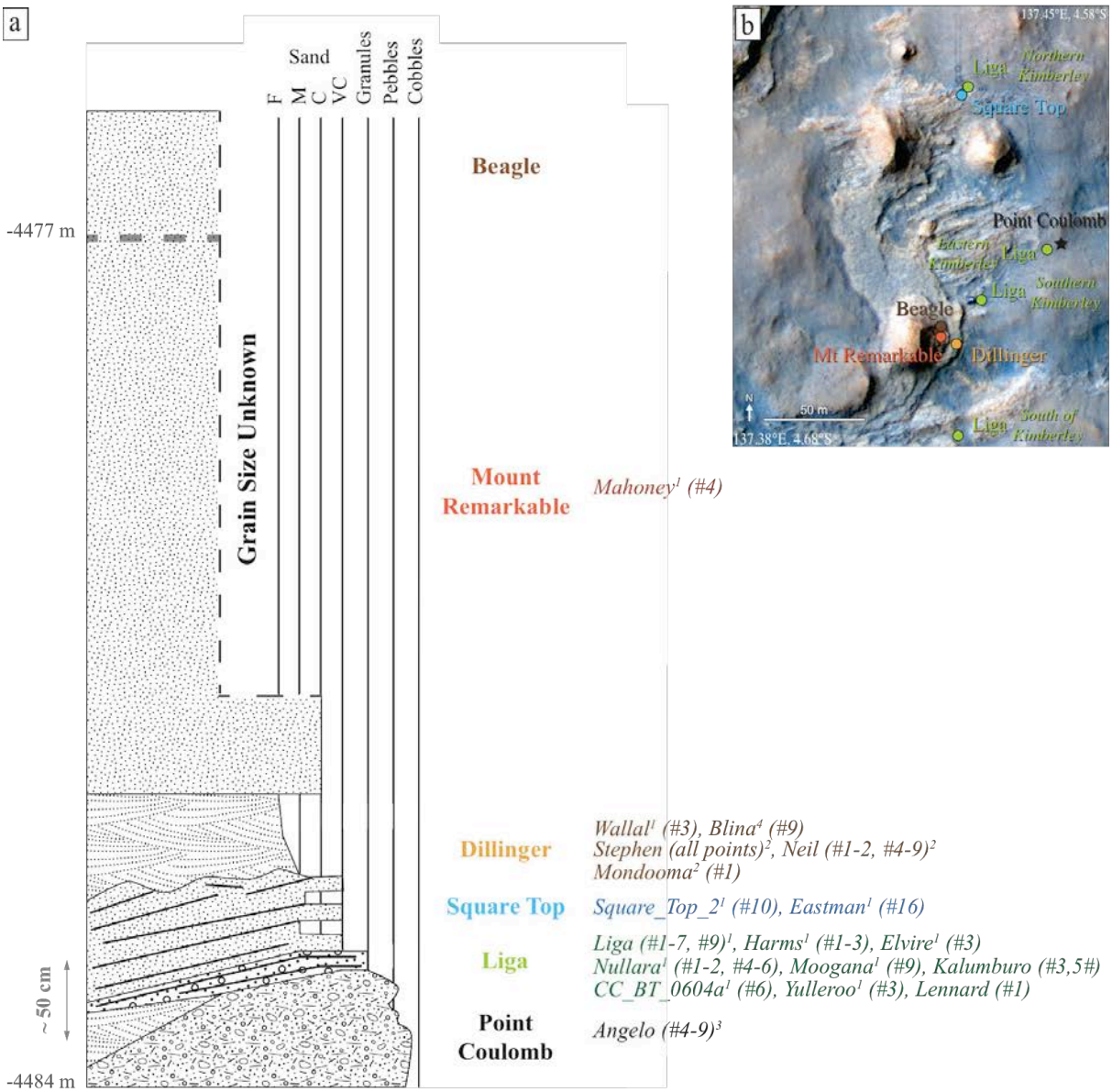


Figure 4-11 (a) Interpretative stratigraphic column of the Kimberley formation. '*Wallal*[1]' corresponds to targets located on sedimentary bedrocks, '*Mondooma*[2]' are targets located within fracture fills, '*Angelo*[3]' are targets located on igneous rocks, and '*Blina*[4]' are targets located on soil. Approximate elevation of the sedimentary column has been estimated by Stack et al. (2016). (b) HiRiSE image of the Kimberley formation presenting the location of the six Kimberley members. These figures are also presented in Figure B5.

The Kimberley region is stratigraphically above the outcrops encountered earlier at Yellowknife Bay (J. P. Grotzinger et al., 2015; Stack et al., 2016). It is formed by six members, as shown in the HiRiSE image and the stratigraphic column in Figure 4-11.

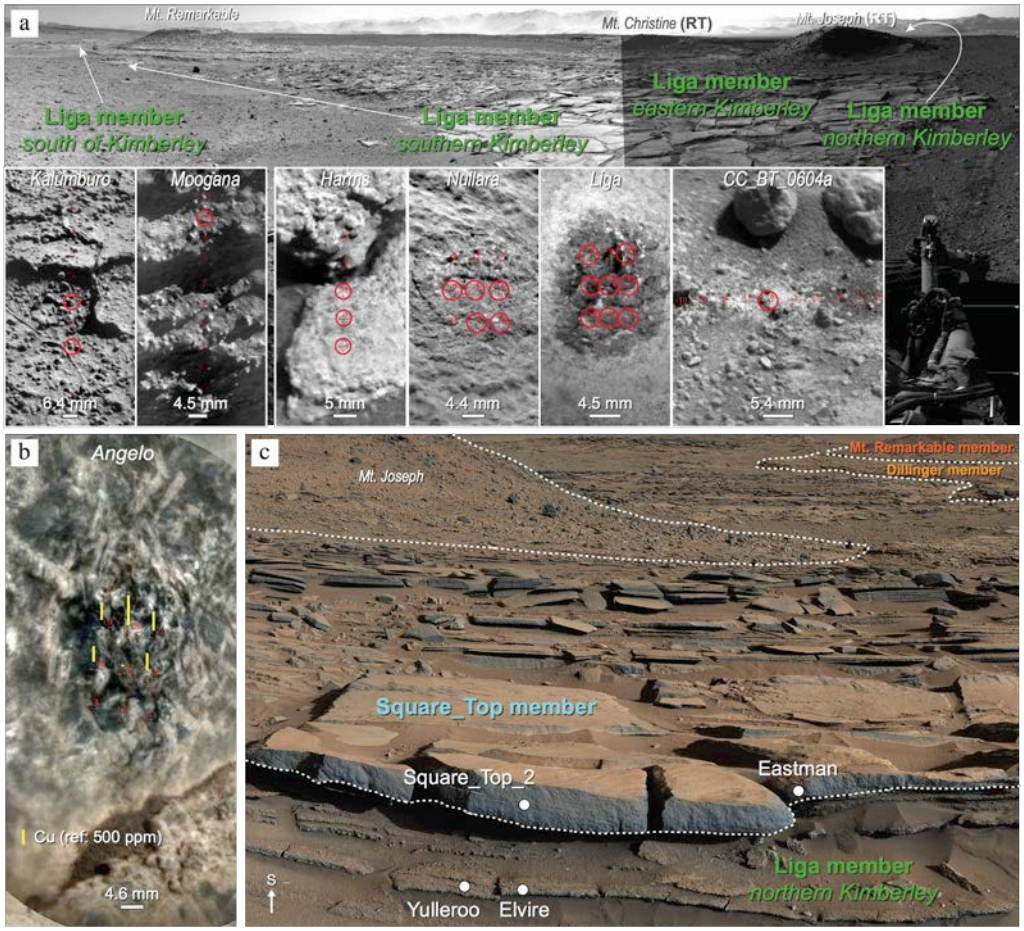


Figure 4-12 Facies of the lowermost part of Kimberley. (a) Navcam mosaic of Liga member modified from LeDeit et al. (2016) with RMI images of Kalumburo (sol 632), Moogana (sol 630), Liga, Harms and Nullara (sol 601), and CC_BT_0604a (sol 604). Red circles show the location of Cu-rich points in each target. (b) Mastcam mosaic of the northern Liga and the Square Top member modified from LeDeit et al. (2016). White dots locate targets with at least one point containing elevated Cu values (> 150 ppm). These figures are also presented in Figure B6.

In the ascending stratigraphic order, there are: the conglomerate Point Coulomb member; the Liga member presenting poorly sorted conglomerate and centimeter-thick beds (Figure 4-12a); the Square Top member showing thick coarse-grained sandstone bedsets (Figure 4-12b); the Dillinger member consisting of medium to fine-grained sandstones crosscut with low angles by fracture fills (Figure 4-13a-b); the Mount Remarkable member corresponding to massive coarse sandstones (Figure 4-13a); and the Beagle member with blocks of sandstones (Figure 4-13b) (Le Deit et al., 2016b). The Liga member has been analyzed by ChemCam in four distinct sites: the northern site (Figure 4-12b), the eastern site, the southern site, and the site south of Kimberley (Figure 4-12a).

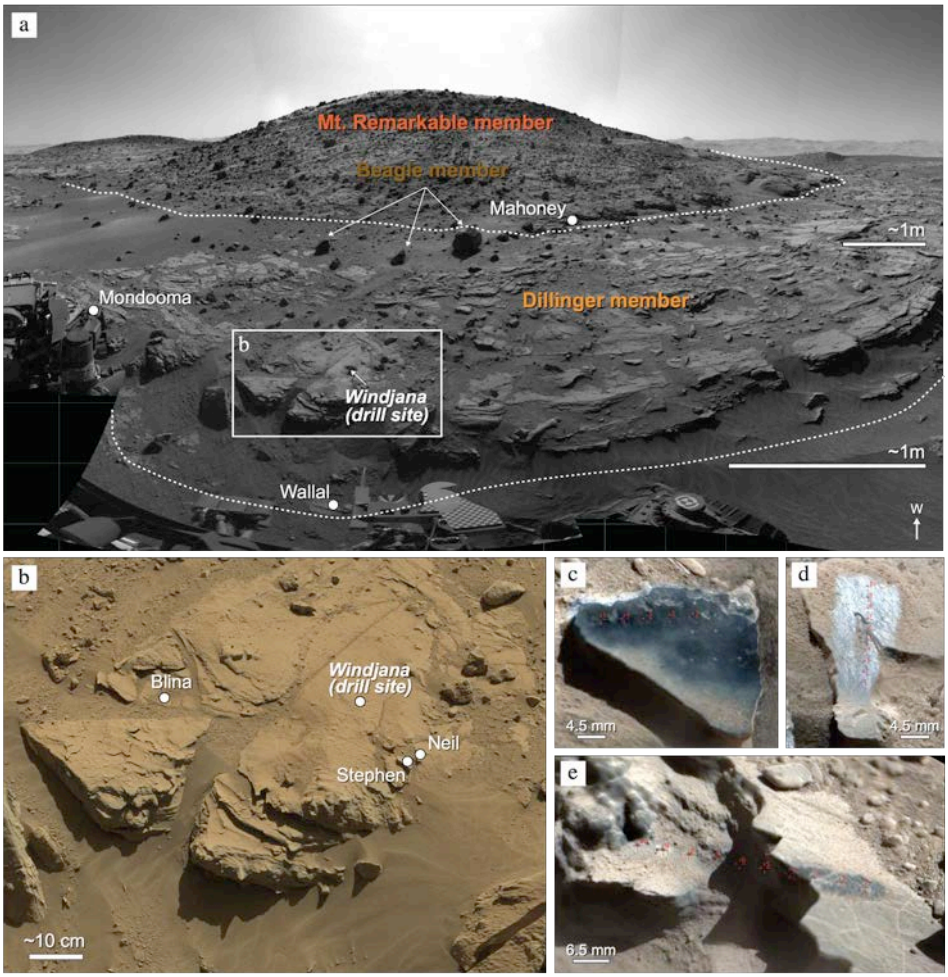


Figure 4-13 Facies of the uppermost part of the Kimberley formation. (a) Navcam mosaic of Dillinger and Mount Remarkable member modified from Le Deit et al. (2016). (b) Mastcam mosaic of the Windjana drill site modified from Le Deit et al. (2016). RMI images merged with Mastcam images of (c) Stephen (sols 611, 619 and 630), (d) Neil (sol 619) and (e) Mondooma (sol 625). The red and yellow arrows on (c) show the location of Stephen (sol 611) and Stephen_DP (sol 619) respectively. The white dots present the location of targets with at least one point containing elevated Cu values (> 150 ppm). These figures are also presented in Figure B7.

According to APXS and ChemCam measurements, the major and minor/trace elemental compositions observed for Kimberley rock present very particular compositions compared to all other areas in Gale crater. They contain strikingly elevated concentrations of potassium with K_2O ~ 2.5 wt. % and higher in comparison with the Martian crust having an average of K_2O ~ 0.45 wt. % (Le Deit et al., 2016b; S. Ross Taylor & McLennan, 2008). This is in agreement with K-feldspars and K-bearing clays encountered in Gale rocks and detected by X-ray diffraction data from CheMin instrument within the Windjana sample located in the Dillinger member shown in Figure 4-13b (Treiman et al., 2016): according to Treiman et al. (2016), it is reasonable to suggest that minerals analyzed within the Windjana sample can be encountered in materials from other Kimberley members. These potassic minerals are thought to be detrital, originating from K-rich igneous rocks such as trachyte or the alkaline igneous rocks described by Sautter et al. (2015) and Cousin et al. (2017). In addition, anomalous, relatively high trace element contents (Mn, Cu, Zn, Li, Sr, Rb, Ni, F, Ge and Br) have been measured at Kimberley by both APXS and ChemCam (Berger et al., 2015, 2017; Forni et al.,

2015; Gellert et al., 2014; Lanza et al., 2016; Lasue et al., 2016; Payré et al., 2017b). Indeed, the most elevated copper value measured by APXS in Gale crater was found in the target Liga, after which the Liga member is named; it contains 600 ppm Cu, i.e. 6 times higher than in the terrestrial bulk crust and the martian mantle (J. A. Berger et al., 2015; Scott M. McLennan, 2001; Thompson et al., 2016; Wang & Becker, 2017). In the Kimberley region, ChemCam acquired more than 600 analyses, and anomalous emission peaks were identified as copper lines (Goetz et al., 2017; Payré, Fabre, Cousin, Forni, et al., 2017). Hence, a univariate model using these emission lines has been developed to quantify copper.

4-5 Copper as seen by ChemCam

4-5.1 ChemCam instrument

ChemCam consists of a laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) instrument able to detect and analyze major, minor, and trace element compositions (Maurice et al., 2012, 2016; R. C. Wiens et al., 2015; Roger C. Wiens et al., 2012). A high resolution remote micro imager (RMI) with a resolution of 40 microradians and a field of view of 20 milliradians, contextualizes the chemical analyses performed by LIBS (Le Mouélic et al., 2015b). A pulsed laser ablates a small amount of geological samples at a microbeam scale (350-550µm diameter; Maurice et al., 2012) at a distance ranging between 1.56 and 7 m. The plasma light is received by a telescope located in the mast of the rover ('Mast Unit'), and collected by a de-multiplexer and transmitted to three spectrometers covering 240–850 nm within the body of the rover ('Body Unit') (Maurice et al., 2012, 2016; R. C. Wiens et al., 2015; Roger C. Wiens et al., 2012). The emitted photon energies are analyzed by spectrometry to determine the elemental composition of the target. The spectra are pre-processed to remove noise, ambient light, and a white-light continuum from the plasma (Wiens et al., 2013). The major elements are quantified using a combination of multivariate algorithms (Clegg et al., 2017b) and many minor and trace elements such as Li, Sr, Ba, and Rb (Ann M. Ollila et al., 2014; Payré, Fabre, Cousin, Sautter, et al., 2017), Zn (Lasue et al., 2016), F (Olivier Forni et al., 2015; P. -Y. Meslin et al., 2016), and Mn are mainly quantified by univariate models (Lanza et al., 2014, 2016). P, S, Ni (P. -Y. Meslin et al., 2016; M. Nachon et al., 2014, 2017a); and Cl (D. E. Anderson et al., 2017; P. -Y. Meslin et al., 2016) can be detected but have not yet been formally quantified.

Thirty laser pulses are usually focused on a single location, and each shot ablates some material with a depth of few µm, varying according to the target mineralogical and physical properties (A. Cousin et al., 2011). Compositional depth profiles can be measured for each location.

4-5.2 Copper calibration and quantification using LIBS

4-5.2.1 Experimental set-up

We used a laboratory spectral database obtained from more than 400 samples analyzed with the ChemCam laboratory testbed from Los Alamos National Laboratory (LANL, NM, USA) (Clegg et al., 2017b). This database was used to quantify major and several trace

elements (Clegg et al., 2017b; Payré, Fabre, Cousin, Sautter, et al., 2017). The standard compositions were analyzed by spectrometry including X-ray fluorescence (XRF) and laser ablation induced plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) (Clegg et al., 2017b). The LANL LIBS setup consists of the ChemCam engineering model Mast Unit and flight spare parts for the Body Unit: a ChemCam-like instrument is thus used to sample each standard with a spot size ~350 µm at a distance of 1.6 m from the telescope. All the standards have been analyzed in a simulated Mars atmosphere (P_{CO2} ~ 6.9 mbar), and each of them has been sampled at five LIBS points (or locations) with fifty LIBS shots in each location. The obtained LIBS spectra are processed following the ChemCam data pipeline, removing the continuum and the background, denoising the spectrum and calibrating for the wavelength and instrumental response (Wiens et al., 2013). Then, spectra are normalized to the spectral range of the studied peak by dividing each pixel intensity by the total range intensities. For each location, the five first spectra are removed to avoid any surface dust contamination and the remaining spectra are averaged. For each standard, the five resulting averaged spectra are themselves averaged and a standard deviation is deduced.

4-5.2.2 Univariate calibration of copper

Among the 400 standards, eighty-three diverse samples -natural and synthetic sedimentary, igneous and Mn-ore powders- contain more than 50 ppm and up to 11,132 ppm of copper. The strongest and the least interfered copper emission lines detected by the testbed and the ChemCam suite are located at 324.789 nm and 327.428 nm (Goetz et al., 2017; Payré et al., 2016). Each spectrum is normalized to the total intensity of the UV range (240-342.2 nm). The Cu I emission line at 324.789 nm appears as a bump on the left shoulder of titanium lines (Ti II at 324.831 nm, Ti II at 324.876 nm and Ti I at 324.951 nm; Figure 4-14a), and may be observed at concentrations > 100 ppm, depending on the Ti concentration (Payré, Fabre, Cousin, Forni, et al., 2017).

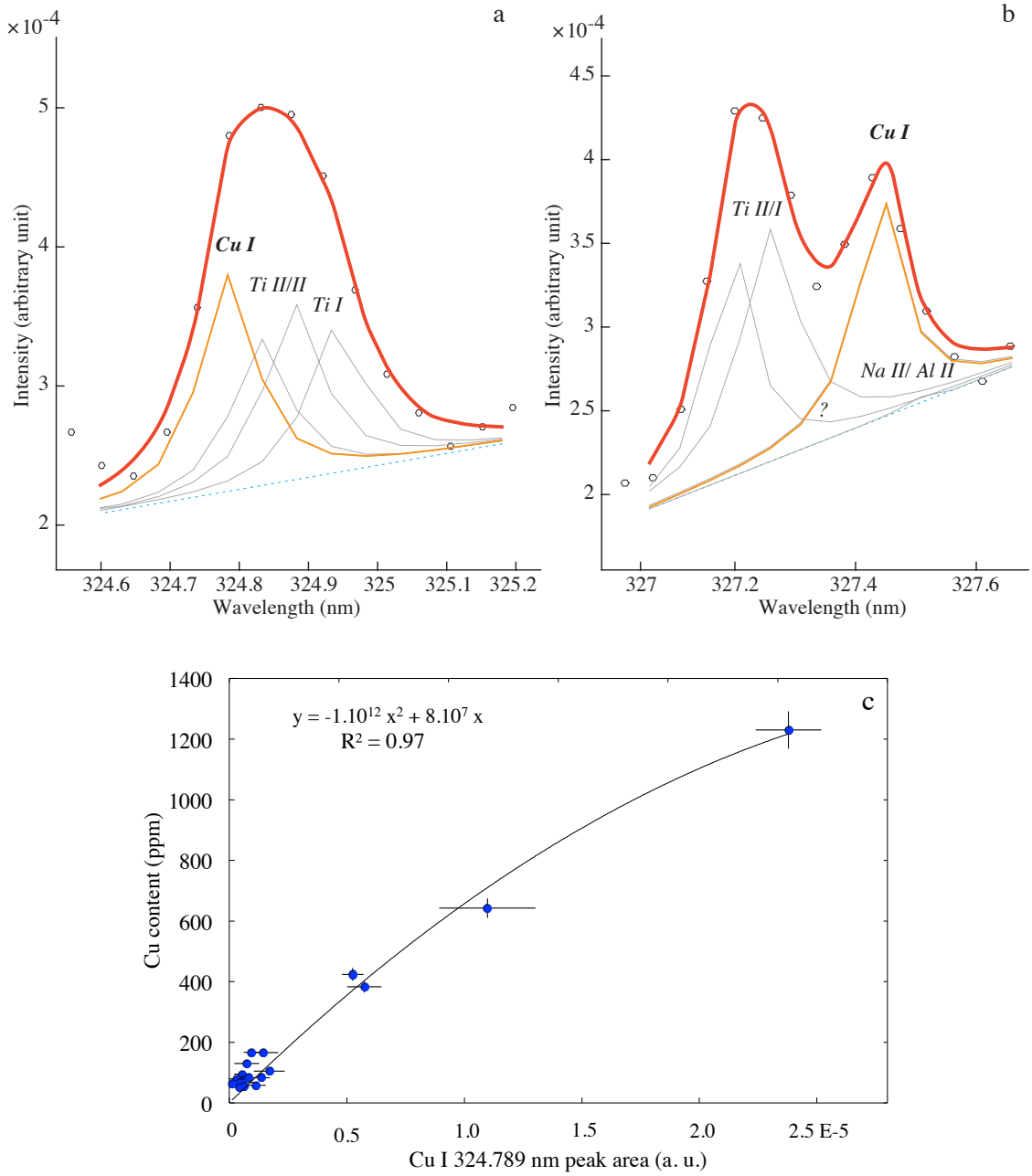


Figure 4-14 (a) Cu I 324.789 nm peak fitting and (b) Cu I 327.428 nm peak fitting of the VZO106 standard LIBS spectrum, containing 643 ppm of Cu. The blue lines are the baseline of each peak fitting, the orange curves are the fit of the Cu lines, the gray curves are the deconvolutions of other elements, and the red curves are the sum of the deconvolutions. (c) Calibration curve of Cu I 324.789 nm.

The Cu I emission line at 327.428 nm can be observed at lower concentrations (~30 ppm) and is surrounded by Ti II at 327.21 nm, Ti I at 327.31 nm, an unknown line at 327.34 nm, and a Na II / Al II at 327.34 nm, and Na II and Al II at 327.519 nm (Figure 4-14b) (Payré, Fabre, Cousin, Forni, et al., 2017). The detection limit is lower; however, it is largely interfered by the 327.34 nm emission line when present. Indeed, the instrument wavelength resolution in this area is equal to 0.15 nm (Wiens et al., 2012). As a result, to assess the abundance of copper, the area under the Cu I line at 324.789 nm is calculated using a

Lorentzian function as shown in Figure 4-14a. The Ti doublets are deconvolved to minimize interference with the Cu line. To be conservative, the Cu peak is fitted only when an actual Cu I 327.428 nm emission line is observed, i.e. when the intensity of the pixel corresponding to the 327.428 nm line is higher than the intensity of the previous pixel, corresponding to the 327.382 nm line. This results in copper quantifications for concentrations higher than 60 ppm. Regression curves are obtained between Cu contents and Cu emission peak areas of each standard (Figure 4-14c). Each laboratory standard for which the relative standard deviation (RSD) of the peak area is > 25% is removed. Elevated RSDs (> 25%) are mainly due to possible matrix effects and/or heterogeneities within the samples. Twenty standards containing from 50 to 1230 ppm are thus used for copper calibration. The accuracy of the model, i.e. the calibration error between the reference concentrations of the laboratory standards used for calibration and the calculated predictions is assessed with the Root-Mean-Squared Error (RMSE, (R.C. Wiens et al., 2013a)). It is the square root of the summed squares of the differences between the reference value and the estimated content divided by the number of standards used in the model, and is equal to 45 ppm. The limit of detection (LOD) calculated with the method LOD3 of Lasue et al. (2012) is ~ 50 ppm.

ChemCam Calibration Targets (CCCTs) are present onboard the Curiosity rover. Their compositions are given in Fabre et al. (2011) and Vaniman et al. (2012a, 2012b). Among them, a synthetic shergottite glass contains 43 ppm of copper. This CCCT is regularly analyzed by LIBS. The averaged Cu content is well predicted with 60 ppm and a prediction error of 17 ppm, i.e., well within the 45 ppm accuracy of our model, obtained by determining the RMSE, as described above. In addition, APXS and ChemCam analyzed two common targets at Kimberley: Liga on sol 601 and Stephen on sol 611. Since APXS' field of view is larger than ChemCam's with an analysis spot of 1.7 cm diameter, APXS observes a mineralogical assemblage or a bulk composition rather than pure minerals. ChemCam's laser beam size enables analysis of pure mineral grains when they are at scales of hundreds of microns or larger, or a mixture of grains and cement. As more points are observed and averaged together for each target composition, the bulk composition is more accurately obtained. As Liga and Stephen targets were analyzed by 9 and 30 points respectively. The Cu abundance of 600 ppm obtained by APXS for Liga compares favorably to that of ChemCam, with an average of 660 ppm (with a standard deviation of 250 ppm), and 270 ppm vs an estimated ChemCam average of 270 ppm in Stephen (with a standard deviation of 100 ppm) (Berger et al., 2017). Therefore, copper contents estimated in the CCCT and the APXS-ChemCam common targets are consistent with each other.

4-6 **Enrichment of Cu at Kimberley**

We have applied the copper quantification model to ChemCam data up to sol 800. Targets containing anomalous elevated Cu contents have been identified all along the traverse (Goetz et al., 2017). The highest abundances are clustered at Kimberley in agreement with APXS observations: we thus focus this study on this area (Le Deit et al., 2016b). As a reminder, Cu is quantified only in points where the Cu I emission line at 327.428 nm is

observable on ChemCam spectra. This implies that we focus on copper contents > 60 ppm, but other points can contain some copper in lower amounts.

In this study, Cu concentrations measured with ChemCam are called “elevated” or “high” when compared to the average abundance of ChemCam data and of the terrestrial continental crust (27 ppm (Rudnick & Gao, 2003)). Figure 4-11a or Figure B5a presents the stratigraphic column of Kimberley displaying the Cu-rich rocks and soils identified by ChemCam, and Table A7 in the ‘Annexes section’ shows their composition. We can observe that targets enriched in copper correspond to sedimentary materials. The following subsections describe the ChemCam sedimentary targets with one or several points containing elevated copper contents, presented starting from the bottom and moving to the top member of the Kimberley formation (Figure 4-11a).

ChemCam targets were given informal names to help activity planning and data referencing. The name can be followed by a number corresponding to location in the raster. For example, Lennard #1 refers to the data obtained on the first point of the target “Lennard”.

4-6.1 Liga member

The Liga member has been analyzed with 111 ChemCam LIBS points. 24 of them located in nine distinct targets have elevated Cu concentrations (Figure 4-12a or Figure B6a). All targets except CC_BT_0604a are coarse-grained sandstone and granular conglomerate bedrocks.

At the northern extremity of the part of the traverse where the rover sampled the Liga member (Figure 4-11b or Figure B5b), Lennard #1, with 320 ppm Cu, is located on a dark porous float rock. Cu-bearing points of the pebbly sandstones, Elvire and Yulleroo, are located in a mixture of light soft matrix and grains (Figure 4-12b or Figure B6b). They contain 320 and 460 ppm of Cu respectively (Table A7).

At the southern end of the part of the traverse that sampled Liga (Figure 4-11b or Figure B5b), Nullara #1-2 and 4-6, and Harms #1-3 contain an average Cu of 330 ppm and 490 ppm, respectively, and are located on a greenish dark rough matrix. In the Liga target, all points except #8 contain elevated Cu content, ranging from 160 ppm to 1010 ppm. This target contains the highest averaged Cu concentration analyzed in Gale crater with 660 ppm (with a standard deviation of 240 ppm). Its point # 5 has the highest Cu amount measured by ChemCam, with 1010 ppm. This target presents visible whitish and dark grains and seems to be quite poorly consolidated, as several LIBS pits are observed at the surface (Figure 4-12a or Figure B6a). With 810 ppm of Cu, CC_BT_604a #6 is a pebble in soil (Figure 4-12a or Figure B6a).

Finally, to the south of Kimberley but once again down in the Liga member (Figure 4-11b or Figure B5b), Kalumburo #3 and #5 are dark granules of a conglomerate with 130 ppm and 180 ppm of Cu respectively (Table A7, Figure 4-12a or Figure B6a). Moogana #9 has 550 ppm of Cu and consists of a dark greenish softer grain on a pebbly sandstone (Figure 4-12a or Figure B6a).

4-6.2 Square Top member

Two points with high copper contents were observed within two bedrock targets in the Square Top member (Figure 4-11b or Figure B5b), which overlies the Liga member. Square_top_2 #10 has 700 ppm of Cu and is located on the edge of a dark thick bedset of coarse-grained sandstone and likely partially sampled a whitish vein (Figure 4-12b or Figure B6b). Next to this point, Eastman #16 contains 620 ppm of Cu and consists of a darker matrix within a laminated, coarse-grained sandstone.

4-6.3 Dillinger member

The Square Top member is overlaid by the Dillinger member (Figure 4-11a or Figure B5a). This formation has been analyzed with 109 points using ChemCam LIBS and displays the most numerous points with elevated amounts of copper (32 points distributed within 7 targets), including in diagenetic fracture fills. Multiple targets include or consist entirely of fracture fills: Stephen and Stephen_DP display an average of 270 ppm, Neil presents an average of 215 ppm and Mondooma #1 has 500 ppm (Figure 4-13b-e or Figures B7b-e). In addition to copper, these three fracture fills are enriched in manganese and zinc for several points (Lanza et al., 2016; Lasue et al., 2016). As described in (Lanza et al., 2016), Stephen and Neil are next to each other and are the flat section "of a low-angle fracture fill that weathers in raised relief above the main sandstone outcrop surface" (Lanza et al., 2016). Mondooma #1, which is located further on the same bedrock unit, displays similar features with mm- to cm-size polygonal traces at the surface (Figure 4-13e or Figure B7e). For these three fracture targets, LIBS shots removed the dust and revealed shiny dark homogeneous-looking surfaces (Figure 4-13d-e or Figures B7d-e).

In addition to these diagenetic features, ChemCam analyzed one point located in a bedrock of the Dillinger member containing high amounts of Cu (400 ppm). This is a slightly laminated fine-grained sandstone called Wallal. Lastly, 50 cm from the fracture fills, a pebble, sampled as Blina #9, contains 900 ppm of Cu (Figure 4-13a-b or Figures B7a-b). It is found below a flat fracture fill, oriented at a low angle that is strikingly similar to Stephen, Neil and Mondooma, suggesting that the pebble comes from local erosion.

4-6.4 Mount Remarkable

Finally, above the Dillinger member, the Mount Remarkable member presents one enriched point located in a bedrock: Mahoney #4, with 350 ppm Cu, is located in the matrix at the edge of a coarse-grained sandstone (Figure 4-13a or Figure B7a).

4-7 Chemical composition and mineralogy of Cu-rich ChemCam LIBS points

Major, minor and trace element compositions for all the points from sedimentary materials described in the previous subsection are reported in Table A7. Most points with elevated amounts of Cu are high in K_2O, with an average of 2.0 wt. % in comparison to the Martian crust average that is estimated at 0.45 wt. % (Le Deit et al., 2016b; S. Ross Taylor & McLennan, 2008). Only seven points out of 64 have $K_2O < 1$ wt. %. In order to constrain which phase copper is associated with, shot-to-shot trends displaying depth profiles of Cu-

rich points are studied and detailed below. On Earth, copper is usually found oxidized (e.g., cuprite Cu_2O) or associated with sulfur (e.g., covelite CuS, or chalcopyrite $CuFeS_2$) or carbon (e.g., malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$). These minerals can be massive, or co-precipitated along with other minerals, or as inclusions in minerals like feldspars (Tourtelot & Vine, 1976). In this last case, they are mostly nano- to micrometric-sized, making it difficult to observe them with a LIBS spot diameter > 350 µm. In any case, their host phase can potentially be deduced from LIBS depth profiles. Table 4-4 and Table A8 in the 'Annexe section' summarize the potential copper and copper-phase mineralogical associations discussed in the following subsections.

Table 4-4 Summary table of each ChemCam target containing elevated copper contents[1].

Formation	Targets and Points	Kind of target	Positive shot-to-shot correlations with Cu	Interpretation
Point Coulomb	Angelo	Porphyritic trachy-andesite	None	Cu-phase within feldspars
Liga	Lennard #1	Sedimentary rock	Si, Al, Na, K, Ca	Cu-phase within feldspars
	Elvire #3	Coarse-grained sandstone	Si, Al, Na, K, Ca	Cu-phase within feldspars
	CC_BT_0604a #6	Pebble	Cu, Ti, Ca, Al, K	Cu-Ti within plagioclase
	Liga	Coarse-grained sandstone	- Cu, Fe, Ti (points 2-3, 8-10) - Cu, K, Al, Si, Fe, Mg (points 1, 4, 6)	- Fe-Ti-oxides - Cu-phase within within clay or mica
	Kalumburo #3, #5	Granule conglomerate	Cu, Si, K, Al	Cu-phase within K-feldspar
	Moogana #9	Pebbly sandstone	Cu, Ca, Si, Fe, Mg	Cu-phase within pigeonite
Square Top	Square_Top_2 #10	Coarse-grained sandstone	Cu, Cr, Mn	Cu with a Cr-Mn-Cu-phase
	Eastman #16	Laminated coarse-grained sandstone	None	Cu-bearing Fe-S-phase or Cu_0
Dillinger	Stephen	Fracture Fill	- Cu, Mn - Si, Al, Ca, K, Fe, Mg	- Cu adsorbed on Mn-oxides - Ca-pyroxene or Pyroxene+ feldspar
	Neil	Fracture Fill	Cu, Zn, Mn, Na	Cu and Zn adsorbed on Na-Mn-oxides
	Mondooma	Fracture Fill	- Cu, Mn, Na - Si, Al, Ca, Fe, Mg, K, Sr	- Cu and Zn adsorbed on Na-Mn-oxides - Ca-pyroxene or Pyroxene+ feldspar
	Wallal #3	Fine-grained sandstone	Cu, Ti	Cu with a Ti-phase
	Blina #9	Soil	Cu, Si, Al, Fe, K, Sr	Cu-phase within a pyroxene
Mount Remarkable	Mahoney #4	Coarse-grained sandstone	None	?

[1] This table is also shown in Table A8 in the 'Annexe Section'.

4-7.1 Copper association within rocks

Here we describe the potential host minerals of Cu-phases in targets from the bottom members to the top of the Kimberley formation (Figure 4-11a or Figure B5a).

4-7.1.1 Liga member

Sedimentary rocks and Cu-bearing materials observed in the Liga member have heterogeneous chemistry. Yet, magnesium and potassium contents remain elevated in comparison with the Martian crust, with MgO ~10.2 wt. % vs 9.02 wt. % respectively, and K_2O ~2.3 wt. % vs 0.45 wt. % respectively (S. Ross Taylor & McLennan, 2008). Overall, most of the points display an increase of magnesium with copper concentrations while silica, aluminum and alkali are decreasing (Figure 4-15). Copper is thus either preferentially sited within Mg-sedimentary materials or else occurring along with them. Notice the elevated magnesium content in the Cu-bearing Southern Kimberley rocks, with an average of MgO ~12.6 wt. %.

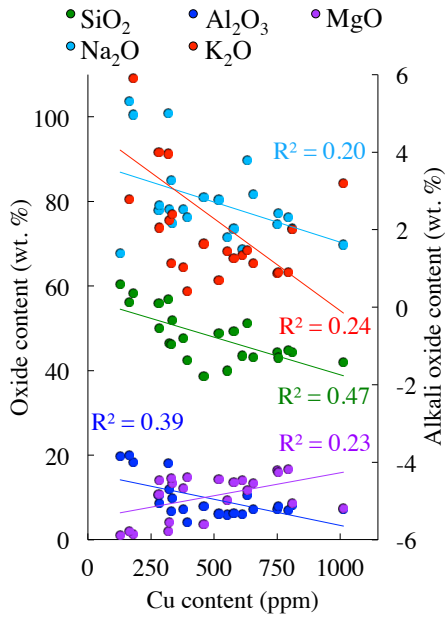


Figure 4-15 Copper concentration versus oxide contents for Cu-rich points of targets from the Liga member.

For further discussion of the Liga member we remind the reader that it is divided into three areas as presented in Figure 4-12 (and Figures B6): Northern Kimberley, Southern Kimberley and South of Kimberley. We will now discuss these areas separately.

Northern Kimberley

Focusing on the Northern Kimberley targets (Figure 4-11b or Figure B5b), Elvire #3 and Yulleroo #9 contain the highest FeO concentrations of each target with 29.0 wt. % and 42.9 wt. %, respectively. In contrast, Lennard #1 has lower FeO and MgO concentrations, and relatively more elevated SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O and K_2O compositions (Table A7). For these three points, copper emission line intensities are quite constant with depth. Correlations are thus difficult to interpret. This suggests that Cu is associated with one or several element(s) not measured by ChemCam, and/or the host phase has a constant composition, and/or the phase where copper is hosted contains elements too low in content to be detected

like F, Cl, S or P. However, in Elvire #3 and Lennard #1, shot-to-shot trends for each point display an increase of SiO_2 content with depth and positive correlations with Al_2O_3, and K_2O contents (e.g., Lennard #1 in Figure 4-16a). This supports the existence of K-, Al- silicates interpreted as alkali feldspar, in agreement with the CheMin mineralogy of the Windjana sample (Treiman et al., 2016). Hence, the potential occurrence of feldspars in these two Cu-rich points suggests an association of a copper-phase within these minerals. Since Elvire #3 and Yulleroo #9 contain elevated FeO concentrations in comparison with most of ChemCam data (Payré, Fabre, Cousin, Sautter, et al., 2017), a Cu phase could be also hosted in Fe-bearing phases.

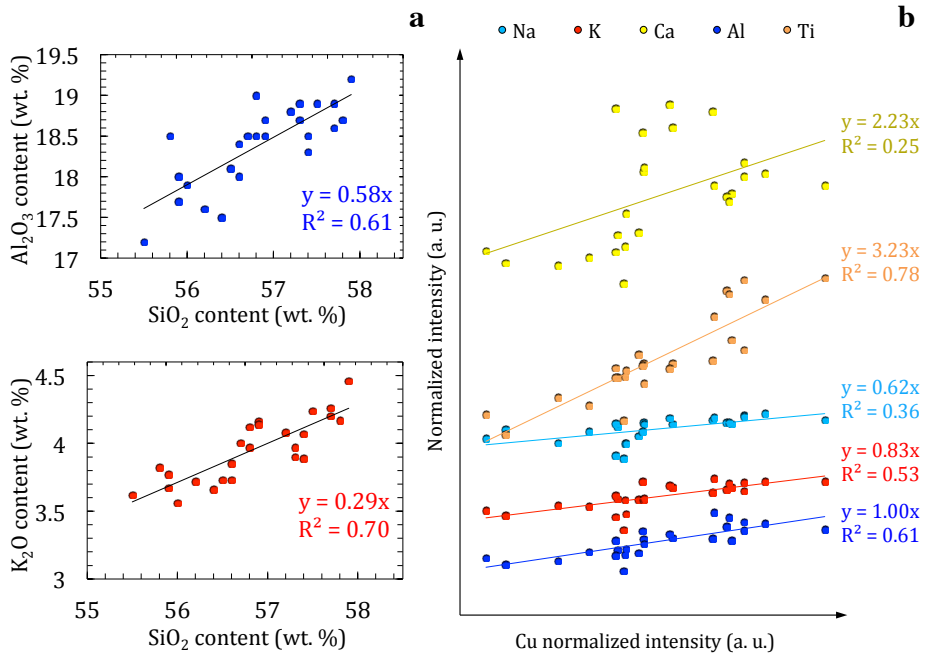


Figure 4-16 (a) Shot-to-shot SiO_2 content versus Al_2O_3 and K_2O contents (in wt. %) without dust contribution in Lennard #1. (b) Cu peak intensity variations versus elemental intensity trends without dust contribution in CC_BT_0604a #6. The units are in arbitrary unit (a. u.).

The pebble that was targeted as CC_BT_0604a point #6, which contains higher MgO and lower Na_2O than the previous points, has a distinct behavior: shot-to-shot analysis shows a strong increase of Cu with depth and positive correlations with Ti (Figure 4-16b). Since Ti LIBS signal could interfere with Cu I at 324 nm line, this shot-to-shot analysis was verified and confirmed by the positive correlation between Ti signal and Cu I at 327.428 nm intensity. In addition, slightly weaker correlations are observed with Na, Ca, Al and K. Therefore, despite high MgO content, Cu is likely associated with Ti within a Al- Ca- Na- K- Ca-bearing silicate, such as a Cu-bearing rutile as an accessory mineral within a plagioclase as encountered in some copper deposits on Earth (Celik et al., 1998; Saklar et al., 2004; Williams, 1977).

Southern Kimberley

Concerning the Southern Kimberley Cu-rich targets, the averaged Al_2O_3 and K_2O contents are the lowest content of the Liga members, with an average of 8.9 wt. % and 1.6

wt. %, respectively, while the averaged MgO content is the most elevated, with ~12.8 wt. % (Table A7).

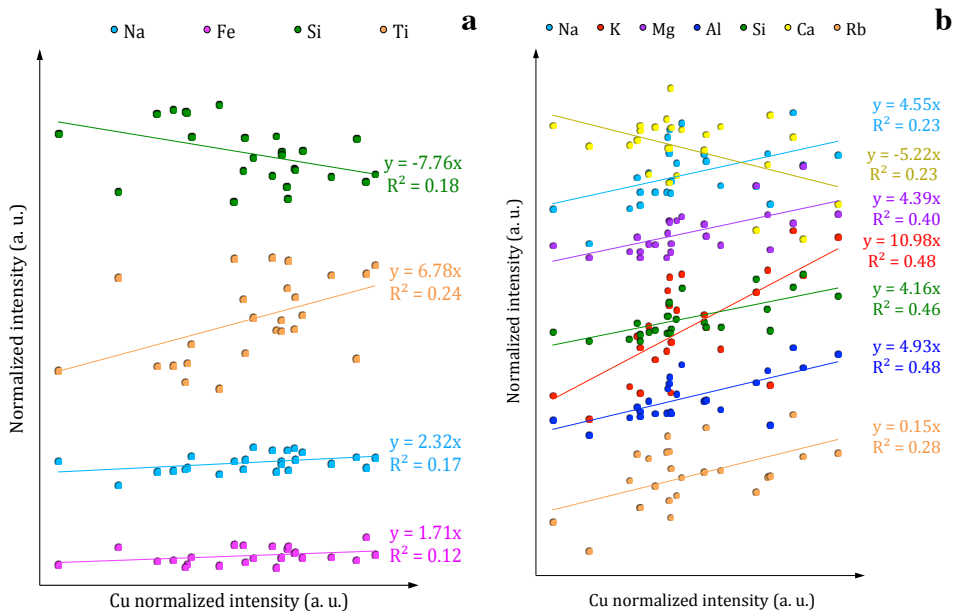


Figure 4-17 Cu peak intensity variations variations versus elemental intensity trends without dust contribution in (a) Liga #3 and (b) #1. The units are in arbitrary unit (a. u.).

For the Liga target, both ChemCam and APXS agree that it has the highest measured Cu content in Gale crater. In addition, according to APXS analyzes, this target contains one of the highest Ge content observed in Gale crater, with Ge ~ 250 ppm (Jeff A. Berger et al., 2017). Using ChemCam depth profiles in each point, we see that the Cu signal mostly increases with depth, and shot-to-shot trends in most points reveal strong positive correlations between Cu and Si, Al, K and Ti. However, when Ti is correlated with Cu (#2, #3, #7, Figure 4-17a), Si, Al and K do not present a specific trend or are inversely correlated to Cu, whereas Si, Al and K are positively correlated with Cu when Ti does not present any trend with Cu (#1, #4 and #6, Figure 4-17b). In addition, in points #3 and #4, Cu is positively correlated with Fe, and in point #1 it is correlated with Mg and Na (Figure 4-17a-b). We can also observe positive correlations between Cu and Na, and a high H signal in point #3. Point #6 displays a fluorine signal. Therefore, the Cu mineralogical association seems to be bimodal in the Liga target. Reasonable hosts might include Ti-oxides and Ti-Fe oxides like ilmenite, in agreement with CheMin mineralogy in the Windjana sample (Treiman et al. (2016), shows ilmenite as 0.8% of the total mass), and (Fe- Mg-) alkali alumina-rich silicates like clay minerals or micas. The latter possibility is supported by the detection of fluorine signal in one observation point. Micas were not detected by CheMin; that is consistent with ChemCam measurements in the Windjana drill hole: no fluorine or lithium enrichments were observed there by ChemCam in spite of the fact that fluorine was observed by ChemCam nearby. These minerals, including biotites, have been found in several Martian meteorites (Brearley, 1998; Johnson et al., 1991). In addition, Forni et al. (2015), Le Deit et al. (2016), and Payré et al. (2017b) suggested their existence at Kimberley in several ChemCam points where Si, Mg, Al, K, Li and F signals

were elevated and correlated. Thus, micas can be expected on Mars and may have been seen at Kimberley.

The target Harms does not display a clear trend with depth, but we can note the occurrence of a high Cl signal in all points and elevated H amounts in point 1 (Rapin et al., 2017). However, the interpretation of a chloride like $CuCl_2$ is difficult to assess with only one ChemCam point.

Concerning Nullara, depth profiles do not display any clear correlation between Cu and other elemental LIBS signals. Elevated magnesium and potassium contents in most Cu-rich points suggest that copper phases may be associated with Mg- K- minerals (Table A7).

South of Kimberley

Kalumburo #3 and #5 contain the most elevated SiO_2 and Al_2O_3 contents in comparison with other Cu-rich targets in the Liga member, and point 3 has the highest K_2O concentration analyzed by ChemCam in Gale crater (11.4 wt. %). Le Deit et al. (2016) suggest that this point sampled a nearly pure K-feldspar, possibly sanidine, as this K-rich mineral was identified by CheMin within the Windjana sample (Treiman et al., 2016). Shot-by-shot analysis of points #3 and #5 (also high in K_2O, at 5.9 wt. %) do not reveal any clear Cu trends. Correlations with Cu signal are thus hard to detect. Since #5 sampled an essentially pure sanidine, the Cu phase is probably hosted within this K-feldspar.

Moogana #9 has higher MgO and FeO contents than Kalumburo #3 and 5. In addition, Ca, Si, Mg, and Fe signals are strongly correlated with Cu with depth, while Ti and Al intensities are inversely correlated with Cu (Figure 4-18). In addition, Na and Cu signals are weakly positively correlated. Therefore, Moogana would preferentially bear Cu within a Ca- Mg- Fe-bearing silicate that may be a pyroxene like pigeonite, in agreement with its detection by CheMin in the Windjana sample.

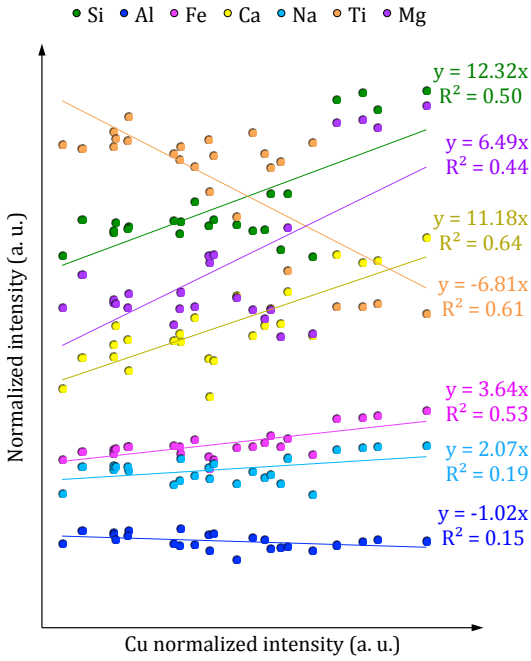


Figure 4-18 Cu peak intensity variations versus elemental intensity trends without dust contribution in Moogana #9. The units are in arbitrary unit (a. u.).

In conclusion, in the Liga member, a copper phase is likely associated with (Fe-) Ti-oxides, and also hosted within alkali aluminosilicates, e.g., feldspars, pyroxenes or K-phyllosilicates (Table 4-4 or Table A8).

4-7.1.2 Square Top member

Square_Top_2 #10 and Eastman #16 have similar compositions with the Northern Liga Cu-bearing targets: elevated iron and potassium abundances (FeO_T ~ 35.0 wt. % and 30.0 wt. % respectively, and K_2O ~ 2.8 wt. % and 1.1 wt. % respectively). Manganese content is slightly higher than the Liga member, with MnO = 1 wt. % in Square_Top_2 #10 and 0.55 wt. % in Eastman #16.

In Square_Top_2 #10, the Cu depth profile is heterogeneous, and the Cu signal is positively correlated to Cr and Mn. Thus, copper would be associated with Cr- and Mn-bearing phases (Table 4-4 or Table A8).

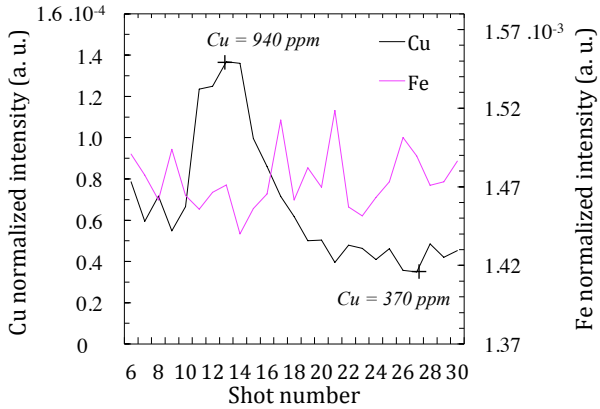


Figure 4-19 Elemental peak intensity trends with depth of Cu, S and Fe peaks in Eastman #16. The units are in arbitrary unit (a. u.).

Interestingly, in comparison with other points of Eastman, #16 contains the highest Cu, with 620 ppm, along with the highest FeO_T and Na_2O contents (31.3 and 2.9 wt. %, respectively), while other elements are more depleted (Table A7). Strong sulfur peaks are detected. Its depth profile presents a strong increase of Cu intensity between shots 9 and 19, up to 940 ppm (Figure 4-19). The low major-element total (85 wt. %) and the high Fe signal associated with elevated sulfur intensities, suggest the occurrence of sulfate, like jarosite, which was identified in Hayden_peak #1 at Pahrump Hills located ~2.5 km away (M. Nachon et al., 2017a), or a sulfide like chalcopyrite, as observed in Martian SNC meteorites (e.g., McSween, 1994). No obvious correlation between copper and iron intensities is observed in shot-to-shot data (depth profile on Figure 4-19). Depth profiles of sulfur emission lines are difficult to interpret with such strong Fe emission lines, due to Fe interference with sulfur emission lines. We observe that Fe signals are still strong between shots 9 and 19, and so it seems reasonable to suggest that Cu would be associated with Fe within Fe-sulfate or Fe-sulfide (Figure 4-19). An alternative would be that ChemCam sampled a Cu_0 native grain within a Fe-S-phase (Table 4-4 or Table A8).

4-7.1.3 Dillinger member

Two observation points within this member--Wallal #3 located in a bedrock, and Blina #9 encountered on a soil--contain elevated Cu contents, with 400 ppm and 900 ppm respectively.

Wallal #3 has high sodium, potassium and iron contents in comparison with the Martian crustal average (Taylor and McLennan, 2008; see Table A7). Note that this point contains the highest Na_2O content in the Wallal target, with 4.7 wt. %, and a strong Cl emission line is observed: the shot by shot analysis reveals a strong positive correlation between Na and Cl. As a result, a NaCl phase like halite may be present, as observed at Murray by ChemCam and CheMin (O. Forni et al., 2017b; Olivier Forni et al., 2015). The Cu signal slightly increases with depth and is positively correlated with Ti, and inversely correlated with Fe. No Cl-Cu trend is observed. Copper is likely associated with a titanium phase like titanium oxide on which it can be adsorbed, as typically observed on Earth (Barakat, 2005) (Table 4-4 or Table A8).

Concerning Blina #9, the typical signature of a soil is observed with a strong H signal. As the hydrogen signal decreases with depth, the copper emission line increases, especially between shots 8 and 20, similarly to Si, Al, K, Sr and Fe signals. As a result, the Cu phase

could be related to an alumino-silicate like a mixing between pyroxene and feldspar or a (desiccated) phyllosilicate (Table 4-4 or Table A8).

4-7.1.4 Mount Remarkable

On the top of Kimberley formation, Mahoney #4 displays elevated Cu content with 350 ppm. It contains high potassium (K_2O = 4.5 wt. %) and magnesium contents (MgO = 8.8 wt. %). MnO is equal to the average of Martian crust with 0.3 wt. % (Lanza et al., 2014; S. Ross Taylor & McLennan, 2008). This point displays a constant depth profile, suggesting the sampling of a single phase.

4-7.2 Copper within fracture fills

In the Dillinger member, all fracture fills displaying high amounts of manganese contain elevated copper contents, between 150 and 530 ppm (Lanza et al., 2016). Some ChemCam points in Neil and Mondooma also have high zinc contents, e.g., ZnO > 9000 ppm (Lasue et al., 2016). All of these display elevated magnesium contents in comparison with the Martian crust (MgO = 9.6 - 16.2 wt. %), and their potassium abundance is the lowest analyzed at Kimberley, their average K_2O being 1.66 wt. %.

Manganese abundances increase with copper content (Figure 4-20). Cu is thus likely associated with Mn phases. Moreover, in Stephen, APXS measured high Cl, Ni, Co, Zn and Mn contents, and Cu, Mn and Ni are correlated (Lanza et al., 2016). As demonstrated in Lanza et al. (2016), these Mn phases are likely Mn oxides. Several metals like Cu, Ni and Zn are well known to be adsorbed on the surface of these minerals in terrestrial settings (Manceau et al., 2007). In most ChemCam observation points of these resistant fins, Mn and Cu signals decrease with depth.

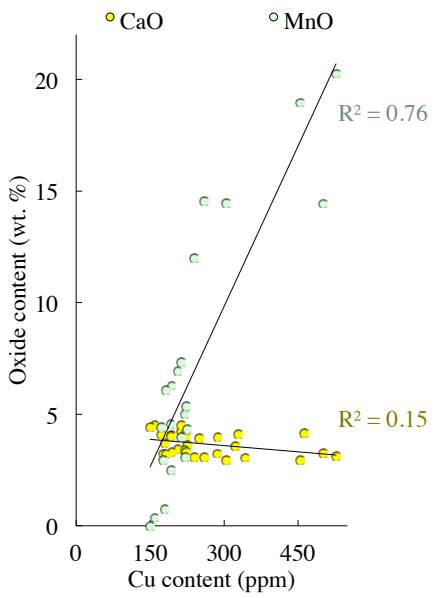


Figure 4-20 Copper concentration versus oxide contents for Cu-rich points of targets from the Dillinger member.

In Stephen, three locations were analyzed by 150 shots in an observation sequence called Stephen_DP (DP = depth profile) in order to provide accurate depth-profile LIBS analyses.

The decrease of Cu and Mn emission lines with depth is clearly observed (Figure 4-21a) in these. Figure 4-21b shows that Cu and Mn signals strongly decrease until shot 70, and then remain quite constant (the continued slight drop is likely to be from the walls of the LIBS pit). In contrast, Si, Al, Ca, K, Fe and Mg mostly increase until around shot 30 and are well correlated to each other, suggesting the occurrence of K-Ca-Fe-Mg-Al-bearing silicates like Ca-pyroxene or a mixing of pyroxene and feldspar. Overall, these observations support the existence of a compositionally stratified fracture fill, in agreement with the MAHLI images in Figure 2d in Lanza et al. (2016), showing light material within LIBS ablation pits in comparison with the dark surface which has low reflectance, characteristic of Mn-oxides (Fox et al., 2015; Hardgrove et al., 2015; Lanza et al., 2016). As a result, Cu adsorption on Mn oxides is likely occurring at the surface, with a transition to Fe-Mg-Ca-K-Al-bearing silicates in depth, potentially being pyroxenes and/or feldspars.

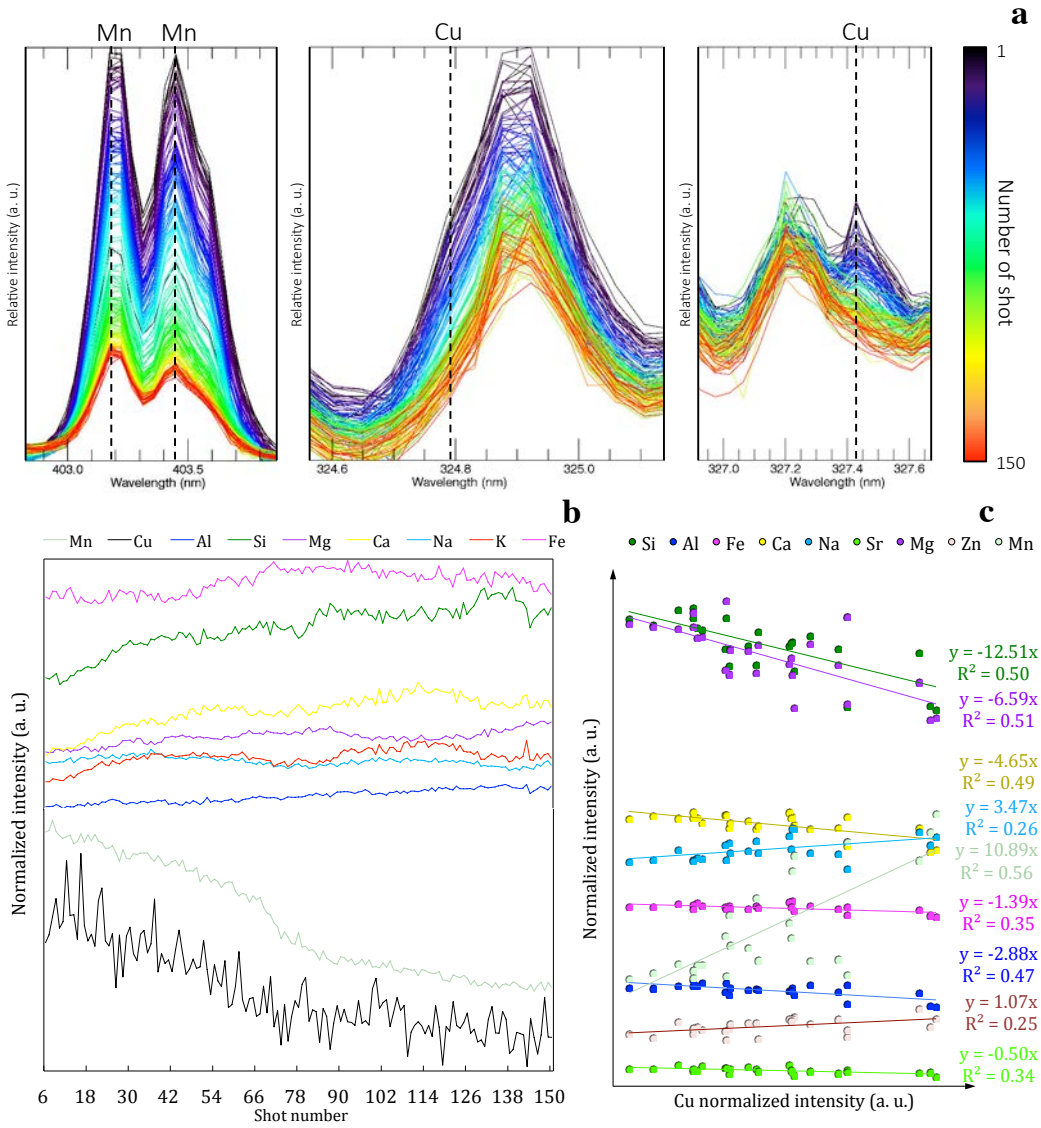


Figure 4-21 (a) Depth profile of Mn I 403.19 nm and Mn I 403.42 nm, and Cu I 324.786 nm and Cu I 327.429 nm in Stephen_DP #1. (b) Elemental peak intensity trends with depth of Cu (black curve), Mn (light green curve), Si (green curve), Al (dark blue curve), Fe (pink curve), Mg (purple curve), Ca (yellow curve), Na (light blue curve), and K (red curve) in Stephen_DP #1. (c) Cu peak intensity

variations versus elemental intensity trends without dust contribution in Mondooma #2. The units are in arbitrary unit (a. u.).

Concerning the observation points on the target Neil, in addition to Mn, most shot by shot analyses reveal strong correlations between Cu and Na. Moreover, Zn abundance is elevated in five points, and three of them show strong correlations between Cu and Zn with depth, especially point #7, which displays the highest ZnO content of the target Neil (ZnO ~ 1.5 wt. %) (Lasue et al., 2016). These observations can be explained by the adsorptions of copper and zinc on sodic-manganese oxides, potentially indicating sodic birnessite, as typically observed on Earth (Della Puppa et al., 2013; Manceau et al., 2007).

Finally, similar to Neil, Mondooma #2 also contains a high amount of Zn (ZnO > 2.8 wt. %) and shot-to-shot analysis reveals positive correlations between Cu and Zn, Mn and Na (Figure 4-21c). Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, and Sr are inversely correlated to Cu (Figure 4-21c). Since these latter elements are all correlated to each other and increase with depth, we suggest a transition from Zn-Cu-bearing Na-Mn-oxides at the surface to Fe- Mg- Ca- K- bearing aluminosilicates like Ca-pyroxene and/or alkali feldspar.

In summary, these fracture fill compositions all evolve with depth, the surface being enriched in manganese oxides that have adsorbed copper, and the deeper phases likely being minerals observed by CheMin in the Windjana drill sample i.e. alkali feldspars and pyroxenes (Treiman et al., 2016). Table 4-4 and Table A8 summarize these observations.

4-8 **Provenance of copper**

Copper mineralogical associations are distinct between bedrock and fractures: they are found mostly in alumino-silicates in bedrock settings vs. in manganese oxides in fracture fill material. Elevated copper concentrations would thus be related to two distinct processes. Although more complex scenarios are possible, we propose the following two phases of copper enrichments at Kimberley:

(1) In sedimentary bedrocks, most points display a constant or an increasing Cu signal with depth. Cu usually correlates well with Si and Al: it is likely concentrated within aluminosilicates like feldspar and pyroxene. Cu and Ti associations can also be observed in a few points (Table 4-4 or Table A8). For example, in CC_BT_0604a #6, Ti-oxides within feldspars would host copper. Exceptions are found in the Square Top member with Eastman #16 where Cu would be associated with a Fe-S-bearing phase, and Square_Top_2 #10 where Cu is related to Mn-Cr phases. The occurrence of elevated copper amounts in localized points in potassic sandstones and conglomerates at Kimberley suggests that copper-rich grains are detrital, similarly to most minerals of the Kimberley formation. Cu-bearing phases may have been associated within feldspars and pyroxenes when these latter formed. In sedimentary bedrocks, these minerals are thought to come from K-rich igneous rocks as trachytes and those studied by Sautter et al. (2015, 2014) and Cousin et al. (2017), and/or low-alkali basaltic rocks (Le Deit et al., 2016b; Treiman et al., 2016). As a result, copper could have originated from the same sources, and would have been transported with potassic minerals to Kimberley where they were deposited, forming sedimentary bedrocks. The Kimberley sediments may

have been transported down the Peace Vallis fluvial channel, and thus might have originated from the crater's northwestern rim or the catchment basin upstream of the rim (Le Deit et al., 2016b; Rice et al., 2017; Treiman et al., 2016).

(2) In fracture fills, copper is compositionally stratified and always related to Mn-oxides. This is likely the result of an alteration process that concentrated Cu and Mn (and Zn in Neil and Mondooma) at the surface: Cu and Zn are likely adsorbed on manganese oxides. The fracturing of the sedimentary bedrock and the circulation of a highly oxidizing Mn-rich groundwater with circumneutral pH would have led to the precipitation of manganese oxides (Lanza et al., 2016). Subsequently, metals would have been adsorbed on their surface.

4-8.1 Provenance of copper concentrated within the Kimberley sedimentary rocks

Focusing on the Kimberley sedimentary rocks, the Cu-rich points mainly contain relatively elevated magnesium and potassium concentrations with an average MgO abundance of 10.5 wt. %, and K_2O = 2.0 wt. % (Table A7). These grains are mostly detrital, coming from potassic and/or mafic igneous source(s) (Treiman et al., 2016). Copper is clearly depleted in the Martian mantle, estimated at only 2 ppm (Wang & Becker, 2017), but the Cu content is > 100 ppm in 63 points of this analysis, rising up to a maximum of 1010 ppm. Several scenarios may explain these relatively high concentrations.

4-8.1.1 Is copper coming from a Martian porphyry copper deposit?

In addition to the sedimentary bedrocks, ChemCam measured relatively elevated copper concentrations in several points of some igneous rocks: a weathered leucocratic quartzodiorite/ granodiorite float called Angmaat analyzed by ChemCam on sol 337, before reaching the Kimberley area, and a trachyandesite float named Angelo encountered at the base of the Kimberley formation at Point Coulomb on sol 553. Both of these contain high Cu contents within matrix and feldspars (see the yellow bars within the RMI image in Figure 4-22a), e.g., up to 1000 ppm in an andesine located in the Angelo target (compare the spectrum of #8 with that of #9, displaying lower Cu signal in Figure 4-22b) (Agnes Cousin et al., 2017a). Table A7 presents the composition of Angelo. This point #8 displays a high H signal (see Figure 4-22c with the spectrum from #8 in comparison with the spectrum from #9, which displays a lower H signal) and has a feldspar composition of approximately $An_{41}Ab_{43}Or_{15}$. This point falls into the immiscibility zone certainly due to mixing between distinct feldspar compositions or between different phases. According to Figure 4-22a, no dark phase has been sampled suggesting that the first explanation is more likely. Since no alteration is visible on the RMI image in Figure 4-22a, copper could have been incorporated within this feldspar when it crystallized during melting: perhaps part of a mid to late stage differentiation in a magmatic system or at a low degree of partial melting according to the components of andesine minerals (Violaine Sautter et al., 2016).

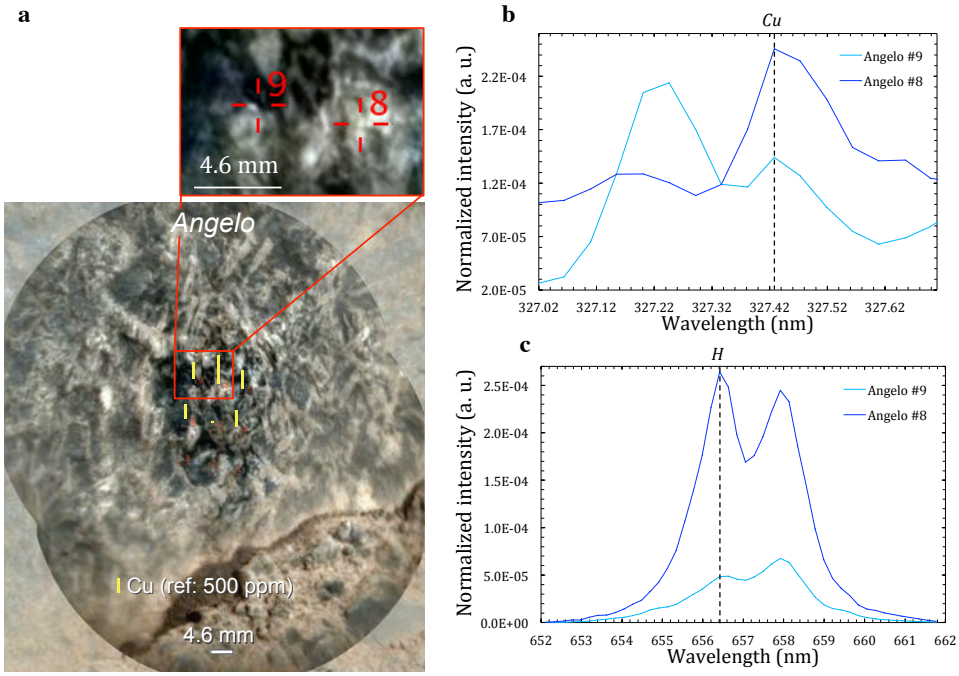


Figure 4-22 (a) RMI image merged with a Mastcam image of Angelo (sol 553) at Point Coulomb, the yellow bars showing Cu content in each point, and a zoom of point #8 and #9. LIBS spectra of Angelo #8 (dark blue line) and #9 (light blue line) around (b) Cu I at 327.428 nm spectral range (c) H I at 656.2 nm spectral range. The units are in arbitrary unit (a. u.).

The occurrence of elevated copper concentrations within the intrusive igneous rock Angmaat and the porphyritic andesines in the ChemCam target Angelo may suggest the occurrence of a porphyry copper deposit at the source region of these ChemCam targets. Figure 4-23 describes their formation on Earth (Richards, 2016; and citations therein). Typically, these deposits are magmatic bodies that cooled rapidly, creating porphyritic igneous rocks (Richards, 2016; and citations therein). Some of them occur in Archean terrains (e.g., Sillitoe, (2010)), dated from approximately the same period as igneous alkali rocks found in Gale crater. On Earth, the igneous rocks usually associated with this kind of deposit can range from basalts and gabbros to trachytes and monzonites, but are mainly alkaline rocks (Berger et al., 2008; and references therein). The currently accepted formation model is that hydrothermal fluids coming from the magma gathered metals like copper and gold, mainly within sulfide mineral veins and/or disseminated grains in the intruded magma (Lowell and Guilbert, 1970; Richards, 2016; and references therein). A zoning pattern occurs all around the magma body ('K-rich altered rocks' zone in Figure 4-23), including a potassic alteration zone forming K- and Mg- rich minerals like K-spars and biotites, and commonly including apatites.

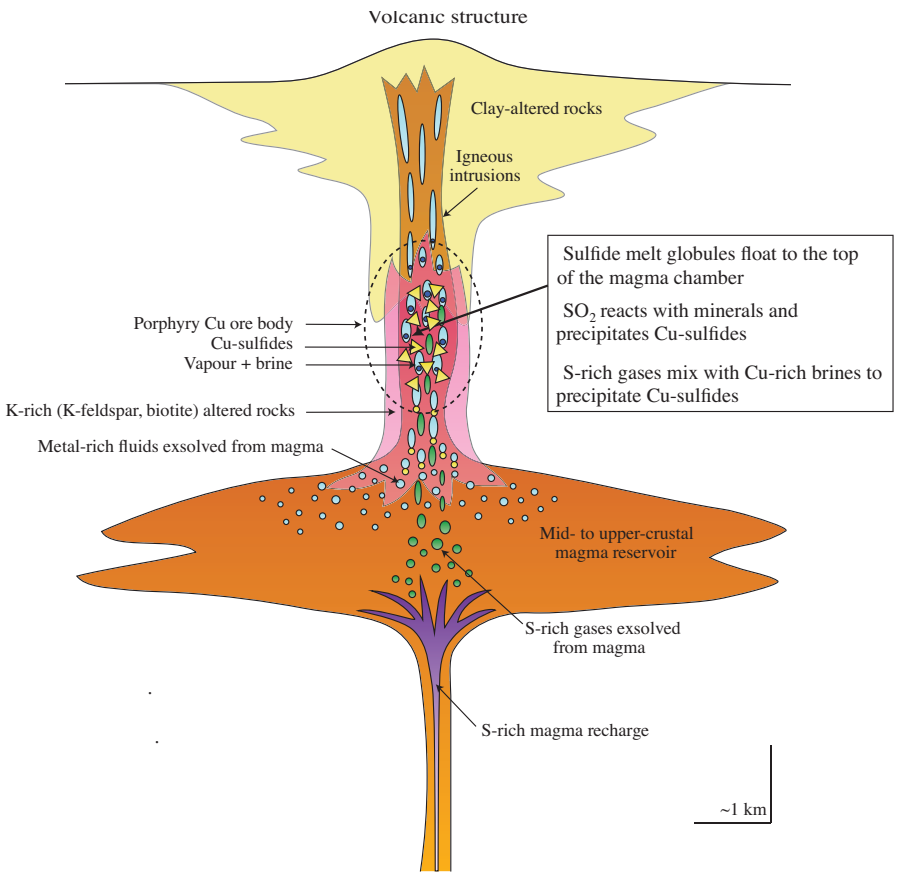


Figure 4-23 Diagram modified from Richards et al. (2016) of the theories of porphyry copper ore formation.

At the Kimberley formation, APXS measured elevated Zn concentrations (up to 4000 ppm) in potassic sandstones, and the Ge content is high in the Liga target, at 250 ppm (Jeff A. Berger et al., 2017; Thompson et al., 2016). Thompson et al. (2016) explain these elevated values by a high temperature hydrothermal activity localized in the source region of these materials. The occurrence of a hydrated plagioclase in the target Angelo (#8) supports this hypothesis. This would favor the formation of an ore body around the magma intrusion, from which the potassic minerals encountered at Kimberley may have originated, including feldspars and potential K-micas. Apatites that have been identified with the ChemCam LIBS in Kimberley sedimentary rocks and considered as detrital (Olivier Forni et al., 2015) likely also come from this area. The Cu contents of < 1 wt. % in the Kimberley sedimentary rocks and the occurrence of pyrrhotite in the Windjana sample at a relatively low concentration (0.4 %) suggest the potential presence of sulfur at too low amounts to be detected by ChemCam since the detection limit of sulfur is about a few percent (M. Nachon et al., 2014). In addition, the potential presence of pyrrhotite is not surprising since this mineral is commonly found in terrestrial porphyry copper deposits (e.g., Franchini et al., 2007).

Therefore, Cu-rich grains found at Kimberley may come from a porphyry deposit where an alkaline magma would have cooled rapidly, forming a potassic alteration zone around this magmatic body. Hydrothermal activity would have released a large amount of copper mainly from plagioclase minerals, and concentrated it within sulfide minerals and/or the remaining melt. Then, erosion and alteration processes would have eroded this deposit and transported

the resulting igneous rocks, copper minerals, and K-rich minerals coming from the evolved melt and the K-Mg-rich minerals from the potassic alteration zones to Kimberley. This scenario would explain both the elevated metal concentrations within sedimentary rocks, and the origin of the K-Mg-rich minerals from Kimberley. Consequently, metals commonly found in association with terrestrial porphyry copper deposits, like molybdenium, gold and silver (Sillitoe, 2010), may also occur in Gale crater.

On Earth, this kind of deposit occurs in magmatic arcs mainly above subduction zones at convergent plate margins, but some were formed above areas that display distinct tectonic settings ((Sillitoe, 2010); and citations therein). In Gale crater, the occurrence of evolved intrusive and extrusive float rocks along the traverse up to Kimberley, and the presence of detrital K-minerals and elevated abundances of copper associated with these potassic minerals at Kimberley, tends to favor this scenario. These igneous rocks and Cu- and K-minerals may all come from the same source, likely an evolved magmatic body at the northern rim of the crater or above it in the catchment basin.

4-8.1.2 Is impact-induced hydrothermal alteration the origin of copper enrichments?

An alternative scenario would be the incorporation of copper within minerals by alteration at high temperature. Impact-induced hydrothermal alteration could be a reasonable possibility: the interaction between groundwater and hot rocks generated by the impact can create a hydrothermal system. On Earth, this can result in the formation of ore deposits like in Sudbury and Haughton craters, by remobilization of metals and re-deposition within fractures and breccias (D. E. Ames et al., 1998; Osinski et al., 2001).

The occurrence of copper within the unaltered trachyandesite Angelo suggests that Cu would have been included in the igneous matrix and plagioclase during magma melting. Since Cu behaves as a compatible element during magmatic crystallization, this porphyric igneous rock could be the evidence of a supply of copper within the melt, certainly from a primitive magma. Hydrothermal fluids generated by the impact would have re-mobilized this element and potentially other metals not detected by ChemCam from this kind of igneous rock, caused weathering of igneous rocks (likely potassic) located on the crater floor, and re-deposited copper in association with resulting feldspars and other silicates. Similarly to Sudbury crater, other metals like gold, nickel and lead could have been released from the igneous source and deposited within sedimentary rocks (D. E. Ames et al., 1998; Osinski et al., 2001). Therefore, the erosion and alteration processes of such a deposit would have permitted the transportation of the resulting Cu-bearing minerals to Kimberley by the Peace Vallis fluvial channel.

4-8.1.3 Are fumarolic activities the origin of copper enrichments?

On Earth, fumaroles emit steam and gases like CO_2, H_2O and H_2S that escape and often sublimate metals located in volcanic ash layers at the surface (e.g., (R. W. Henley & Berger, 2012; Sillitoe, 2010)). Depending on the physical and chemical gas conditions, the vapor phase of fumaroles can concentrate enough metals to permit the formation of ore deposits (Williams-Jones and Heinrich, 2005). Terrestrial fumarolic activities are usually related to sulfide and chalcophile deposits (R. W. Henley & Berger, 2012; Williams-Jones & Heinrich,

2005): copper is thus commonly found in these environments in anomalous elevated amounts in comparison with the terrestrial bulk crust composition (Scott M. McLennan, 2001).

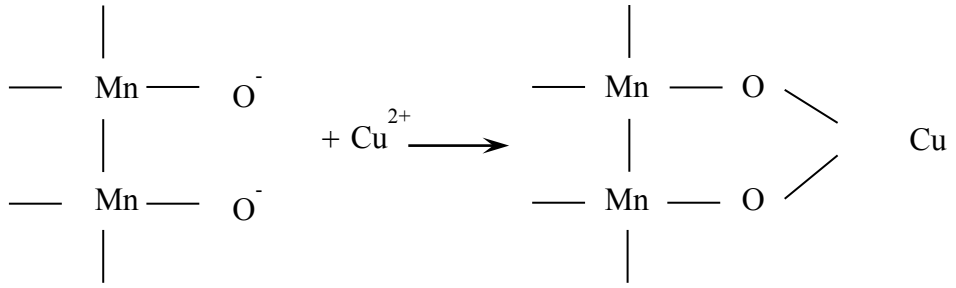
At Kimberley, the sedimentary rocks that are thought to have originated on the Northern crater rim may be related to several consolidated, thinly laminated, fine-grained float rocks located in the Bathurst Inlet outcrop at Yellowknife Bay (Le Deit et al., 2016b; Thompson et al., 2016). Although the nature of these latter rocks remains uncertain, whether volcaniclastic or sedimentary sandstones, their similar K_2O and MgO compositions suggest that they may share the same sources (Le Deit et al., 2016b; Mangold et al., 2015; V. Sautter et al., 2013). If these kind of potassic volcaniclastic rocks indeed occur in Gale crater, a potassic explosive volcanism would have been necessary to create these K-rich ash beds potentially formed by feldspars and other K-silicates, as observed on Earth in the tuffs of the Yucca Mountain (Sheridan, 1970). Then, some gas released by fumarolic activities could have concentrated metals like copper as sulfide or oxide form within the potassic ash beds in association with feldspars and other silicates as observed in the phreatic ash layers of Mount St Helens, deposited in 1980 (Thomas et al., 1982). The copper phases along with potassic minerals would then have been eroded from this deposit located in the Northern rim, and transported by the Peace Vallis alluvial fan to Kimberley where they were deposited. The non-occurrence of sulfur within Cu-rich targets can be explained similarly as in section 4-8.1.1: either sulfur is not present and copper would be a native grain or a copper oxide such as cuprite, or else sulfur is present in lower amounts than the ChemCam detection limit of a few percent, and not detected.

This scenario is important only if volcaniclastic rocks with a composition similar to Kimberley sandstones exist in Gale crater.

4-8.2 Origin of Cu enrichments in fractures and environmental implications

Nickel, copper and zinc contents are elevated in the Mn-bearing fracture Stephen, and Ni, Cu and Mn are positively correlated. In addition, Zn is associated with Cu and Mn in Neil. Ni, Cu and Zn are likely adsorbed on manganese oxides (Lanza et al., 2016). A potential origin of Ni, Cu and Zn is from weathering of the local bedrocks. However, the low alteration and the absence of elevated contents of Zn and Ni in these sandstones suggest an external origin rather than in situ rock weathering. On Earth, these elements are initially hosted in mafic rocks, and have a great affinity for Fe-bearing minerals in igneous and sedimentary rocks (Lottermoser et al., 1999; Vogt, 1923; Wedepohl, 1978). Therefore, they could come from a mafic source similar to basalts and gabbros encountered along the traverse, or from a Fe-mineral-bearing sedimentary source like hematite as detected by CheMin in the Rocknest sand and the Murray sedimentary materials (Blake et al., 2013; J. A. Hurowitz et al., 2017).

Manganese oxides are scavengers of trace metals. Cu^{2+}, Ni^{2+} and Zn^{2+} are adsorbed on their surface according to this kind of mechanism (Murray, 1975):



Studies on natural and synthetic manganese oxides like birnessite, pyrolussite and amorphous MnO_2 showed an increase of divalent metallic cation sorption, especially with increasing pH, rather than temperature: the circulation of a hot fluid is not needed for this kind of mechanism (Demirkiran, 2015; Fuller & Bargar, 2014; Murray, 1975; Peña et al., 2011). Mn^{2+} is soluble in a large range of redox conditions and in acidic environments (Eh = -1.2 – +1.4 V, pH < 7), and precipitates as Mn-oxides in highly oxidizing environments (Eh > +500 mV). Cu^{2+}, Ni^{2+} and Zn^{2+} are mobile in acidic and quite oxidizing conditions (pH < 4, < 9 and < 7 and Eh > +200 mV, > -400 mV and > -800 mV respectively, (Ridley, 2013)), and the fraction of Cu, Ni and Zn sorbed on MnO_2 increases with pH (Della Puppa et al., 2013; Fuller & Bargar, 2014; Peña et al., 2011). In the Dillinger member, if the precipitation of manganese oxides and the enrichments of zinc, nickel and copper occurred during the same episode, as is likely, the metal-bearing fluid would thus have been circum-neutral (pH ~ 7) and highly oxidizing (Eh > +500 mV) (Lanza et al., 2016). If these precipitations and adsorptions are distinct events, the pH and redox ranges of the fluids would be larger: a strongly oxidizing fluid would precipitate MnO_2 at a circum-neutral pH as described by Lanza et al. (2016), and later, Cu^{2+} and Zn^{2+} would be adsorbed in oxidizing acidic conditions (Eh > +200 mV, pH ~ 7).

In both cases, the precipitation of manganese oxides and the adsorption of metals is characteristic of the circulation of an oxidizing fluid, certainly at low temperature. This reinforces the idea promoted in Lanza et al. (2016) that the early Martian atmosphere was not exclusively reducing. O_2 may have been sufficiently elevated in the atmosphere to enable Mn-oxide precipitation and metal adsorption. Whatever the source, there must have been sufficient O_2 after the deposition of sediments in Gale crater, i.e. post Late Noachian - Early Hesperian (Deit et al., 2013), to account for these features.

4-9 Conclusion

For the first time, a univariate calibration permits us to calibrate the amount of copper observed with the ChemCam LIBS instrument in materials containing Cu > 60 ppm with a precision of 45 ppm. This calibration was made using the LANL laboratory database obtained with a ChemCam replicate instrument shooting sample in Martian pressure (Clegg et al., 2017b).

The most elevated abundances of copper along the Curiosity traverse in Gale crater has been detected and quantified by ChemCam at Kimberley in two kinds of sedimentary materials: within bedrock containing high magnesium contents and an average of potassium five times higher than the average of the Martian crust (S. Ross Taylor & McLennan, 2008), and within manganese-rich fracture-fills in comparison with the average ChemCam

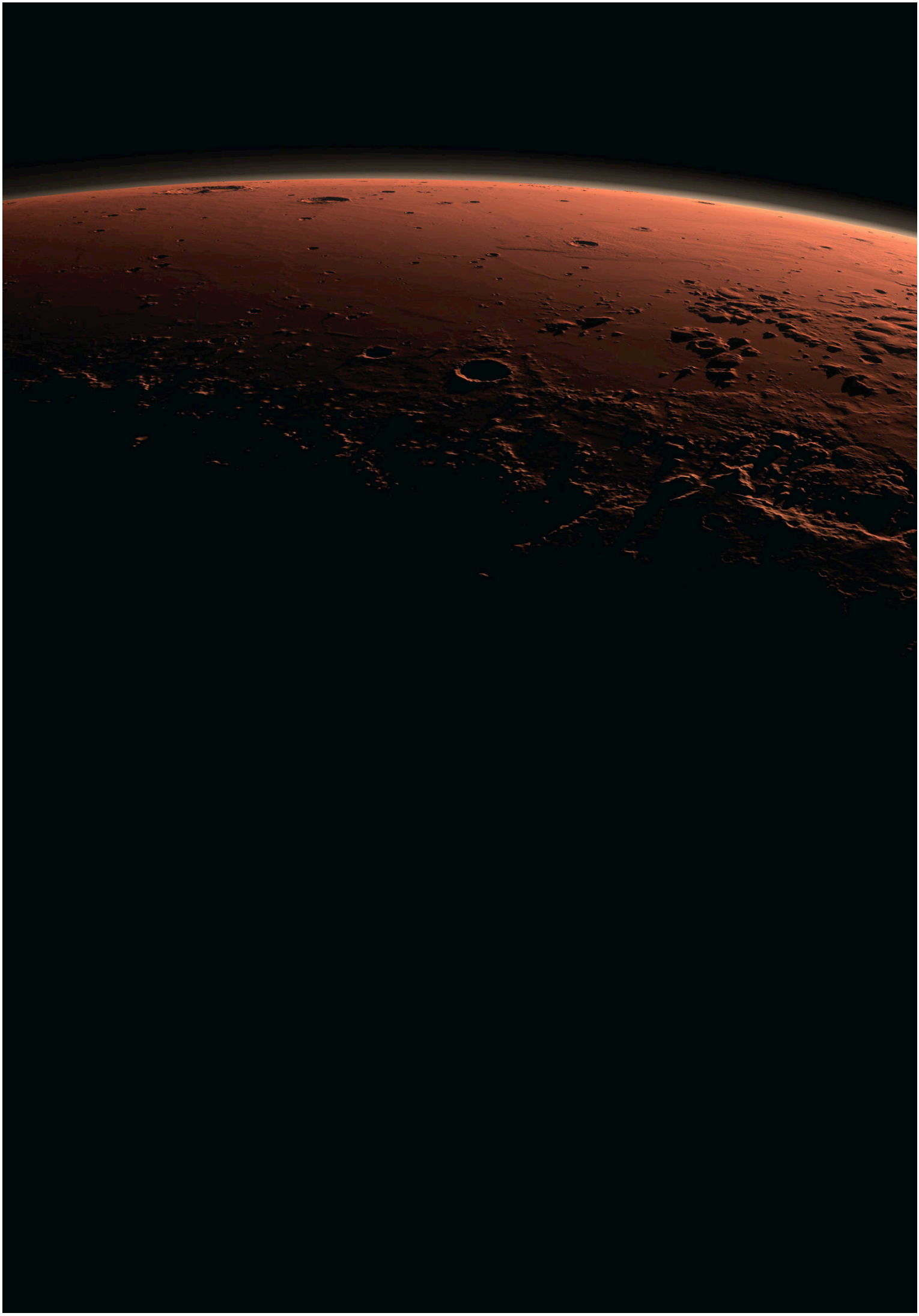
abundance (Lanza et al., 2016). In bedrock, Cu-phases are mainly associated with detrital alumino-silicates, likely being feldspars, pyroxenes, K-phyllosicates, and/or Ti-oxides. In the diagenetic features, copper and often zinc are likely adsorbed at the surface of manganese oxides that precipitated from highly oxidizing circum-neutral groundwater (Lanza et al., 2016). These two distinct mineralogical associations suggest at least two petrogenetic processes. Firstly, copper contained within bedrocks could share the same sources as the detrital potassic and mafic minerals analyzed at Kimberley: Cu would come from K-rich and/or mafic igneous rocks located in the northern rim of the crater or in the catchment basin beyond the rim (Le Deit et al., 2016b; Treiman et al., 2016). These minerals and Cu-phases would then have been transported by the Peace Vallis system and deposited at Kimberley, forming sedimentary bedrocks. Secondly, fracturing occurred and a Mn-rich oxidizing fluid would have precipitated Mn-oxides within these fractures, and Cu and other metals like Zn would have been adsorbed at their surface.

Copper would thus come from at least two distinct sources.

A copper deposit has been likely emplaced in the northern rim of the crater or in the catchment basin beyond the rim. This could be a porphyry copper deposit, a region of impact-induced hydrothermal activity, or possibly fumarolic activities across volcanoclastic rocks. The first two are the most likely scenarios since volcanoclastic rocks were not identified. In all hypotheses, this deposit was formed by circulation of fluid at high temperature, and has been then eroded and altered leading to the transportation of these copper phases by the Peace Vallis system down to Kimberley. The occurrence of relatively elevated copper concentrations along with high Zn contents (up to 2000 ppm) and a high Ge abundance in the Liga target (Jeff A. Berger et al., 2017; Thompson et al., 2016), is evidence of a hydrothermal system at the source region of the Kimberley materials.

Relatively elevated Cu, Zn and Ni concentrations measured in the fractures are likely coming from a common source, potentially from mafic igneous rocks like basalts, or Fe-bearing materials like hematite. A fluid, likely at low temperature, would have leached these host rocks, and an acidic oxidizing solution would have led to the adsorption of these metals on the manganese oxides surface.

Relatively high copper concentrations studied in a single region of Gale crater highlight again the complexity of the past Martian magmatism and weathering, and suggest the presence of a copper deposit in the northern Gale crater rim or the catchment basin beyond the rim. The discovery of evolved igneous rocks in Gale crater provides new insights about the potential occurrence of ore deposits on Mars, and precious metals like gold and silver usually associated with copper deposits may be expected to be found at some such locations in much larger abundances than the martian crustal average.



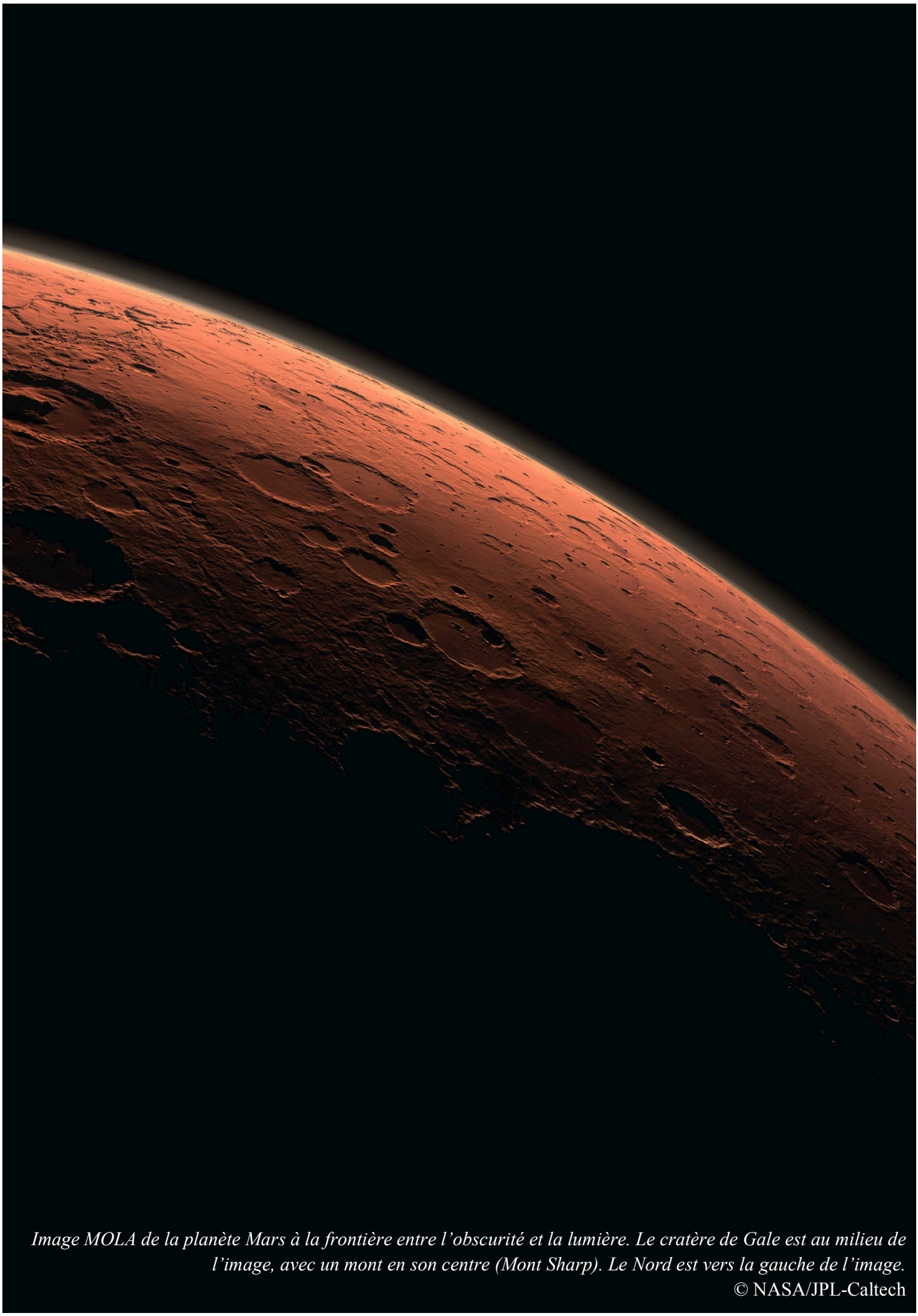


Image MOLA de la planète Mars à la frontière entre l'obscurité et la lumière. Le cratère de Gale est au milieu de l'image, avec un mont en son centre (Mont Sharp). Le Nord est vers la gauche de l'image.

© NASA/JPL-Caltech

Chapitre 5 À la recherche d'une croûte primitive évoluée à la surface de Mars

Sur Terre, l'opposition majeure entre les continents et les océans est non seulement topographique mais aussi chimique. En effet, la croûte continentale qui englobe les terres émergées et les plateformes et talus continentaux sous-marins, est dominée par des roches grenues siliceuses riches en minéraux silico-alumineux peu denses de type quartz et feldspath (environ 2.8g/cm^3). Le fond des océans est lui, formé d'une croûte basaltique riche en minéraux ferro-magnésiens denses de type olivine et orthopyroxène (environ 3.2 g/cm^3). De la même manière, la Lune présente une dichotomie topographique et chimique Est-Ouest dominée par des terrains lisses basaltiques dans la partie visible, et par des hauts plateaux cratérisés anorthositiques du coté de la face cachée. À l'inverse, sur Mars, la dichotomie topographique Nord-Sud entre les hauts plateaux anciens cratérisés méridionaux et les basses plaines septentrionales plus récentes remarquablement lisses, ne semble pas correspondre à une différence de composition majeure. En effet, les données orbitales indiquent au premier ordre, une surface homogène basaltique du Nord au Sud.

Cependant, les données géophysiques tel que le rapport géoïde-topographie, ainsi que la densité moyenne estimée par les données de surface (mesures GRS et compositions des roches ignées de *Gusev* et des météorites martiennes) laissent supposer l'existence de portions de croûtes peu denses felsiques ou anorthositiques enfouies sous les hauts plateaux méridionaux (Baratoux et al., 2014). Cette hypothèse est confortée par la récente découverte de clastes felsiques monzonitiques et trachyandésitiques dans la brèche martienne noachienne datée de 4.43 Ga (Agee et al., 2013; Humayun et al., 2013) et par la mise en évidence de roches ignées évoluées trachytiques et dioritiques enrichies en éléments lithophiles incompatibles dans les parois anciennes du cratère de Gale (Cousin et al., 2017; Payré et al., 2017; Sautter et al., 2015; Sautter et al., 2016). Ces nouveaux résultats remettent en question la vision simplifiée d'une planète Mars strictement basaltique et renforcent l'idée de l'existence d'une croûte primitive évoluée.

Finalement, la Terre et Mars pourraient être géologiquement plus semblables que ce qui était pensé jusqu'à maintenant : si la dissymétrie topographique était reconnue chez ces deux planètes, une dichotomie compositionnelle pourrait également exister à la surface de Mars.

Afin de détecter des restes de croûte ancienne évoluée sous la surface basaltique de l'hémisphère Sud, nous disposons de trois jeux de données complémentaires, à représentativité et précision variables. Tout d'abord, les données orbitales sont représentatives de la quasi-totalité des terrains martiens puisqu'elles rendent compte de la surface martienne à l'échelle globale. Cependant, elles sont peu précises à l'échelle locale puisque leur résolution est de l'ordre de plusieurs kilomètres : par exemple, le cratère de Gale ne correspond qu'à 1

pixel sur les cartes chimiques obtenues par le spectromètre à rayon gamma (GRS). Ensuite, les analyses sur les météorites martiennes sont extrêmement précises bénéficiant de toute la panoplie instrumentale géochimique utilisée sur Terre. Par contre, elles sont peu représentatives de la surface martienne puisqu'elles ont échantillonné, dans 99% des cas, une croûte martienne tardive d'âge amazonien (< 1.3Ga) : plus de 3 milliards d'années de l'histoire géologique de Mars sont manquantes. Enfin, les données d'analyse *in situ* obtenues par les rovers et landers sont quant à elles, de plus en plus précises grâce à l'utilisation d'instruments de plus en plus sophistiqués : elles ont permis d'échantillonner des surfaces martiennes datées principalement de l'Hespérien précoce, soit plus anciennes que la plupart des météorites. Cependant, la représentativité de ces données reste limitée puisqu'aucun robot ne parcourent plus de 100 km (Spirit : ~7km, Opportunity : ~45 km, Curiosity : ~15 km). Si combiner ces différents jeux de données tend à améliorer la représentativité et la précision de chacun, il est délicat d'associer les observations satellitaires avec celles des météorites martiennes et/ou *in situ* du fait du transfert d'échelle. C'est toute la tentative de ce dernier chapitre qui est le fruit de recherches préliminaires effectuées à la fin de mes trois années de thèse.

Ce chapitre va utiliser ces trois jeux de données (mesures *in situ,* analyses des météorites martiennes et données de géochimie orbitale) afin de découvrir si la bimodalité en composition observée dans la brèche martienne noachienne et dans les roches ignées de Gale se retrouve à l'échelle orbitale : la présence de clastes et roches évoluées au sein d'un ensemble majoritairement mafique correspond-elle à un phénomène local (pluton isolé) ou est-elle représentative de la totalité de l'hémisphère Sud ?

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, des différences en composition existent entre les clastes de la brèche et les matériaux ignés et sédimentaires de Gale. En se focalisant sur les teneurs en trace des roches ignées de Gale, ces différences subsistent-elles ? Que cela implique-t-il quant aux processus magmatiques : existeraient-ils plusieurs réservoirs magmatiques primitifs?

5-1 Mise en évidence de terrains Noachiens ignés évolués

Comme nous l'avons rappelé dans le Chapitre 1, les roches ignées évoluées découvertes dans le cratère de Gale ont signalé l'existence potentielle d'une croûte primitive felsique alcaline de type 'continentale', riche en éléments traces incompatibles. Ceci a été renforcé par la découverte de clastes felsiques dans la seule météorite martienne qui soit bréchique d'âge noachien. L'instrument GRS à bord du satellite *Mars Odyssey* peut mesurer la composition chimique en certains éléments d'importance des terrains à la surface de Mars (Si, K, Fe, Cl, H et Th) : il peut ainsi mettre en évidence des terrains à composition relativement felsique. Cette partie va faire l'état des lieux des résultats orbitaux, *in situ* et des météorites martiennes.

5-1.1 Données *in situ*

Du lander *Pathfinder* au rover *Curiosity*, les données *in situ* ont permis d'accéder directement à la composition chimique de terrains martiens révélant un magmatisme noachien voire hespérien précoce plus complexe car non exclusivement basaltique.

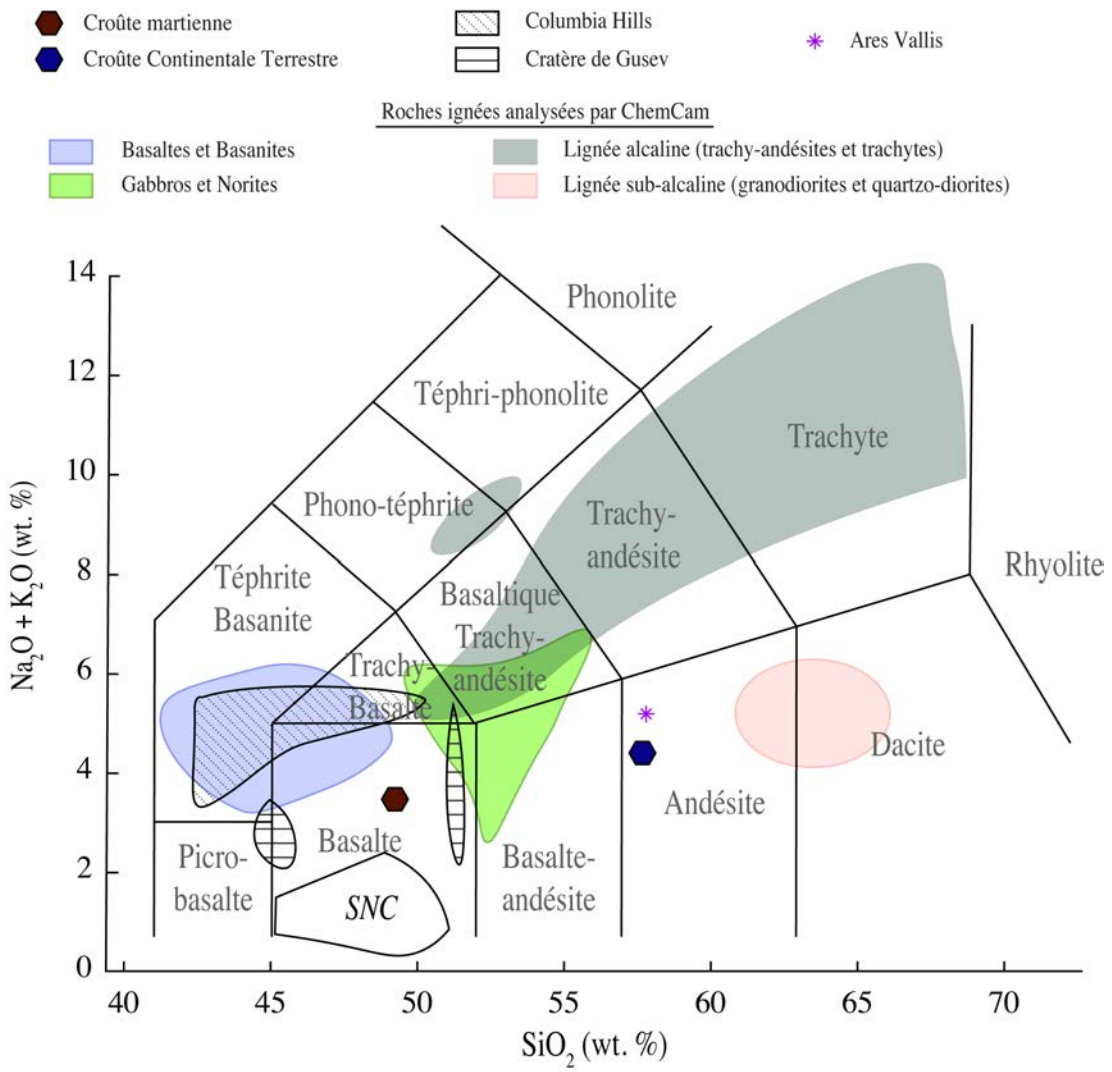


Figure 5-1 Diagramme TAS présentant les roches ignées analysées par *Pathfinder* (moyenne représentées par une étoile violette), *Spirit* (hachures horizontales et diagonales). Les basaltes et basanites (champ bleu), les trachy-andésites et les trachytes (champ vert foncé), les gabbros et norites (champ vert clair) et les granodiorites et quartzo-diorites (champ rouge) analysés par l'instrument ChemCam dans le cratère de Gale sont également représentés. Le champ des compositions des SNC est montré en gris. La croûte continentale terrestre (moyenne croute supérieure et inférieure) et la croûte martienne supérieure sont représentées par des polygones respectivement bleu foncé et marron (S. Ross Taylor & McLennan, 2008).

Le lander *Pathfinder* a atterri au niveau de l'équateur, à *Ares Vallis,* à l'embouchure d'un grand chenal de débâcle ayant concentré de nombreux débris des hauts plateaux de l'hémisphère Sud (frise chronologique dans la Figure B2). À son bord, le spectromètre à particules alpha et rayons X, APXS, a permis d'analyser cinq roches ignées. Ces roches sont riches en silice SiO_2 ~ 57.7 +/- 1.7 wt. % et relativement pauvres en alcalins Na_2O+K_2O ~ 5.3

+/- 0.7 wt. % : d'après le diagramme TAS, elles tombent dans le domaine des andésites (Foley et al., 2003) (étoile violette dans la Figure 5-1). L'absence d'imageur sophistiqué comme les caméras RMI à bord de *Curiosity*, empêche de définir la nature exacte de ces roches : ces compositions peuvent rendre compte d'un magma primaire évolué ou bien refléter un phénomène d'altération en milieu acide (Foley et al., 2003; Harry Y. McSween et al., 2003).

Le rover *Spirit* a quant à lui, sillonné le cratère de *Gusev* dont le plancher est couvert de coulées de laves basaltiques hespériennes. Pour l'essentiel, ce sont des basaltes à phénocristaux d'olivines qui recouvrent les collines de *Columbia Hils* formées quant à elles, de roches basaltiques plus alcalines tels que des basaltes alcalins, trachy-basaltes et téphrites. Si la teneur en Na_2O + K_2O de ces roches alcalines atteint les 5.5 wt. %, les concentrations en SiO_2 ne dépassent pas 52 wt. % (hachures diagonales dans la Figure 5-1) (Arvidson et al., 2006; Ming et al., 2008). L'âge de cet ensemble de roches alcalines est encore débattu. Le contact basal entre les collines de *Columbia Hills* et le plancher du cratère n'étant pas visible, il est difficile de savoir si elles sont plus anciennes ou plus récentes (hespériennes) que les basaltes environnant des fonds du cratère de *Gusev*. Il pourrait en effet s'agir de roches noachiennes résultant de faible taux de fusion partielle (<5%) du manteau profond ou alors de la fusion d'un manteau métasomatisé enrichi à la source en alcalins. À contrario, si les collines de *Columbia Hills* sont plus récentes, elles pourraient résulter de la différentiation des basaltes à olivines du plancher de *Gusev*, ou alors de leur altération aqueuse en condition acide pendant l'Hespérien plus tardif (Arvidson et al., 2006; Harry Y. McSween et al., 2003).

Ainsi, il a fallu attendre la dernière mission, *'Mars Science Laboratory mission'*, pour qu'un passé magmatique bien plus complexe que celui observé précédemment soit clairement mis en évidence. Le rover *Curiosity* a atterri au fond du cratère de Gale creusé à l'Hespérien dans des roches du socle noachien (Deit et al., 2013; Farley et al., 2014). En plus d'avoir analysé des roches ignées mafiques type basaltes et gabbros, les instruments ChemCam et APXS ont révélé l'existence de roches noachiennes évoluées, variant du champ des trachy-basaltes à celui des trachytes en passant par celui des phono-téphrites (cible Jake_M analysée aux sols 46 et 47) (Cousin et al., 2017; Sautter et al., 2016; Stolper et al., 2013). Quelques rares échantillons grenus à composition dioritique ont également été découverts.

Plus précisément, l'instrument ChemCam a permis l'identification de cinq groupes de roches ignées (Agnes Cousin et al., 2017b). En effet, les études texturales par les images RMI, et les études minéralogiques et compositionnelles obtenues par la LIBS de ChemCam (Chapitre 3), ont révélé trois groupes de roches effusives et deux de roches intrusives : le groupe des basaltes et basanites, des trachytes, et des trachyandésites d'une part, et celui des gabbros et des diorites quartzique/granodiorite d'autre part (diagramme TAS dans la Figure 5-1 et images dans la Figure 5-2) (Cousin et al., 2017; Sautter et al., 2015). Les roches felsiques (trachy-andésites, trachytes et granodiorites) ont exclusivement été rencontrées entre le site d'atterrissage et la formation de *Kimberley* sous forme de blocs ignés erratiques, mais aussi sous forme de clastes décimétriques dans des conglomérats formant le substrat du cône alluvial de la paléo-rivière *Peace Vallis* qui a échantillonnée le flanc Nord du cratère. D'après l'étude de Farley et al. (2014), la région source de ces sédiments est d'âge noachien. Les

roches mafiques (basaltes et gabbros) observées tout le long de la traverse sont quant à elles, de plus en plus nombreuses au fur et à mesure que l'on s'éloigne du cône alluvial et de la région de *Kimberley*.

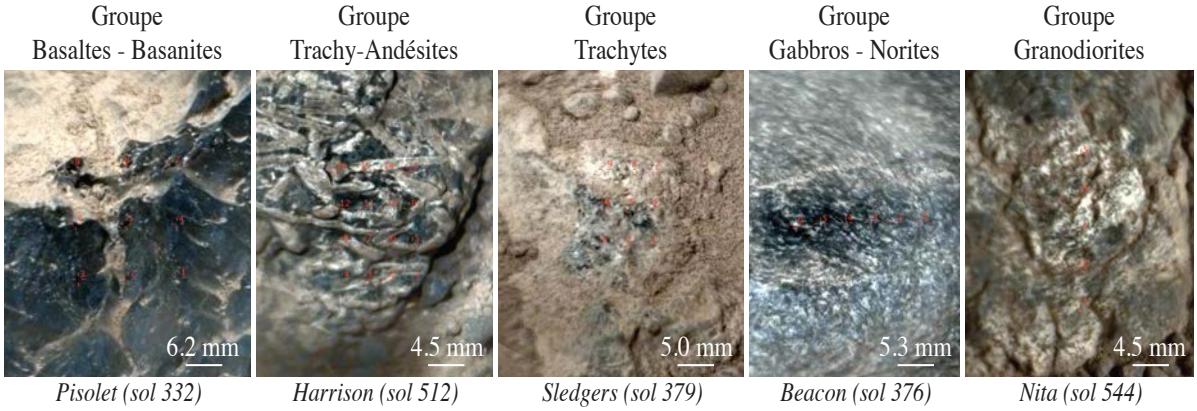


Figure 5-2 Images RMI fusionnées avec des images MastCam de roches ignées analysées par ChemCam de chacun des groupes ignés à textures : (A) Pisolet (basalte), (B) Harrison avec ses phénocristaux blanchâtres feldspathiques (trachy-andésite), (C) Sledgers (trachyte), (D) Beacon avec des microcristaux blanchâtres feldspathiques (gabbro), et (E) Nita (granodiorite). Les croix rouges représentent les localisations des analyses LIBS.

Les paragraphes suivants décrivent brièvement les roches de chacun des groupes dont les caractéristiques texturales et minéralogiques sont résumées dans la Table 5-1. Les compositions chimiques sont présentées dans la Table A9 en annexe. Des exemples de roches ignées de chacun des groupes sont présentés dans les Figure 5-2. Les études de Sautter et al. (2015) et de Cousin et al. (2017) fournissent de plus amples détails.

Table 5-1 Table résumant les cinq groupes de roches ignées identifiés par ChemCam [1].

	Nombre de Roches	Texture			Phases Minérales			Type de Roche
		Couleur	Taille de grains	Cristaux Visibles	Mafique	Felsique	Autres	
Groupe 1	20	Sombre et brillante	Aphanitique (< 0.3 mm)	Microlithes blancs	Pigeonites	-	Oxydes de fer-titane, minéraux à base de F	Basaltes - Basanite
Groupe 2	10	Sombre	Porphyrique (< 2 cm)	Phénocristaux euhédraux blancs	- Ferro-pigeonites - Ferro-augites	- Phénocristaux d'andésines - Possibles zonations (Harrisson): Cœur andésine et contour K-feldspaths	- Oxydes de fer-titane-chrome - Minéraux à base de F (fluoro apatites)	Trachy-Andésite
Groupe 3	6	Leucocrate	Aphanitique à grains fins (0.3 - 1 mm)	Aucun	-	- Anorthoclases - Sanidines	Oxydes de fer-titane	Trachyte
Groupe 4	10	Sombre	Grains fins à grossiers (< 3 mm)	- 1/2 cristaux sombres - 1/2 cristaux anhédraux blancs	- Pigeonites - Ferro-augites	Andésines	- Oxydes de fer-titane-chrome - Minéraux à base de F	Gabbro-Norite
Groupe 5	13	Leucocrate	Grains grossiers (> 5 mm)	- Cristaux blancs anhédraux - Cristaux rectangulaires translucides grisâtres - Gros grains rosés	- Ferro-pigeonites - Ferro-augites	- Andésines - Oligoclases	- Quartz - Oxydes de fer-titane	Quartzo-Diorite - Granodiorite

[1] Table modifiée de Cousin et al. (2017).

Le groupe 1 des basaltes et basanites rassemble des roches aphanitiques sombres à grains fins (< 0.3 mm). Leur composition montre un variation étonnante du point de vue du Mg#, compris entre 0.15 à 0.46 avec Mg# = Mg/(Mg+Fe). Une gamme aussi large de Mg# peut refléter soit différents degrés de fractionnement, soit des biais d'échantillonnage : des valeurs très faibles de 0.15 pourraient correspondre à l'analyse de zones riches en feldspaths. Globalement, ces valeurs restent basses (indice de différentiation élevé) par rapport aux météorites martiennes SNC, à la brèche martienne, et aux basaltes du cratère de *Gusev*. La plupart ont des microlithes blancs de taille plus petite que le diamètre du faisceau LIBS empêchant l'analyse de leur composition chimique propre (Figure 5-2A). Ils sont cependant identifiés comme étant des feldspaths : les analyses CIPW indiquent l'existence de 45% de plagioclases et 8% de K-feldspaths (Agnes Cousin et al., 2017b). Des pigeonites et des oxydes de fer et titane ont été également analysés.

Le groupe 2 des trachy-andésites regroupe des roches porphyriques majoritairement dominées par des phénocristaux blancs euhédraux pouvant mesurer jusqu'à 20 mm de longueur et 3 mm de largeur (Harrisson, sol 512) au sein d'une mésostase sombre à grains fins (> 45% de la surface des roches sont des cristaux blancs, Figure 5-2B). La LIBS a pu analyser la composition chimique propre à ces minéraux porphyriques, identifiés comme étant majoritairement des andésines. La mésostase quant à elle, contient des pyroxènes type ferro-augite et ferro-pigeonite, ainsi que des oxydes de fer et de titane (Agnes Cousin et al., 2017b).

Le groupe 3 des trachytes réunit des roches leucocrates à grains non-visibles avec la RMI, présentant parfois des fractures conchoïdales et des textures poreuses (Figure 5-2C). Leur composition est caractéristique de celles des feldspaths potassiques avec SiO_2 > 60 wt. % et Na_2O+K_2O ~ 12 wt. %, et correspondent à des anorthoclastes et sanidines. Quelques oxydes de fer et titane ont été également analysés (Agnes Cousin et al., 2017b).

Le groupe 4 des gabbros et norites rassemble des roches sombres à grains fins (< 1 mm) et grossiers mesurant jusqu'à 3 mm de diamètre (Figure 5-2D). Ces roches sont formées d'autant de cristaux foncés à composition mafique (e.g., Ashuanipi point 1 : SiO_2 ~ 48 wt. % et Na_2O+K_2O = 1.5-2.5 wt. %) que de minéraux blancs felsiques (e.g., Ashuanipi point 6 : SiO_2 = 50-55 wt. % et Na_2O+K_2O = 6-8 wt. %). La composition chimique des minéraux foncés correspondent à celle de pigeonites et ferro-augites, et celles des minéraux blancs est caractéristiques de celle des andésines. Des oxydes de fer et titane ont également été analysés (Agnes Cousin et al., 2017b).

Le groupe 5 des diorites et granodiorites réunit des roches leucocrates à grains grossiers (> 5 mm) comprenant des cristaux anhédraux blanc laiteux à rosâtres représentant 80% de la surface de la roche. Ces minéraux présentent des petits cristaux translucides gris rectangulaires en intercroissance ressemblant à du quartz (Figure 5-2E et Figure 1a de Sautter et al. (2015)). Leur composition est élevée en silice (jusqu'à SiO_2 = 65 wt. %) et en aluminium (Al_2O_3 > 20 wt. %) par rapport à la moyenne de la croûte martienne (Table A2, (Taylor & McLennan, 2008)). Ces roches sont riches en plagioclases de type oligoclase et andésine, et contiennent quelques pyroxènes de type ferro-augite et ferro-pigeonite, et de quelques oxydes de fer et titane. De rares analyses de pyroxènes dont la composition totale d'oxydes boucle très bas, vont de paires avec des teneurs élevées en hydrogène : cela pourrait signaler la présence d'amphiboles de type hornblende. Le calcul de la norme CIPW a

également indiqué l'existence de 11% à 25% de quartz, plaçant ces roches à la limite entre des diorite-quartziques et des granodiorites (Cousin et al., 2017; Sautter et al., 2015).

Les teneurs en traces dans ces roches sont cohérentes avec leur minéralogie (Figure 5-3). Les trachytes (groupe 3) sont les seules à présenter des feldspaths potassiques, et les abondances en Rb et Ba y sont les plus élevées (Figure 5-3C-D). Ceci s'explique par les substitutions bien connues K-Rb et K-Ba particulièrement facilitées dans les feldspaths alcalins (Deer et al., 2013). Comme observé dans la Figure 5-3B, la concentration en strontium est quant à elle plus importante dans les trachy-andésites, gabbros et quartzodiorites (groupes 2, 4 et 5), roches comportant des plagioclases de type andésine qui facilitent les substitutions Ca-Sr communément observées sur Terre (Deer et al., 2013). Finalement, les teneurs en lithium les plus basses sont mesurées dans les roches ne contenant pas ou peu de minéraux mafiques visibles, soit les trachytes et les diorites (75% des données sont inférieures à 10 ppm, Figure 5-3A). En effet, comme observé sur Terre, le lithium a tendance à se concentrer dans les roches présentant des minéraux mafiques à magnésium et fer comme les pyroxènes dans lesquels les substitutions Li-Mg et Li-Fe sont facilitées (Bowen et al., 1982). Les croix grises des Figure 5-3 indiquent des concentrations particulièrement élevées en éléments traces par rapport aux autres mesures, ils sont appelés *'outliers'*. Ils correspondent à des points ayant analysé un minéral isolé : par exemple, les *'outliers'* en Li dans les trachytes et diorite-quartzitiques/granodiorites signalent l'analyse de minéraux riches en fer et/ou magnésium tels que les pyroxènes, et les *'outliers'* en Sr dans les basaltes et trachytes indiquent la mesure de phases calciques telle que les plagioclases.

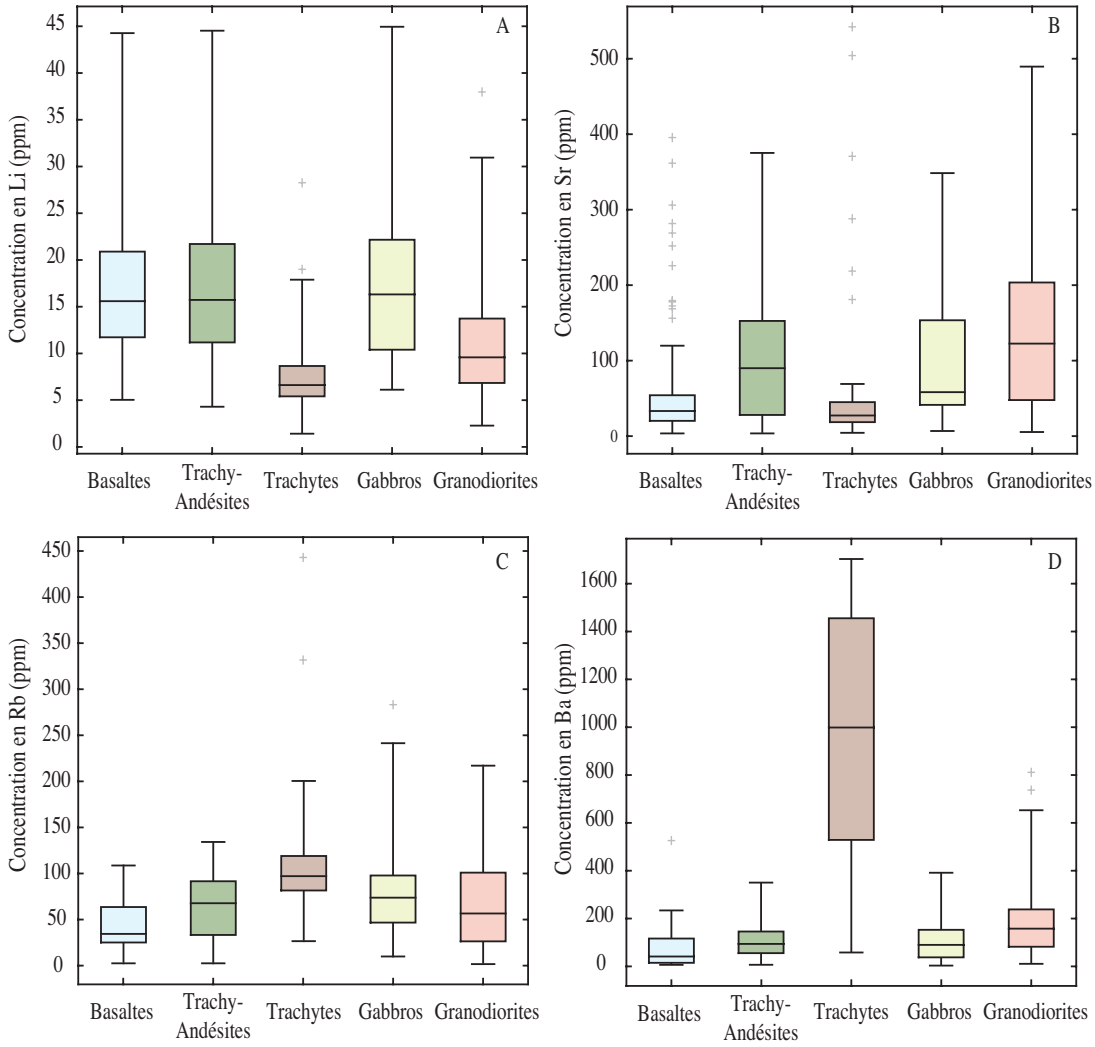


Figure 5-3 Boxplots des concentrations en (A) lithium, (B) strontium, (C) rubidium, et (D) barium calculées par (Payré, Fabre, Cousin, Sautter, et al., 2017) dans les différents groupes des roches ignées de Gale. Ces boites délivrent 3 types d'information : la boîte représente 75% des données (données entre le 1er et 3ème quartile) ; la barre du milieu divisant la boite en deux donne la médiane ; les segments verticaux des deux côtés des boîtes indiquent les données comprises entre le 1er quartile et 3 fois la différence entre le 1er et 3ème quartile, et entre le 3ème quartile et 3 fois la différence entre le 1er et 3ème quartile. Les croix grises représentent le reste des données appelé 'outliers'.

L'étude texturale et minéralogique, et les compositions en éléments majeurs et traces des roches ignées du cratère de Gale ont mis en évidence différentes sources magmatiques (Sautter et al., 2015) – la lignée alcaline comprenant les trachy-andésites et trachytes et la lignée sub-alcaline correspondant aux roches dioritiques - ainsi qu'un magmatisme passé complexe variant entre des liquides magmatiques mafiques relativement appauvris en éléments incompatibles à l'origine des basaltes, et des magmas relativement plus évolués concentrés en éléments incompatibles à l'origine des trachytes.

De plus, en se basant sur les travaux d'Udry et al. (2014), les basaltes de Gale (groupe 1) à Mg # bas pourraient être à l'origine de l'ensemble des roches ignées alcalines de Gale. Leur composition est comparable à celle du liquide parent des nakhlites (NA03) à partir duquel, à QFM -1, un simple modèle de cristallisation fractionnée à pression moyenne (70 km) suivie

d'une remontée sub-adiabatique en condition anhydre, peut expliquer la majorité des concentrations analysées (Cousin et al., 2017; Udry et al., 2014).

Au-delà de comprendre les relations entre ces deux lignées, la question est de savoir si les roches grenues felsiques de Gale signalent un phénomène local comme l'intrusion d'un pluton et ses apophyses sous le cratère, ou bien si elles sont les reliquats d'une croûte primitive de type 'continentale' disséminée dans les sous-sols de l'hémisphère Sud. Afin de trancher entre ces deux hypothèses, il faudrait analyser une météorite martienne d'âge Noachien qui a échantillonnée des terrains de l'hémisphère Sud. De plus, l'amélioration de la résolution orbitale des spectromètres embarqués à bord de satellites devrait permettre la détection de terrains différenciés depuis l'orbite.

5-1.2 Données des météorites martiennes : exploitation de la brèche noachienne

Si des roches ignées noachiennes évoluées ont été découvertes *in situ*, leurs équivalents dans les météorites martiennes qui regroupent essentiellement des basaltes et des cumulats basaltiques et ultramafiques amazoniens, n'ont été décrits qu'en 2013 avec la découverte de la première brèche martienne d'âge noachien (Agee et al., 2013; Humayun et al., 2013). Cependant, les météorites ne constituent qu'un échantillonnage très ponctuel et peu représentatif de la totalité des terrains martiens. En effet, l'impact détachant des roches de la surface voire des profondeurs de Mars, favorise l'arrachement de matériaux à forte intégrité mécanique : des brèches de l'hémisphère Sud ancien se fragmentent plus facilement que des cumulats de l'hémisphère Nord jeune ce qui limite leur arrivée sur Terre. Les météorites martiennes constituent cependant un matériel de choix car elles seules permettent toute une série d'analyses chimiques et isotopiques de très grande précision (respectivement quelques centièmes à des centaines de ppm et de l'ordre de 0.01 à 0.001 %0).

Comme expliqué dans la section 1-2.1 du Chapitre 1, la majorité des météorites martiennes sont jeunes (< 1.3 Ga), limitant les observations directes de la croûte primitive. Cependant, les analyses isotopiques ^{147}Sm - ^{143}Nd ont révélé que la différentiation du manteau martien précoce datée à ~4.535 Ga, a formé une proto-croûte basaltique, laissant derrière elle un manteau appauvri en terres rares légères (LREE) à l'origine des shergottites appauvries (Debaille et al., 2009; Symes et al., 2008). Un autre type de réservoir cette fois-ci enrichi en LREE, est l'origine des shergottites enrichies : il s'agit soit d'un réservoir mantellique métasomatisé, soit d'un liquide magmatique contaminé par la croûte primitive enrichie en LREE. Les données isotopiques obtenues sur l'ensemble des SNC indiquent donc la formation précoce de plusieurs réservoirs mantelliques dès les premières 10 à 100 millions d'années (Harry Y. McSween, 2015; Norman, 1999; Plesa & Breuer, 2014; Symes et al., 2008) : les shergottites amazoniennes résultent ainsi de la fusion de différents réservoirs mantelliques noachiens (enrichis et appauvris) qui, du fait de l'absence de convection mantellique efficace, sont restés intacts depuis leur formation après la différentiation noyau-manteau.

Une seule SNC de type orthopyroxénite appelée Allan Hills (ALH 84001), a cristallisé au Noachien (~ 4.09 Ga), fournissant ainsi des informations directes sur la croûte primitive martienne (Lapen et al., 2010). Cette météorite est formée à 97% de cristaux centimétriques d'orthopyroxènes avec en phases accessoires 2% de chromites, 1% de maskelynites, 0.15% de phosphates, ainsi que des augites, olivines, pyrites et carbonates mineurs. Cependant, cette roche cataclastique a subi de nombreux impacts et résulte de cristallisation fractionnée. Il s'agit d'un cumulat dont la minéralogie n'est absolument pas représentative de la composition initiale du magma primaire dont elle provient. Cela rend délicat la description des processus magmatiques primitifs à l'origine de cette météorite particulière et de tous les autres cumulats (nakhlites, chassignites et shergottites lherzolitiques) (Treiman, 1996).

Seule la brèche polymicte noachienne récemment découverte en 2012, NWA 7034/7533/7475, offre pour la première fois un aperçu de la géologie de la croûte primitive martienne. Datée de 4.43 Ga, cette météorite martienne est le premier échantillon sédimentaire martien reçu sur Terre : c'est une brèche de régolithe complexe formée de l'accolement de fragments de cristaux, de roches ignées intrusives et effusives, de dépôts volcaniques et de verres d'impact (Agee et al., 2013; Humayun et al., 2013; Laurence E. Nyquist et al., 2016; Wittmann et al., 2015). Agee et al. (2013) affirment que *'it is not just one rock but it is like a Martian geological field area convienently aggregated in one rock'* : elle est en effet formée de plusieurs clastes noachiens lithiques à texture et composition différentes, et de micro à nano-cristaux type pyroxènes et plagioclases, au sein d'un verre d'impact et d'une matrice cristalline à grains fins (Agee et al., 2013; Hewins et al., 2017; Humayun et al., 2013; Laurence E. Nyquist et al., 2016; Wittmann et al., 2015). Non seulement des clastes mafiques type basaltes et norites ont été analysés, mais c'est la première fois que des clastes felsiques leucocrates type monzonites et trachy-andésites ont été découverts dans une météorite martienne. Ces derniers sont majoritairement formés de feldspaths alcalins type orthoclase et anorthoclase, ainsi que de pyroxènes type augite, de chloro-apatites et d'ilménites (Hewins et al., 2017; Humayun et al., 2013; Santos et al., 2015; Wittmann et al., 2015). La concentration en éléments incompatibles lithophiles dans ces clastes felsiques est remarquablement élevée par rapport à la moyenne de la croûte martienne (Table A3 en annexe : dans les clastes monzonitiques de NWA 7533, K_2O > 5.6 wt. %, Rb > 326 ppm, Ba > 345 ppm et Th jusqu'à 28 ppm, estimations crustales dans la Table A2), indiquant qu'ils proviennent d'un liquide magmatique évolué (Humayun et al., 2013). Un comptage de pixels dans les cartographies chimiques DRX des sections de la brèche étudiées dans la littérature par Agee et al. (2013), Humayun et al. (2013), Wittmann et al. (2015) et Hewins et al. (2017), indiquent qu'ils constituent 0.14% à 0.28% de la brèche. Les clastes mafiques basaltiques et noritiques contiennent quant à eux, des pyroxènes type orthopyroxènes voire augites, des plagioclases type andésines et oligoclases, des chloro-apatites et des oxydes de fer-titane (Hewins et al., 2017; Humayun et al., 2013; Santos et al., 2015; Wittmann et al., 2015). Si leur composition est caractéristique de matériaux mafiques (SiO_2 < 49.5 wt. % et Na_2O + K_2O < 4.9 wt. %, Table A3), leur teneur en sodium est supérieure à la moyenne de la croûte martienne estimée à Na_2O = 2.97 wt. %, et leur concentration en magnésium est inférieure, notamment dans les clastes microbasaltiques de NWA 7533 avec MgO < 8.18 wt. % contre MgO = 9.06 wt. % dans la croûte martienne

(Table A2 et A3) (Humayun et al., 2013). Cela suggère un liquide magmatique mafique légèrement plus différentié que celui à l'origine de la croûte martienne estimée par Hahn & McLennan, (2007) et Taylor & McLennan, (2009).

Ainsi, l'étude des clastes de brèche martienne semble révéler elle aussi l'existence d'une croûte primitive chimiquement bimodale de type 'océanique' et 'continentale', avec une majorité de clastes mafiques caractéristiques d'un magma précoce peu évolué mais qui reste plus enrichi en incompatibles que ceux à l'origine des SNC, et des clastes alcalins felsiques signalant la présence passée d'un magma primitif évolué (Humayun et al., 2013; Sautter et al., 2016).

5-1.3 Données orbitales : exploitation des données GRS

Le spectromètre à rayon gamma (en anglais *'Gamme Ray Spectometer'*, GRS) à bord du satellite *Mars Odyssey* est le seul instrument orbital capable de mesurer la composition chimique des matériaux de la surface de Mars jusqu'à un mètre de profondeur (Boynton et al., 2004). Seules les abondances en Si, Fe, K, Th, H et Cl sont quantifiables. Elles sont de toute première importance dans cette étude, notamment K et Th, éléments incompatibles qui se concentrent dans les liquides magmatiques évolués, et Fe, élément compatible. Les cartes chimiques obtenues par les mesures GRS ont ainsi permis de caractériser au premier ordre l'évolution des terrains volcaniques entre le Noachien et l'Amazonien (Boynton et al., 2004; El Maarry et al., 2009; Scott & Tanaka, 1986; Taylor et al., 2007).

Si cet instrument permet de distinguer des variations de composition à très grande échelle sur l'ensemble de la surface martienne, sa résolution spatiale est faible, ~300 km, limitant l'observation d'anomalies en composition à plus petite échelle : le cratère de Gale et de Gusev dont le diamètre est 154 km et 166 km respectivement, ne représente que la moitié d'un pixel. Depuis le début de la mission du satellite *Mars Odyssey*, le temps d'intégration a permis d'améliorer considérablement la résolution spatiale (à l'heure d'aujourd'hui elle est de ~8 km par pixel). Elle reste malgré tout trop faible pour analyser des anomalies en composition à l'échelle du mètre voire du kilomètre : par exemple, les 18 600 km^2 du fond du cratère de Gale sont recouverts par environ 290 pixels. Du fait de cette limitation, la composition des terrains est assimilable à celle des basaltes, roches volumétriquement dominantes : SiO_2 < 47.75 %, en K_2O < 0.72 wt. %, en Th < 0.72 ppm, et en FeO < 27 wt. % (http://pds-geosciences.wustl.edu/).

La recherche des roches magmatiques primaires à l'affleurement n'est pas chose aisée. En effet, au fur et à mesure que l'on remonte dans le temps vers le noachien précoce, elles sont de plus en plus recouvertes de couches d'argiles, de sulfates et autres produits d'altération comme des brèches d'impact (Murchie et al., 2007) : cela réduit considérablement les chances de les observer à la surface. En conséquence, les zones crustales les plus anciennes des hauts plateaux de l'hémisphère Sud devraient se limiter à des zones kilométriques isolées dans les terrains du Noachien plus tardif.

Afin d'essayer de détecter des terrains du Noachien précoce potentiellement évolués, la superposition des différentes cartes de composition GRS à la carte géologique simplifiée de

Tanaka et al. (2014), permet de distinguer 5 zones à composition plus felsique qu'ailleurs (sélections des terrains felsiques dans les Figure 5-4 et carte présentant les zones résultantes dans la Figure 5-5) : ces zones sont relativement concentrées en Si, K et Th et pauvres en Fe comparativement aux compositions des terrain noachiens plus tardifs environnants.

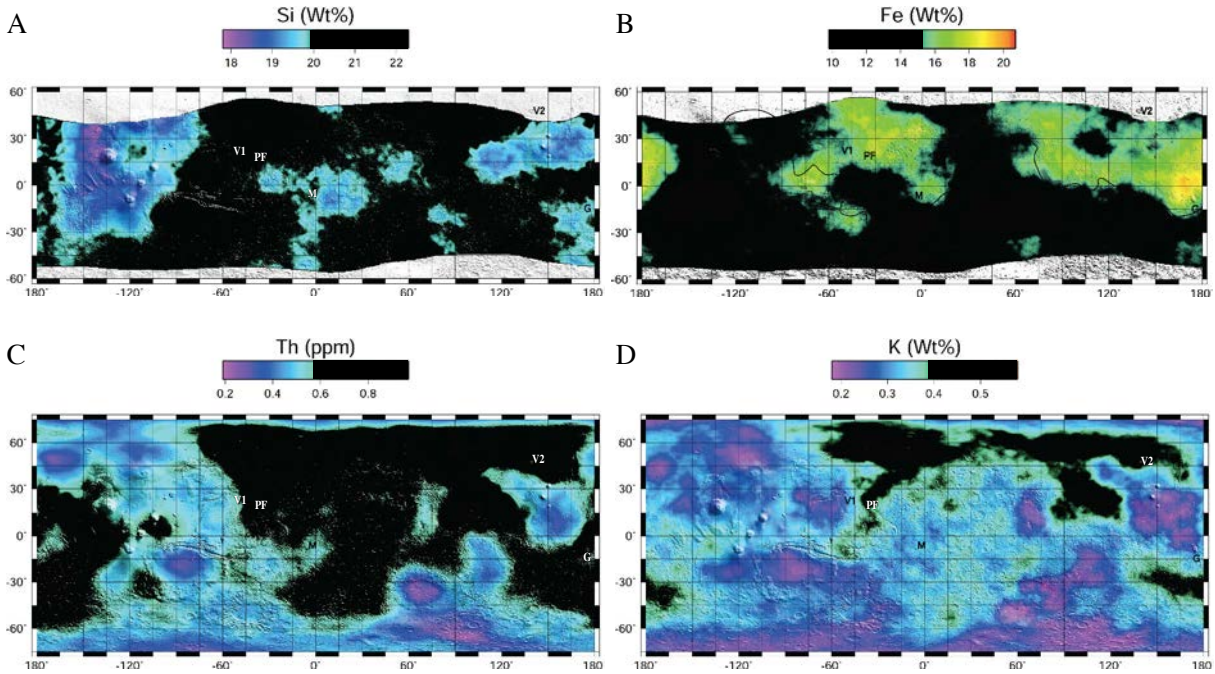


Figure 5-4 Cartes GRS de la composition en (A) silice (wt. %), (B) fer (wt. %), (C) thorium (ppm) et (D) potassium (wt. %). Les zones noircies correspondent aux terrains à plus de 42.6 wt. % de SiO_2, 0.45% de K_2O et 0.57 ppm de Th, soit la moitié supérieure des abondances mesurées à la surface de Mars, et moins de 19.8 wt. % de FeO soit la moitié inférieure des abondances mesurées à la surface de Mars.

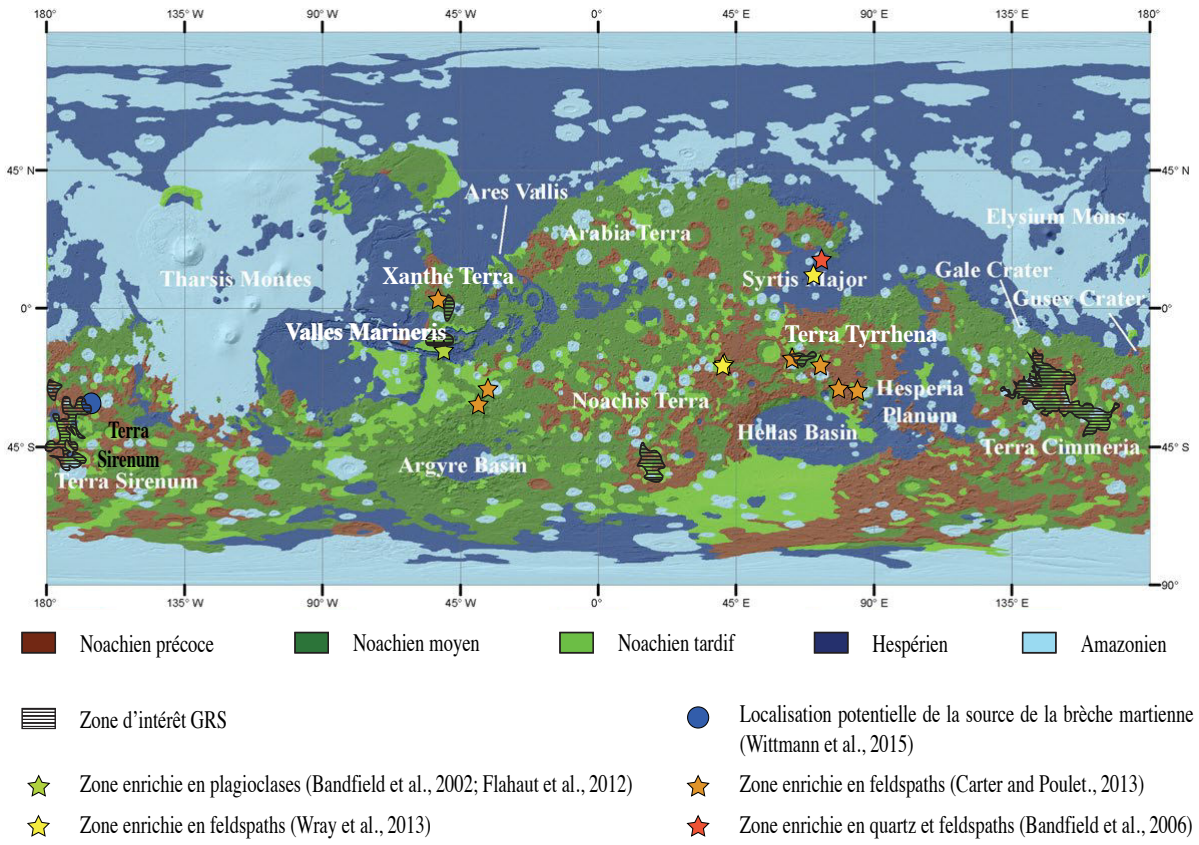


Figure 5-5 Carte géologique simplifiée de Mars issue de Tanaka et al. (2014). Les zones relativement riches en SiO_2, K_2O et Th et relativement pauvres en FeO, sont hachurées en noir. Les étoiles indiquent des terrains noachiens riches en feldspaths voire quartz provenant potentiellement de magmas évolués (Bandfield, 2002, 2006; J. Carter & Poulet, 2013; Flahaut et al., 2012; Wray et al., 2013). Le rond bleu indique la localisation potentielle de la zone source de la brèche martienne (Wittmann et al., 2015).

D'après la Figure 5-5, cinq régions majoritairement datées du Noachien sont retenues : *Terra Sirenum* 170°-165°W / 30°-50°S, *Xanthe Terra* légèrement au Nord de *Valles Marineris* 50°W/10S, *Noachis Terra* localisée entre les bassins d'impact *Argyre Planitia* et *Hellas Planitia* 15°E/50°S, *Terra Thyrrhena* au Nord d'*Hellas Planita* à 60-70°W/15°S, et *Terra Cimmeria* au Sud de la fameuse région volcanique *Elysium Planitia* entre 135°E/15°S et 165°E/40°S. Elles représentent 2.9% des terrains de l'hémisphère Sud, soit environ 2% des terrains Noachiens.

Ces anomalies pourraient indiquer l'existence de matériaux ignés relativement plus felsiques qu'aux alentours : des copeaux de croûte primitive enrichie en éléments lithophiles K et Th plus évoluée qu'ailleurs, seraient 'noyés' dans la masse des terrains noachiens majoritairement mafiques de l'hémisphère Sud. Une autre explication tout à fait plausible serait que ces zones particulières soient le résultat d'une altération localement plus importante qui aurait libérée les éléments les plus solubles des roches hôtes tel que Fe : les roches résultantes seraient ainsi relativement enrichies en éléments plus lithophiles.

Ainsi, les données GRS mettent en évidence des terrains felsiques enrichis en certains éléments lithophiles, mais la faible résolution spatiale et l'absence de la détection d'éléments

compatibles tels que le magnésium, rendent difficile l'interprétation de l'existence ou non d'une croûte primitive évoluée visible depuis l'orbite. Il est donc nécessaire d'aller plus loin dans l'analyse de ces résultats.

5-2 Discussion

5-2.1 Une croûte primitive évoluée locale ou globale ?

D'après les mesures du GRS, cinq terrains noachiens présentent des teneurs en éléments lithophiles relativement plus élevées qu'ailleurs (Figure 5-5).

À titre de rappel, K et Th sont des éléments incompatibles : ils se concentrent dans les magmas évolués qui cristallisent en abondance des minéraux felsiques type feldspaths. Fe, lui, tend à être présent dans les minéraux mafiques tels que les olivines, les pyroxènes et les oxydes. Ces terrains peuvent donc signaler une croûte primitive évoluée, mélangée à une croûte plus mafique, engendrant une légère anomalie de composition.

Par ailleurs, comme décrit dans la section 1-2.2 du Chapitre 1, sur Mars, les processus d'altération aqueuse à pH neutre ont tendance à altérer préférentiellement les minéraux mafiques porteurs de fer (et/ou magnésium) laissant des roches relativement enrichies en minéraux plus felsiques porteurs d'éléments lithophiles (Joel A. Hurowitz & McLennan, 2007) : des terrains enrichis en Si, K et Th et appauvris en Fe peuvent également signaler des processus d'altération localement intenses à faible rapport eau/roche. Cependant, dans la plupart des missions *in situ*, il a été observé que les matériaux sédimentaires sont génétiquement liés aux roches ignées environnantes résultant en des compositions chimiques proche. Par exemple, à Gale, les roches sédimentaires à composition mafique seraient le résultat de l'altération de basaltes (Bridges et al., 2017; Mangold et al., 2017). Ainsi, si les terrains observés sont issus d'altération aqueuse locale, leurs sources probablement ignées peuvent être de composition chimique similaire, soit relativement plus évoluée qu'aux alentours.

Afin de discuter l'origine ignée ou sédimentaire des terrains à forte abondance en éléments lithophiles, les résultats issus de l'imagerie satellitaire et de la minéralogie orbitale au niveau de nos cinq zones sont utilisés. Tout d'abord, la spectroscopie optique et infrarouge va nous aider à déterminer la minéralogie à haute résolution de la surface des terrains sélectionnés avec notamment des instruments analysant dans le proche infrarouge, OMEGA et CRISM à bord de *Mars Express* et du *Mars Reconnaissance Orbiter* respectivement (résolution : 300 m/pixel pour OMEGA et 18 m/pixel pour CRISM), et des instruments analysant dans l'infrarouge, TES et THEMIS à bord du *Mars Global Surveyor* et de *Mars Odyssey* respectivement (résolution : 3 km/pixel pour TES et 100 m/pixel pour THEMIS) (Bibring, 2005; Christensen et al., 2001; Christensen et al., 2004; Murchie et al., 2007). Cependant, par rapport à l'instrument GRS qui analyse des matériaux jusqu'à 1 mètre de profondeur sous la surface martienne, la profondeur de pénétration des analyses OMEGA, CRISM, TES et THEMIS reste faible, soit une dizaine de microns pour OMEGA et CRISM, et une dizaine de centimètres pour TES et THEMIS. Les deux premiers instruments

échantillonnent donc le plus souvent la poussière et les vernis d'altération plutôt que la roche sous-jacente. Les imageurs de HiRiSe et de la MOC à bord du *Mars Reconnaissance Orbiter* et du *Mars Global Surveyor* respectivement, peuvent nous donner des indications supplémentaires sur la morphologie et la minéralogie des zones étudiées.

Dans le terrain de Terra Sirenum, potentielle source de la brèche martienne comme suggérée par (Wittmann et al., 2015) (rond bleu dans la Figure 5-5), les études se contredisent. Les images HiRiSe et MOC ainsi que les analyses TES et THEMIS ont mis en évidence la présence de phyllosilicates de fer et de magnésium ainsi que des fortes abondances de chlorures d'âge Noachien, qui seraient liés à l'altération de verres volcaniques et/ou d'impact par des fluides sûrement de type saumure (Glotch et al., 2010; Osterloo et al., 2008). D'autres études s'appuyant sur les images THEMIS et MOC, soulignent une structure géomorphologique semblable à celle d'un volcan bouclier : la *Terra Sirenum* représenterait un vestige des édifices volcaniques de l'époque du Noachien (Xiao et al., 2012). Dans ces terrains-là, la présence d'olivines magnésiennes identifiées en proche surface (< 10 cm) par les analyses TES et OMEGA suggère une altération aqueuse limitée puisque l'olivine est un minéral facilement altérable (Ody et al., 2013). Ainsi, la composition chimique détectée par le GRS dans le premier mètre sous la surface des terrains noachiens de la *Terra Sirenum* est difficile à expliquer : ces matériaux pourraient être issus d'émissions d'un potentiel volcan bouclier, ou/et provenir de processus d'altération aqueux.

Dans les terrains de la Xanthe Terra localisés au Nord de *Vallis Marineris*, les images MOC et les analyses TES mettent en évidence une possible interaction glace-magma à l'origine des potentielles ignimbrites (roches pyroclastiques formées de fragments de roches siliceuses et de cendres) qui recouvrent les terrains cratérisés noachiens (Chapman, 2002). En effet, dans *Vallis Marineris*, un magma fissural aurait rencontré de l'eau glacée en subsurface, provoquant une explosion volcanique phréatomagmatique à l'origine de débris qui auraient notamment recouvert la *Xanthe Terra* (Chapman, 2002). Une autre étude suggère plutôt la présence de roches lacustres à grains fins (Malin, 2000) : cette hypothèse nécessite une grande quantité d'eau dont le volume serait supérieur à celui des bassins alentours (Chapman, 2002). L'altération de ces terrains aurait donc été suffisamment intense pour effacer les similarités compositionnelles avec les roches sources. Cependant, au Nord de *Vallis Marineris* dans les flancs d'un cratère (i.e., sous la surface martienne), les données CRISM auraient révélé la présence de roches abondantes en feldspaths présumées anorthositiques (roches à plus de 95% de plagioclases calciques de type labradorite et bytownite, soit un composant feldspathique à plus de 50% anorthitique, étoile orange dans la Figure 5-5, (Carter & Poulet, 2013)). Sur Terre, ces roches anciennes typiquement datées de l'Archéen au Protérozoïque, sont le produit de la cristallisation fractionnée de liquide basaltique tholéitique riche en fer formant des intrusions crustales stratifiées (e.g., le complexe Stillwater aux États-Unis et l'intrusion du Skaergard au Groenland avec la séquence troctolite, norite, gabbro et anorthosites (Sonnenthal, 1992)). Sur la Lune, des anorthosites se sont formées au niveau de la face cachée probablement lors de la cristallisation fractionnée de l'océan de magma au sein duquel les minéraux mafiques, denses, 'coulent' formant des cumulats profonds et les plagioclases, moins denses, 'flottent' et constituent la croûte primitive lunaire (Arai & Maruyama, 2017).(Carter & Poulet, 2013). Ces roches riches en feldspaths signalent un magmatisme ancien évolué. Ainsi, malgré que les données TES et MOC tranchent difficilement entre la

nature ignée ou sédimentaire des roches de Xanthe Terra, les données GRS et CRISM s'accordent bien sur la mise en évidence d'une potentielle croûte évoluée sous la surface martienne.

Noachis Terra est actuellement une zone particulièrement étudiée du fait de l'identification de roches blanchâtres felsiques par les instruments HiRiSe, CRISM et THEMIS (Rogers & Nazarian, 2013; Wray et al., 2013) : plus de 150 000 km^2 de terrain présentent une signature felsique. CRISM a détecté la présence de feldspaths plus ou moins altérés, ainsi que de phases hydratées (étoiles jaunes dans la Figure 5-5). Ces roches feldspathiques pourraient provenir soit d'un réservoir magmatique riche en silice, soit du refroidissement lent et de la cristallisation fractionnée d'un magma issu de la faible fusion partielle de la croûte basaltique (Wray et al., 2013). Une autre possibilité serait une origine sédimentaire liée soit à un volcanisme explosif, soit à de l'érosion de matériaux ignés (Wray et al., 2013). Dans tous ces scénarios, l'abondance de feldspaths et la pénurie de minéraux mafiques suggèrent une source ignée évoluée, qui a été en partie altérée. Ainsi, les analyses CRISM, HiRiSe et THEMIS s'accordent bien sur l'échantillonnage d'une croûte primitive relativement évoluée.

Terra Tyrrhena est formée d'un mélange d'éjectas provenant du bassin d'impact *Hellas,* et de matériaux de haut-terrains et d'anciens bassins (Korteniemi et al., 2005). Les instruments TES et OMEGA ont révélé la présence de feldspaths type plagioclase, d'olivines, de pyroxènes et de phases riches en silice non identifiées (Poulet et al., 2007; Rogers & Fergason, 2011). De plus, sous la surface martienne dans les flancs d'un cratère localisé au niveau de la zone étudiée, les données CRISM auraient mis en évidence la présence de roches très riches en feldspaths présumées anorthositiques (étoile orange dans la Figure 5-5, (Carter & Poulet, 2013)). À 62°E/13°S, des terrains à composition felsique voire silicique potentiellement peu voire nullement altérés, ont été analysés par l'instrument THEMIS (rapport plagioclase sur pyroxène + olivine relativement plus élevée qu'aux alentours) (Deanne Rogers & Fergason, 2011). Ainsi, cette région peu cratérisée enrichie en éléments lithophiles semblerait bien signaler une croûte primitive évoluée riche en feldspaths.

D'après les analyses TES, les terrains noachiens *de Terra Cimmeria* seraient basaltiques et non altérés (Bandfield, 2000; Christensen et al., 2000). Les analyses CRISM ont cependant révélé l'existence d'argiles ferro-magnésiennes et alumineuses suggérant de l'altération aqueuse précoce (Carter et al., 2015). Comme à *Terra Sirenum*, la présence d'olivines magnésiennes suppose une altération aqueuse limitée (Ody et al., 2013). Malgré l'existence évidente de minéraux secondaires, la présence de feldspaths et de minéraux mafiques (pyroxènes) non altérés suppose une croûte primitive peu affectée par des processus secondaires (Bandfield, 2000; Christensen et al., 2000). Cependant, en l'absence de données complémentaires qui définiraient le rapport plagioclase-pyroxène, il est difficile de juger si cette région a échantillonné ou non des portions de croûte primitive évoluée.

En plus de ces régions déterminées par les données GRS, les analyses TES, THEMIS et CRISM ont mis en évidence des terrains felsiques et feldspathique dans d'autres zones de Mars. En effet, dans des cratères du Nord-Ouest de *Syrtis Major Planum,* les analyses TES et THEMIS ont indiqué la présence de matériaux quartzo-feldspathiques type granitoïdes du Noachien, suggérant un magmatisme primitif particulièrement différencié (étoile rouge dans

la Figure 5-5, (Bandfield, 2006)). De plus, au Nord du cratère Holden et au niveau de la bordure Nord du *bassin d'impact Hellas*, les données CRISM ont mis en évidence la présence de roches identifiées comme de potentielles anorthosites (étoiles oranges dans la Figure 5-5, (Carter & Poulet, 2013)). Des matériaux riches en feldspaths ont également été observés dans la caldeira *Nili Patera de Syrtis Major Planum*, à 2 km d'une coulée de lave dacitique hespérienne, suggérant aussi un magmatisme évolué (étoiles jaunes dans la Figure 5-5, (Christensen et al., 2005; Wray et al., 2013)). Finalement, à la base d'un *grabben de Vallis Marineris*, malgré une résolution spatiale trop faible pour contraindre la nature mafique ou felsique des matériaux, les données TES et HiRiSe ont souligné la présence d'une grande quantité de minéraux blanchâtres identifiés comme étant des plagioclases, en association avec des olivines et des pyroxènes pauvres en calcium (étoile verte dans la Figure 5-5, (Bandfield, 2002; Flahaut et al., 2012)).

Ces observations sont à considérer avec précaution pour différentes raisons. Tout d'abord, l'identification de certains minéraux tels que l'olivine par l'instrument OMEGA pourrait être liée à leur présence dans la poussière martienne. Ensuite, il est difficile depuis l'orbite de déduire la nature pétrologique exacte des matériaux observés sur la base de cartes minéralogiques, sans aucun support textural apporté par des caméras de très haute résolution (e.g ., ~15µm/pixel) : non seulement il est difficile de déduire pour un affleurement donné la proportion relative des différents minéraux (i.e. la composition modale de la roche), mais en plus aucune caractérisation texturale n'est possible à l'échelle microscopique. Enfin, les techniques infra-rouges détectent difficilement les minéraux felsiques, et le plagioclase n'est détectable par OMEGA que lorsqu'il constitue plus de 90 % de la roche. L'observation satellitaire des roches différenciées est donc difficile à faire.

Malgré ces bémols, les fortes concentrations en éléments lithophiles au niveau des zones localisées à *Xanthe Terra* et à *Terra Tyrrhena* sont associées à des observations orbitales de matériaux abondants en feldspaths dans les flancs de cratères. Issus d'altération ou non, ces terrains signalent l'existence d'une croûte primitive relativement évoluée sous la surface martienne. Une combinaison de l'ensemble des données orbitales permet donc de localiser des terrains potentiellement caractéristiques de la croûte primitive martienne. Des études plus approfondies sont cependant nécessaires, notamment au niveau des terrains de *Terra Cimmeria* et *Terra Sirenum*.

La brèche martienne dont la source serait potentiellement localisée au niveau de *Terra Sirenum* (165°W/30°S, rond bleu dans la Figure 5-5), et les roches ignées felsiques analysées dans le cratère de Gale, signalent l'existence locale de copeaux de croûte primitive martienne évoluée séparés de plusieurs centaines de kilomètres (Cousin et al., 2017; Sautter et al., 2016; Wittmann et al., 2015). Ces observations ainsi que la mise en évidence de terrains feldspathiques et de potentielles roches felsiques dans d'autres patches de terrains noachiens suggèrent ainsi une potentielle extension de cette croûte primitive évoluée en plusieurs points des hauts plateaux de l'hémisphère Sud. Cette croûte probablement altérée aurait été ultérieurement recouverte en grande partie de matériaux basaltiques dont les basaltes à olivines hespériens (Ody et al., 2013).

5-2.2 Plusieurs réservoirs magmatiques primitifs ?

L'étude des éléments traces dans les SNC d'âge amazonien a révélé l'existence de deux réservoirs magmatiques primitifs distincts, l'un appauvri en terres rares légères incompatibles et l'autre enrichi : ils ont permis la cristallisation de shergottites appauvries comme Tissint et de shergottites enrichies comme Zagami (Irving et al., 2012; Stolper et al., 1979). De plus, l'étude conjointe des isotopes samarium 147 et néodyme 143 et 144, ont montré que ces réservoirs se sont différenciés dans les 100 premiers millions d'années de l'histoire de Mars. Ces réservoirs sont restés stables depuis (Debaille et al., 2007).

L'étude de la brèche noachienne NWA 7533 et de ses paires a montré que la teneur globale en terres rare de la roche (tout clastes confondus) est largement supérieure à celles des shergottites enrichies et appauvries (Wittmann et al., 2015). Le spectre des terre rares se superpose à celui de la croûte continentale terrestre supérieure et à celui d'un liquide magmatique issu de la très faible fusion partielle du manteau primitif de Wanke & Dreibus (1988) (modèle à 4% de fusion partielle) (Humayun et al., 2013; Rudnick & Gao, 2003; Wittmann et al., 2015). Ainsi, ces observations indiquent que la brèche pourrait être représentative de la croûte continentale primitive martienne formée au noachien précoce durant les 100 premiers millions d'année de l'histoire de Mars (Humayun et al., 2013). La cristallisation d'une telle croûte primitive enrichie aurait donc laissé derrière elle un réservoir mantellique appauvri vieux de 4.535 Ga, lui-même source des shergottites appauvries (Hewins et al., 2017; Humayun et al., 2013; Santos et al., 2015; Udry, Lunning, et al., 2014). Les shergottites enrichies quant à elles, résulteraient d'un épisode plus tardif daté à 4.49 Ga, pendant lequel le liquide de fusion du manteau appauvri aurait été contaminé par la croûte enrichie primitive. En d'autres termes, il n'est pas nécessaire d'invoquer l'existence d'un océan magmatique précoce sur Mars pour la formation de la croûte primitive.

Dans le cratère de Gale, *Curiosity* ne dispose pas d'instrument capable de mesurer les concentrations en terres rares. Cependant, au vue de leur texture et de leurs compositions en oxydes, les roches analysées par l'instrument ChemCam sont issues de deux lignées distinctes : une lignée alcaline (des basaltes aux trachytes en passant par des trachy-andésite) et une lignée sub-alcaline andésitique à l'origine des diorites quartziques. De plus, la découverte de terrains siliceux à *Murray* au sein desquels l'instrument Chemin a identifié de la cristoballite et de l'opale CT indiquerait une source rhyolitique (Richard V. Morris et al., 2016).

Nous allons confronter les compositions en éléments majeurs et traces des roches ignées de Gale à celles des différents clastes ignés mafiques (basaltes, norites et basalte-andésites) et felsiques (trachy-andésites et monzonites) de la météorite brèchique noachienne (Figure 5-6). La plupart des éléments majeurs des clastes de la brèche ont des concentrations comparables à celles des roches ignées de Gale. Seules les teneurs en aluminium et en sodium de plus de la moitié des trachy-andésites, trachytes et diorites/granodiorites de Gale sont supérieures à celles des clastes. Globalement, les basaltes et les gabbros ont une composition chimique semblable à celle des clastes mafiques type basaltes et norites voire basalte-andésites. Les trachy-andésites sont plutôt similaires en composition aux clastes felsiques de la brèche type

trachy-andésites et monzonites. Les trachytes et granodiorites ont quant à elles des teneurs qui se rapprochent de celles des monzonites. En détails, des différences compositionnelles apparaissent.

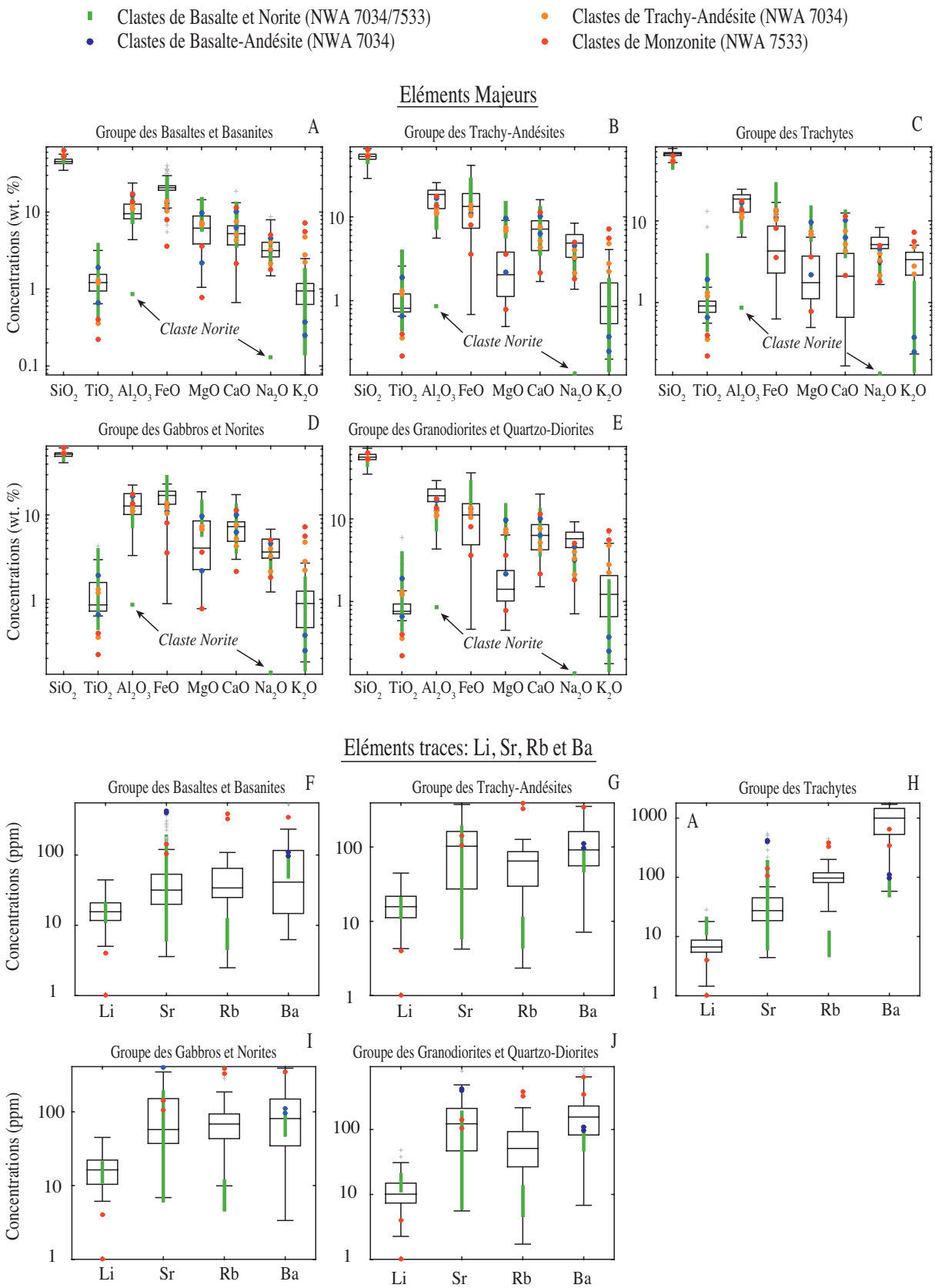


Figure 5-6 Boxplots des concentrations en éléments majeurs (A-E) et traces (F-J) pour les points LIBS des groupes de roches ignées du cratère de Gale : basaltes et basanites (A et F), trachy-andésites (B et G), trachytes (C et H), gabbros et norites (D et I) et granodiorites et quartzo-diorites (E et J). Les boîte représentent 75% des données (données entre le 1er et 3ème quartile), la barre au milieu donne la médiane, et les segments verticaux des deux côtés des boîtes indiquent les données comprises entre le

1er quartile et 3 fois la différence entre le 1er et 3ème quartile, et entre le 3ème quartile et 3 fois la différence entre le 1er et 3ème quartile. Les croix grises représentent le reste des données appelé 'outliers'.Les clastes ignées de la brèche sont également représentées : basaltes et norites de NWA 7034 et NWA 7533 (rectangles verts), basalte-andésites (ronds bleus), trachy-andésites (ronds oranges), et monzonites (ronds rouges).

Tout d'abord, comme spécifié par Cousin et al. (2017), le Mg# de la majorité des roches basaltiques de Gale (< 50%) est plus bas que celui des clastes bréchiques effusifs à l'exception des clastes riches en Fe, Ti et P appelés FTP, dont le Mg# variable peut atteindre des valeurs aussi faibles que ~ 9 % (Santos et al., 2015). Ceci peut s'expliquer par des teneurs en MgO inférieures à celles des clastes mafiques et felsiques de la brèche, et/ou des concentrations en FeO supérieures. De plus, malgré une concentration en alcalins similaire (Figure 5-9), les teneurs en K_2O et Rb sont majoritairement supérieures à celles des clastes basaltiques (seuls 3 clastes basaltiques sur les 24 contiennent autant de potassium que les basaltes de Gale ; Figure 5-6 A et F): une faible concentration en K induit une faible concentration en Rb du fait de leur affinité (Deer et al., 2013). Ces teneurs en alcalins élevées, au biais d'échantillonnage près, pourraient aller de paire avec un degré de différentiation plus important dans les basaltes de Gale.

Globalement, les trachy-andésites de Gale tombent dans un champ du diagramme TAS proche de celui d'une des monzonites et des clastes trachy-andésitiques de la brèche (Figure 5-9). Pourtant, ces roches ignées ont des teneurs en Rb, Ba, K_2O et MgO majoritairement inférieures à celles des clastes felsiques de la brèche, et les concentrations en Al_2O_3 tendent à être supérieures dans les roches ignées du cratère (Figure 5-6 B et G). Comme le montre la Figure 5-8, de nombreux feldspaths alcalins ont été observés dans les clastes felsiques de la brèche, alors que la majorité des feldspaths analysés par ChemCam est de type andésine (seul un fin liseré autour des phénocristaux de plagioclases dans la roche Harrison présente un enrichissement en feldspath potassique (Sautter et al., 2015)). Ces différences pourraient expliquer les variations en potassium, rubidium et barium.

Les concentrations en SiO_2 et Na_2O des trachytes de Gale sont plus élevées que celles des monzonites (Figure 5-6 C et H, Figure 5-9). Les teneurs en K_2O et Rb sont inférieures. Les différences en potassium se reflètent sur le plan minéralogique par la cristallisation de feldspaths potassiques (anorthoclases) dans les trachytes, alors que les monzonites de la brèche contiennent à la fois des feldspaths alcalins et des plagioclase de type oligoclases - andésines (Figure 5-8). Ceci est confirmé par le graphe de la Figure 5-7 qui montre bien la tendance des monzonites à rejoindre le rapport Al/Si caractéristique des feldspaths alcalins.

Concernant les gabbros de Gale, les teneurs en SiO_2, K_2O et Rb sont globalement supérieures à celles de la plupart des clastes mafiques de la brèche, et les concentrations en MgO comme en Li - éléments se substituant l'un l'autre - y sont majoritairement inférieures (seuls 3 clastes basaltiques sur les 24 contiennent autant de potassium que les basaltes de Gale ; Figure 5-6 D et I).

Finalement, comme présenté dans les Figure 5-6 E et J, les diorites quartziques de Gale ont des teneurs en Al_2O_3 et Na_2O globalement supérieures à celles des monzonites, mais les concentrations plus faibles en K_2O et Rb impliquent une teneur en alcalins bien plus basse (~6 wt. % contre 6.5 wt. % à 12 wt. % dans les monzonites Figure 5-9). Ces différences sont

reflétées minéralogiquement par l'abondance de plagioclases (andésines et oligoclases) dans les diorites quartziques, et des feldspaths alcalins dans les clastes monzonitiques (Figure 5-8). Ceci est confirmé par le graphe de la Figure 5-7 qui montre bien un rapport Al/Si des clastes monzonitiques et des diorite-quartziques caractéristiques des feldspaths alcalins et des oligoclase-andésines respectivement.

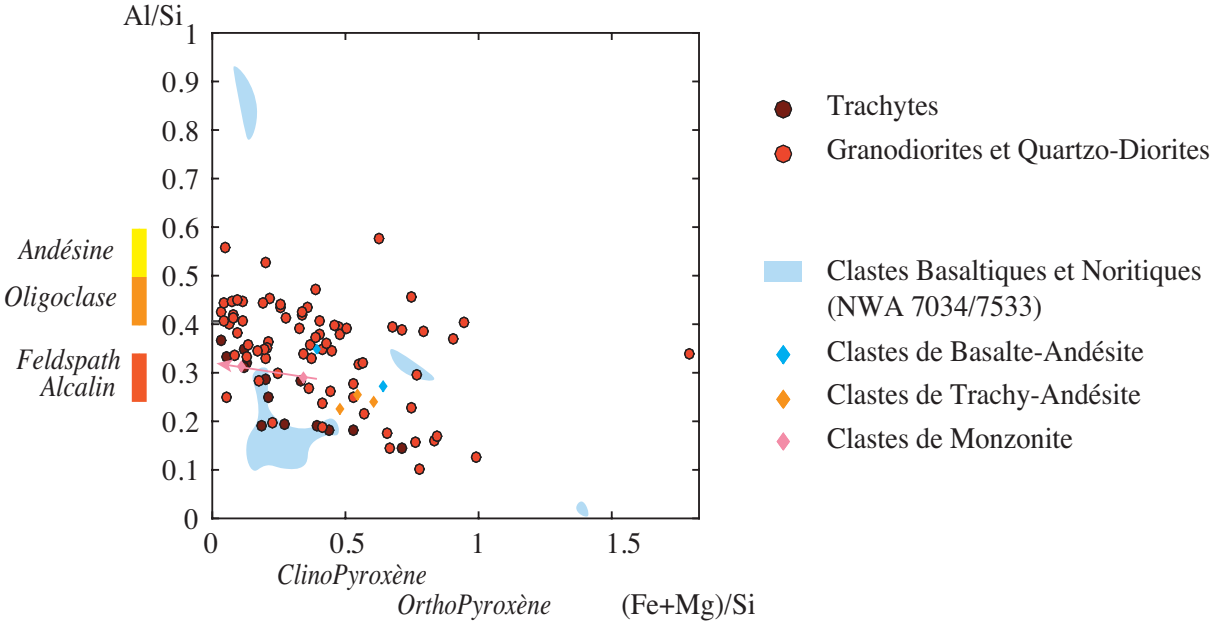


Figure 5-7 Graphe du rapport élémentaire Al/Si en fonction de (Fe+Mg)/Si. Les points représentent les moyennes des trachytes (ronds rouges foncés) et des granodiorites (ronds rouges) à plus de 5 points d'analyse LIBS. Les clastes basaltiques (zones bleues), basalte-andésitiques (losanges bleus), trachy-andésitiques (losanges oranges) et monzonitiques (losanges roses foncés) sont également présentés. La flèche rose indique le rapport Al/Si vers lequel tendent les clastes monzonitiques de la brèche.

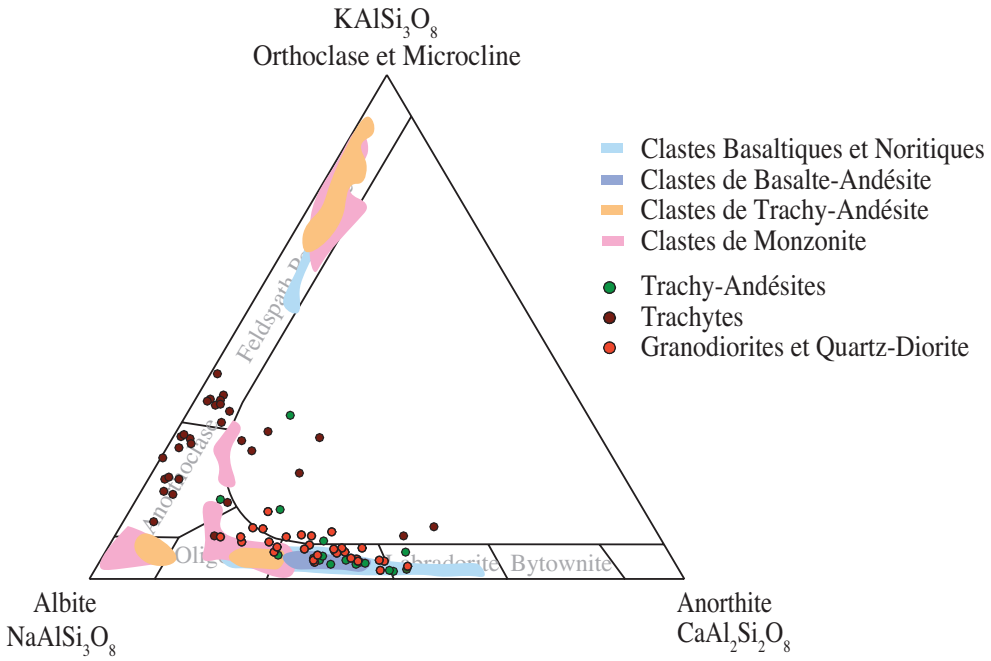


Figure 5-8 Diagramme ternaire des feldspaths contenus dans les trachy-andésites (ronds vert foncés), les trachytes (ronds rouge foncés), et les diorite-quartziques/granodiorites (ronds rouges) de Gale

(Agnes Cousin et al., 2017b). Les feldspaths présents dans les clastes basaltiques (zones bleues claires), basalte-andésitiques (zone bleue foncée), trachy-andésitiques (zones orange), et monzonitiques (zones roses) de la brèche martienne sont également représentés (Hewins et al., 2017; Santos et al., 2015; Wittmann et al., 2015).

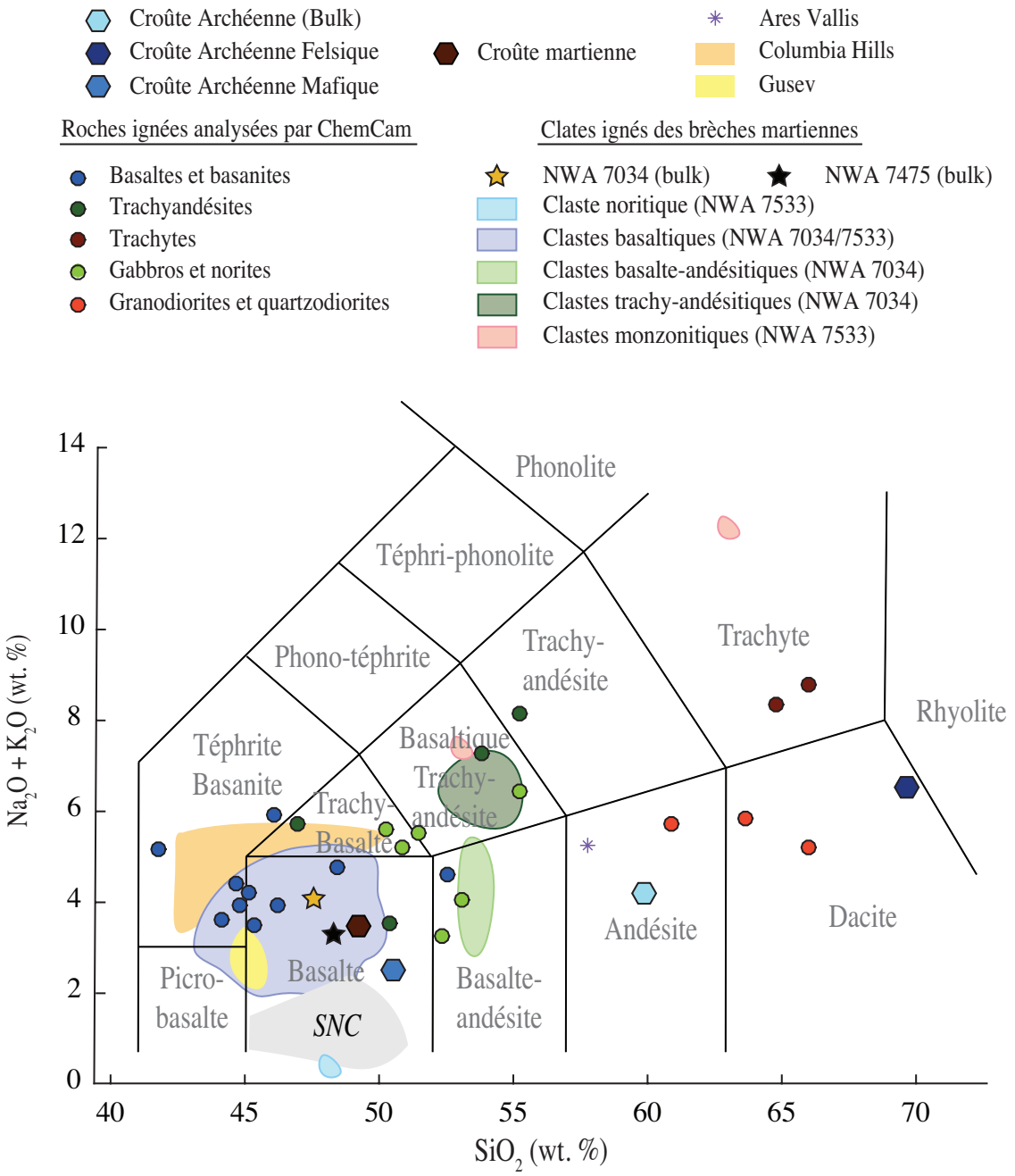


Figure 5-9 Diagramme TAS des roches ignées de Gale analysées par ChemCam, confrontées aux clastes bréchiques. La moyenne en silice et alcalin des roches de *Méridiani Planum* analysées par *Pathfinder* est représentée par une étoile violette, les roches du cratère de *Gusev* et de *Columbia Hills* analysées par *Spirit* sont montrées respectivement en jaune et en orange. Le champ de variation des SNC est présenté en gris. La croûte archéenne est en bleu clair, son composant mafique est en bleu foncé, et son composant felsique en bleu marine (Taylor & McLennan, 2008).

Ces différences en composition peuvent être liées à des conditions magmatiques distinctes. Les roches mafiques de Gale ont la particularité d'avoir des teneurs en K_2O supérieures aux clastes mafiques de la météorite bréchique et des concentrations en MgO inférieures. Un magma plus évolué que le liquide parent des clastes mafiques pourrait être à l'origine des basaltes et gabbros de Gale. L'hypothèse d'une source mantellique métasomatisée à l'origine des roches basaltiques de Gale est également un scénario à considérer (Filiberto, 2017).

Une différence majeure entre les roches ignées felsiques du cratère et les clastes trachy-andésitiques et monzonitiques de la brèche réside dans les concentrations en Na_2O et K_2O : les roches ignées de Gale ont un composant feldspathique sodique type andésine-oligoclase plus important que les clastes bréchiques qui eux, ont un composant feldspathique plutôt potassique type orthoclase. Un magma relativement moins évolué pourrait donc être à l'origine des roches ignées felsiques du cratère. La profondeur de cristallisation pourrait également influencer la composition du liquide magmatique : un magma plus profond favoriserait la formation de feldspaths à fort composant sodique (les teneurs en Si, Al et Na sont plus élevées que celles d'un magma cristallisant à faible profondeur, et les concentrations en Ca et K sont plus faibles), et pourrait être la source des roches felsiques de Gale.

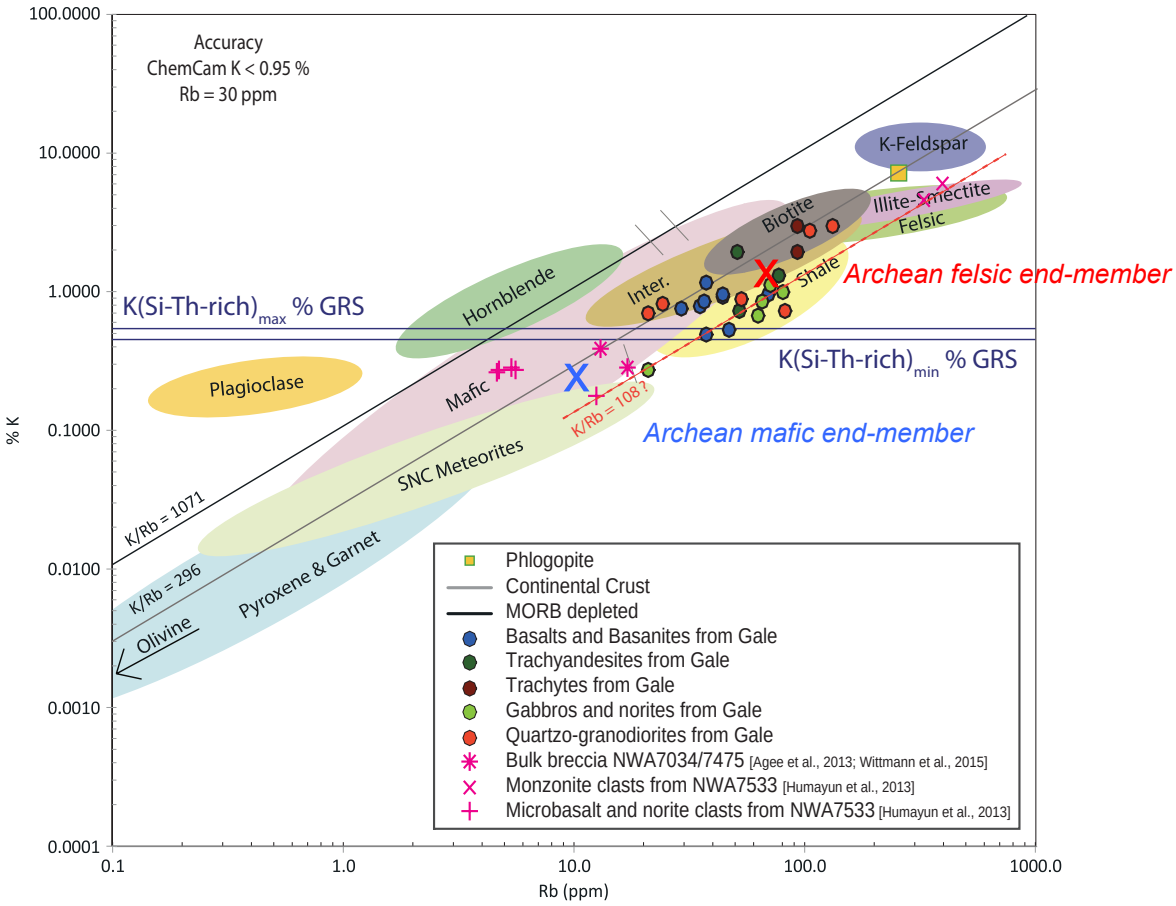


Figure 5-10 Graphe des teneurs en K (%) en fonction de Rb (ppm) des roches ignées de Gale analysées par ChemCam (ronds colorés), et des clastes ignées de la brèche (figurés roses), par rapport à des minéraux et roches terrestres ainsi qu'aux SNC. La droite noire représente le rapport K/Rb des MORB (1071) et la grise présente le rapport de la croûte continentale terrestre (296) (McDonough et al., 1992). La droite rose en pointillés indique le rapport K/Rb des clastes noritiques et monzonitiques

et des gabbros, trachy-andésites, et de quelques basaltes et granodiorites de Gale (~108). Les droites horizontales bleu marine montrent la variation en K des zones GRS présentées dans la section 5.1-3 riches en Si, K et Th et pauvres en Fe. La croix rouge indique le composant felsique de l'Archéen terrestre incluant les gneiss riches en sodium appelés Tonalite-Trondhjémite-Granodiorite (TTG), et la croix bleue montre le composant mafique archéen représenté majoritairement par des basaltes mafiques à ultramafiques (Taylor & McLennan, 2008).

Le graphe de la Figure 5-10, présente les teneurs en K et Rb des roches ignées de Gale et des clastes mafiques et felsiques de la brèche NWA 7533. Le rapport K/Rb est géologiquement important puisqu'il donne des informations sur les conditions magmatiques et sur les processus de fractionnement (Shaw, 1968) : plus les matériaux ignés sont évolués, plus ce rapport diminue. Le K/Rb de la croûte continentale terrestre et des MORB appauvris sont estimés respectivement à 296 et 1071 (McDonough et al., 1992) : ces rapports bien distincts mettent en évidence deux réservoirs magmatiques différents.

Légèrement inférieur à celui de la croûte continentale terrestre, le rapport K/Rb des clastes noritiques et monzonitiques encadre celui des gabbros, des trachy-andésites, et de quelques basaltes du cratère (Figure 5-10). Ce rapport similaire indiquerait-il une potentielle parenté magmatique ? À rapport fixe, les variations en K et Rb pourrait simplement s'expliquer par des degrés de différentiation distincts : les monzonites pourraient provenir d'un liquide magmatique plus évolué que les roches ignées de la série alcaline de Gale, elles même plus évoluées que le claste noritique. Par contre, les trachytes et la majorité des basaltes du cratère de Gale ont un rapport K/Rb supérieur, qui est similaire à celui de la croûte terrestre continentale (Figure 5-10) : cela indique une source magmatique appauvrie en Rb et peu évoluée par rapport à celle à l'origine des autres roches ignées du cratère. Concernant les clastes microbasaltiques, ils ont le rapport K/Rb le plus élevé, il est intermédiaire entre celui de la croûte terrestre continentale et océanique (~800) (Figure 5-10) : leur liquide magmatique source est donc le moins différencié.

Le rapport K/Rb est trois fois plus élevé dans les trachytes et basaltes que dans les gabbros, trachy-andésites et clastes noritiques et monzonitiques : un scénario possible serait que ces deux groupes de matériaux aient une source magmatique différente. De plus, le K/Rb des clastes basaltiques de la brèche est jusqu'à huit fois plus élevé que celui des autres clastes : une troisième source ignée pourrait donc en être à l'origine. Ceci va dans le sens de la récente étude de Filiberto, (2017) qui a montré que les clastes bréchiques de norite et de basalte ont des sources mantelliques distinctes.

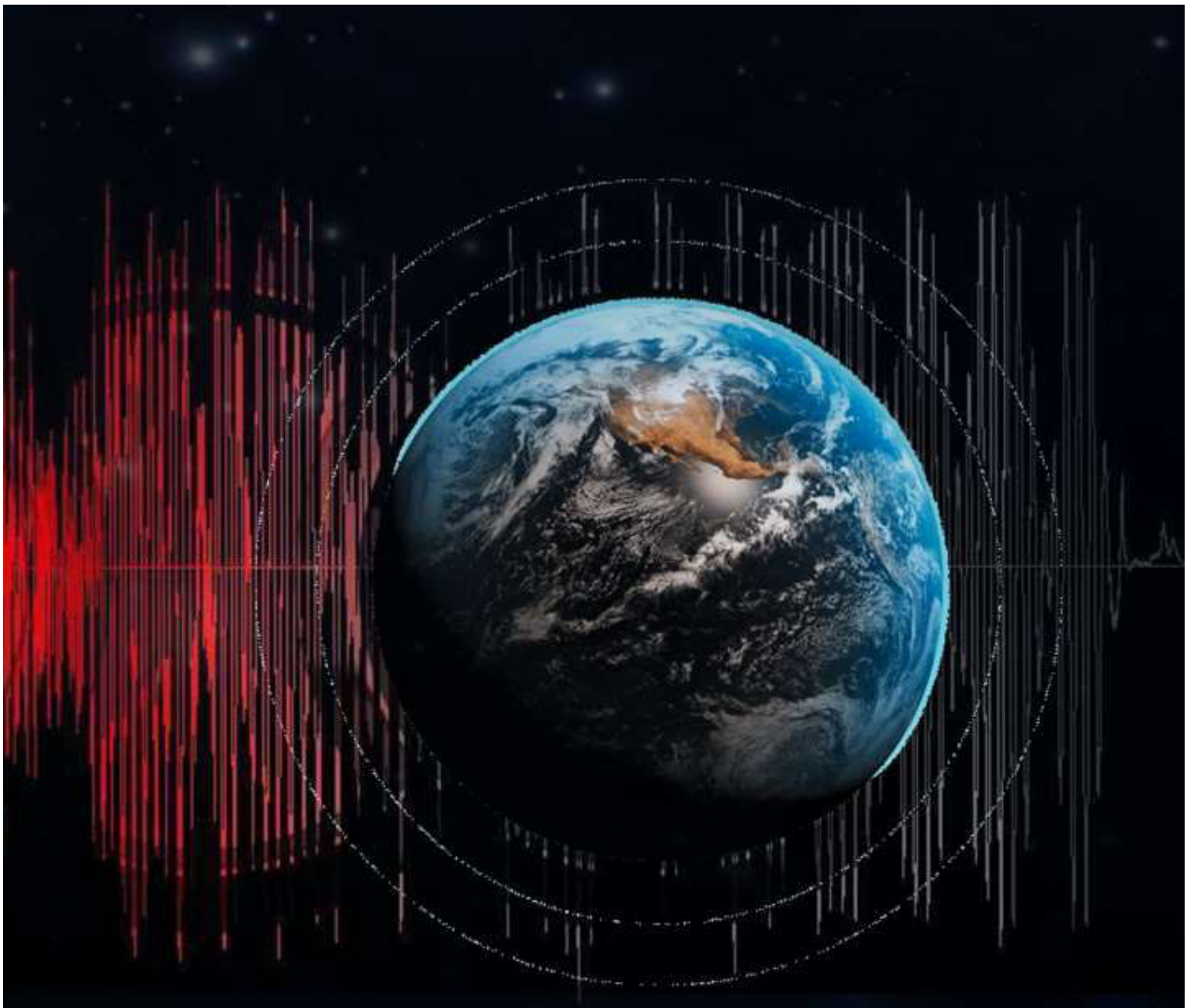
En conclusion, l'étude comparative des clastes de la brèche noachienne et des roches analysées à Gale montre que les feldspaths alcalins sont présents en plus ou moins grande quantité et que les plagioclases sont relativement pauvres en calcium (composant anorthitique < 50%). Il est donc peu probable que la composante felsique de croûte primitive noachienne martienne soit de type anorthositique : cette croûte primitive serait plus proche de la croûte primitive terrestre que celle de la lune. Il ne serait alors peut-être pas nécessaire d'invoquer un océan magmatique comme mécanisme de formation des premières croûtes martiennes.

Suite à l'analyse de la brèche et de la grande variété de roches ignées analysées à Gale, il s'avère que le magmatisme primitif de Mars est finalement beaucoup plus complexe que ce que l'on supposait auparavant. Si le métasomatisme à la source du manteau primitif est un

scénario envisageable (Filiberto, 2017), ces observations fournissent des arguments pouvant signaler l'existence de plusieurs réservoirs primitifs avec différentes sources magmatiques possibles plus ou moins enrichies en éléments incompatibles et volatiles, du type réservoir continental terrestre et mélange des réservoirs terrestres continental et océanique.

Les données présentées dans ce chapitre sont encore préliminaires. La découverte de nouvelles roches felsiques alcalines noachiennes à Gale ainsi que de nouvelles météorites martiennes noachiennes pourrait offrir des conditions initiales pour de futurs travaux expérimentaux et de modélisation nécessaires pour la compréhension du magmatisme primitif martien.

" Ce qui est admirab
champ des éto
c'est que l'Hom
Anatol



e, ce n'est pas que le
es soit si vaste,
ne l'ait mesuré."
France

© K. P. Mouats

Chapitre 6 Trois années de contributions scientifiques et techniques au sein de l'équipe ChemCam

Si la planète Mars est physiquement éloignée de la Terre, l'effort journalier de l'ensemble de l'équipe MSL la rend accessible à l'ensemble de la communauté scientifique via des analyses réceptionnées sur Terre presque tous les jours. ChemCam est l'un des instruments les plus sollicités du rover *Curiosity* : il effectue des analyses journalières à la surface de Mars. Ses mesures peu coûteuses en terme d'énergie, rapides et à distance l'ont rendu incontournable dans l'avancement de la mission. Tout ceci a été rendu possible grâce à une équipe pluridisciplinaire qui s'occupe de prévoir, programmer et réceptionner les données ChemCam lors des 'opérations'. L'amélioration des capacités de l'instrument est l'une des préoccupations essentielles de l'équipe : par exemple, convertir des données spectrales LIBS en compositions chimiques est un des challenges majeurs auquel a du faire face l'équipe depuis le début de la mission. Ce chapitre donne un aperçu de ma contribution personnelle lors des opérations MSL et lors du travail ardu qu'a été la quantification LIBS en éléments majeurs.

6-1 La récupération des données depuis le cratère de Gale

Beaucoup de scientifiques qui travaillent en domaines terrestres, ont l'habitude de partir sur le terrain même si plusieurs journées de voyage les séparent de leur zone d'étude - cela fait partie des côtés agréables du métier de géologue et de chercheur en général. Cependant, Mars n'est pas la porte à côté… 227.9 millions de kilomètres la sépare de nous, et malheureusement, aucun moyen de transport ne nous permet actuellement d'y aller. Afin de remédier à ce problème, *Curiosity* a eu la chance de se poser sans dommage à la surface de Mars il y a maintenant cinq ans. Son rôle est de jouer la chimiste, la physicienne, la biologiste, la géologue de terrain (en effet, *Curiosity* est une fille). Pour se faire, dix instruments à son bord lui assurent la photographie de merveilleux terrains martiens, ainsi que les analyses et mesures chimiques, climatiques et minéralogiques de matériaux et atmosphère martiens. Bien qu'elle possède une tête, un œil, un cou, un corps, un bras et 6 roues, elle ne fonctionne pas toute seule ! Tous les jours, des équipes internationales d'ingénieurs et de scientifiques au sol assurent son bon fonctionnement et permettent à chacun des instruments de travailler sans dommage.

6-1.1 Les échanges entre Curiosity et l'équipe MSL

De l'imagerie aux analyses spectrométriques et spectroscopiques, tout est programmé du jour au lendemain depuis la Terre par relai satellitaire (Figure 6-1) : l'envoi de commandes d'acquisition et de séquences de travail à *Curiosity* depuis la Terre est appelé *'uplink'*, et la réception des données acquises par le rover est appelé *'downlink'*.

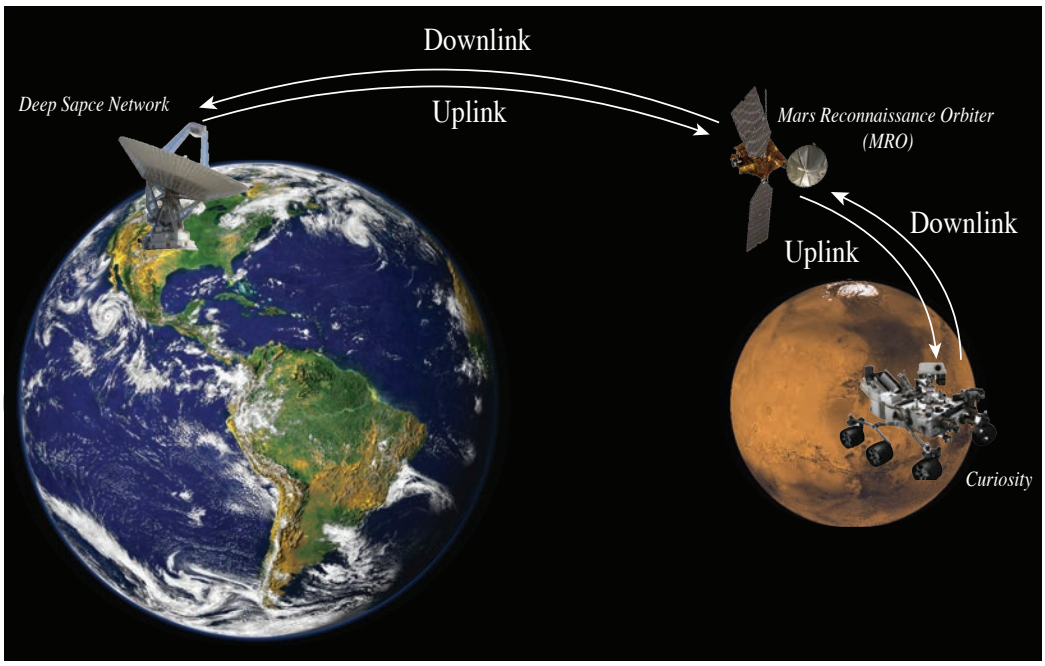


Figure 6-1 Schéma présentant le relai satellitaire entre la Terre et Mars pour la mission MSL

Les *'uplink'* et *'downlink'* sont dépendants du passage de satellites (tels que MRO, *Mars Express* ou *Mars Odyssey*) à proximité du rover : des périodes comme les oppositions solaires ou des cycles courts ne permettant un recouvrement satellitaire permettent à *Curiosity* de prendre quelques *'soliday'* (*'holidays'* sur Mars).

Chaque instrument a une équipe derrière lui pour planifier les activités des sols suivants, réceptionner et traiter les données effectuées le(s) sol(s) précédent(s), et ce en seulement 8h à 9h de temps. Durant ce laps de temps très court, chaque équipe localisée principalement aux quatre coins des Etats-Unis, mais aussi ailleurs dans le monde comme en France, doit prévoir l'ensemble des activités et analyses à effectuer : un emploi du temps rigoureux a donc été établi (Figure 6-2).

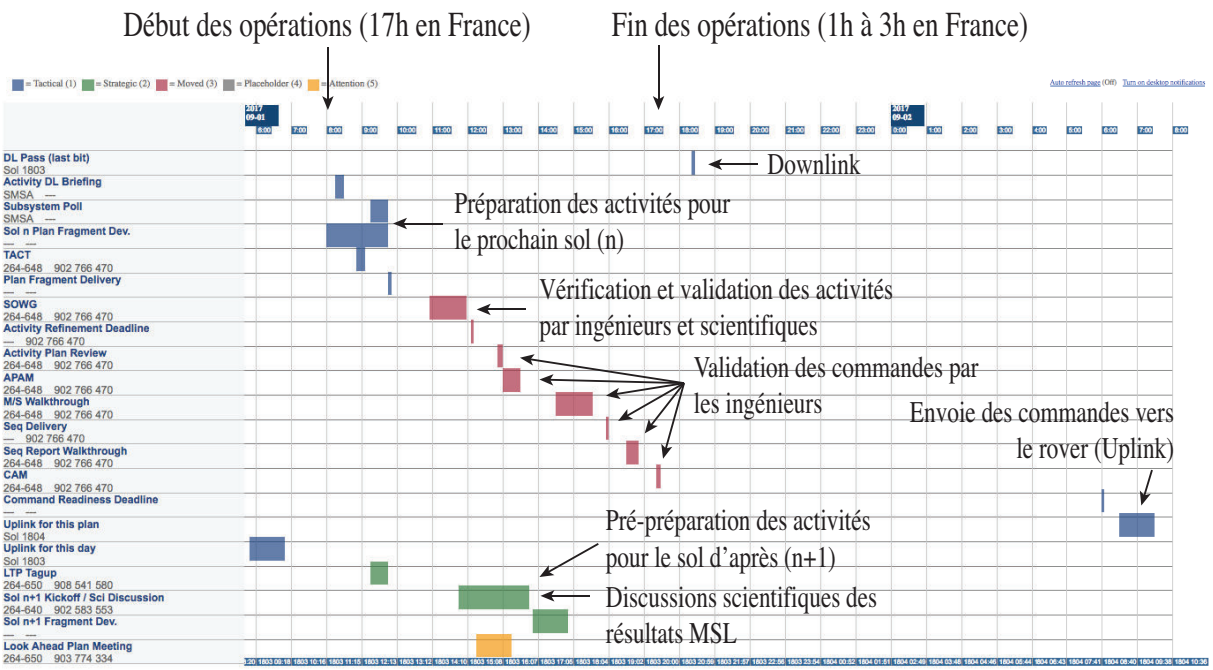


Figure 6-2 Exemple d'un emploi du temps de téléconférences pour la planification des activités

6-1.2 Les opérations de ChemCam

ChemCam est un instrument d'analyse rapide et efficace qui permet de donner un ordre d'idée du type de terrain autour du rover. Ses données sont essentielles et stratégiques car elles confortent l'équipe MSL dans la nécessité ou non d'analyses plus coûteuses en temps et énergie telles que des mesures APXS ou CheMin.

Ses mesures LIBS à l'échelle minéralogique rendent accessible la composition de veines et autres figures millimétriques qu'aucun autre instrument n'est capable d'analyser. Ainsi, ChemCam est quasiment tous les jours en activité, avec 1 à 5 cible(s) analysée(s) par sol soit en moyenne 300 spectres acquis par sol (Maurice et al., 2016). De plus, sa capacité à imager des régions à très haute résolution jusqu'à l'infini, a ouvert de nouvelles perspectives quant à l'utilisation de la RMI : l'imageur permet non seulement de contextualiser les analyses LIBS, mais aussi d'imager à longue distance des observations orbitales ou des zones géomorphologiquement intéressantes. Par exemple, les images RMI de la région de Vera Rubin Ridge enrichie en hématites et oxydes fer et localisée à près de 50 m du rover, ont révélé des stratifications entre-croisées recoupées par des veines blanchâtres (Figure 6-3).

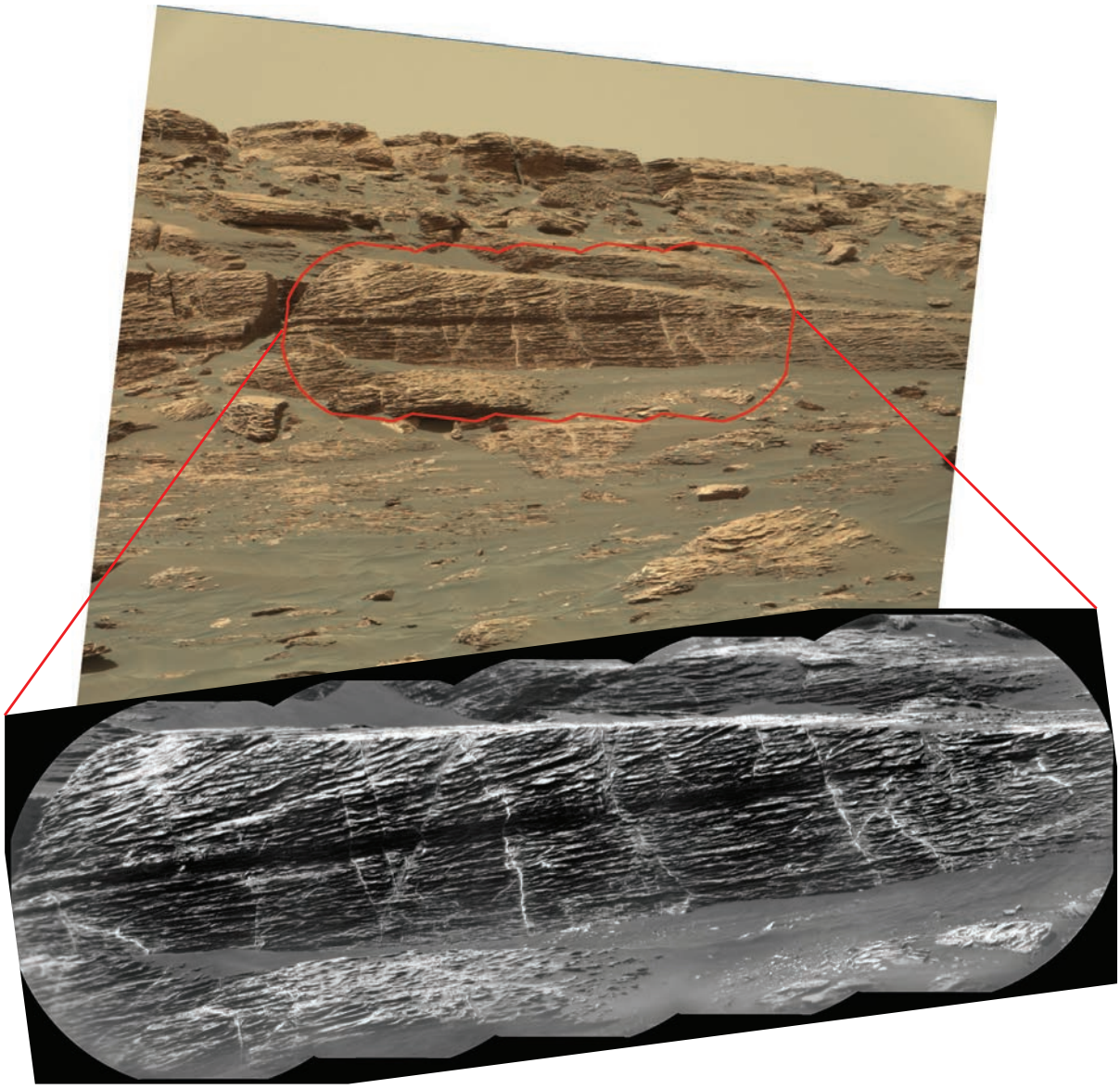


Figure 6-3 Mosaïque MastCam (en haut) de la Vera Rubin Ridge située à 49.1 m du rover (sol 1741) avec en rouge la localisation de la mosaïque RMI (en bas, LD_VRR_sol1741b) mettant clairement en évidence des stratifications entre-croisées et recoupées par des veines blanchâtres. La largeur de la mosaïque correspond à environ 10 m.

Afin de mener à bien la planification des activités et la réception des données, chaque jour, des membres de l'équipe franco-américaine sont chargés des opérations ChemCam : un ingénieur et un scientifique s'occupant de choisir les cibles et de rédiger les lignes de commandes sont appelés respectivement ePUL et sPUL (*'engineer Payload Uplink Lead'* et '*scientific Payload Uplink Lead'*), un ingénieur et un scientifique chargés de la réception et du traitement de données sont respectivement les ePDL et sPDL (*'engineer Payload Downlink Lead'* et '*scientific Download Uplink Lead'*), et le responsable ChemCam qui supervise le tout s'appelle le PEL ('*Payload Element Lead'*). C'est à travers le rôle de sPDL que j'ai participé aux opérations MSL.

Le rôle du sPDL

La réception et le traitement des données reçues du/des sol(s) précédent(s) sont cruciales puisqu'elles peuvent influencer la planification des activités du ou des sol(s) suivant(s) : par exemple, la découverte de roches anormalement riches en silice à *Stimson* (SiO_2 ~ 90%) a incité l'équipe MSL à analyser davantage de terrains aux alentours à l'aide d'autres instruments tels qu'APXS ou encore CheMin (DRX). Un traitement rapide des données est donc crucial : les informations essentielles concernant les cibles analysées doivent être transmises au PEL avant le SOWG (*'Scientific Operation Working Group'*), soit 3h après le début des opérations (Figure 6-2). Chaque cible ChemCam traitée par le sPDL est présentée sous forme de rapport PDF qui est partagé et résumé à l'ensemble de l'équipe sur le site sécurisé http://mslreports.jpl.nasa.gov/. Le but de ces rapports est de garder une trace des cibles ChemCam et de faciliter l'étude plus approfondie de zones d'intérêt : de par les connaissances et l'expertise de chaque sPDL, ces analyses permettent de mettre en avant les informations géologiques préliminaires pour chacune des cibles.

Les rapports sPDL

Chaque jour ou un jour sur deux, le sPDL télécharge l'ensemble des données non traitées par le précédent sPDL, incluant des spectres LIBS CCS (section 2-2) de cibles martiennes et/ou de CCCTs, des spectres passifs, des images RMI montrant la localisation des analyses LIBS et des images RMI longue distance. Plusieurs cibles peuvent être reçues, surtout après un week-end riche en analyses. À l'aide de logiciels mis au point par l'équipe ChemCam durant ces 5 dernières années, ces données sont traitées et présentées pour chaque cible dans les rapports sPDL.

À titre d'exemple, voici le contenu d'un rapport sPDL réalisé sur une roche de *Murray* appelée Eastern_Point_Harbor. Son analyse planifiée au sol 1718, avait été motivée par l'identification sur les images *NavCam* d'intrigantes tâches sombres non-identifiées à sa surface : à quoi ces tâches sont-elles dues ? Ce matériau a donc été analysé par 5 points LIBS et imagée par deux RMI. Le sPDL doit donc rédiger un rapport qui présente les données suivantes :

- la localisation de la cible, et les mosaïques RMI produites par le logiciel développé par Rapin (2016) (image RMI combinée à l'image MastCam correspondante dans la Figure 6-4)
- les 5 spectres LIBS non normalisés et normalisés pour chaque spectromètre
- les boxplots de la concentration en éléments traces contenues dans la cible étudiée en fonction de la distribution en traces observée depuis le début de la traverse (Li, Rb, Sr, Ba, Mn et Cr)
- un zoom sur la gamme spectrale LIBS englobant les raies d'émission des éléments traces et mineurs anormalement bas ou haut (Li, Rb, Sr, Ba, Mn, Cr, H, CaF, Zn, P voire Cu) : par exemple, ici, les zones sombres sont enrichies en Mn et P par rapport aux zones plus claires de la roche (spectres bleus dans la Figure 6-4)
- une table présentant les concentrations en éléments majeurs des points LIBS : ici, les zones sombres sont par exemple enrichies en FeO par rapport aux zones plus claires (barres jaunes sur l'image de la Figure 6-4)
- des graphes tels que Na_2O versus K_2O qui replacent la composition des points LIBS analysés à la moyenne de zones géologiques clés du cratère comme *Murray* et *Pahrump Hills*.

- une conclusion préliminaire qui reprend les principaux résultats et répond aux questionnements du choix de l'analyse de cette cible : ici, les zones sombres sont enrichies en FeO, Mn et P mais les profils LIBS en profondeur ne montrent pas de corrélation entre l'intensité du signal de Fe et de Mn, suggérant l'absence d'association entre ces deux éléments.

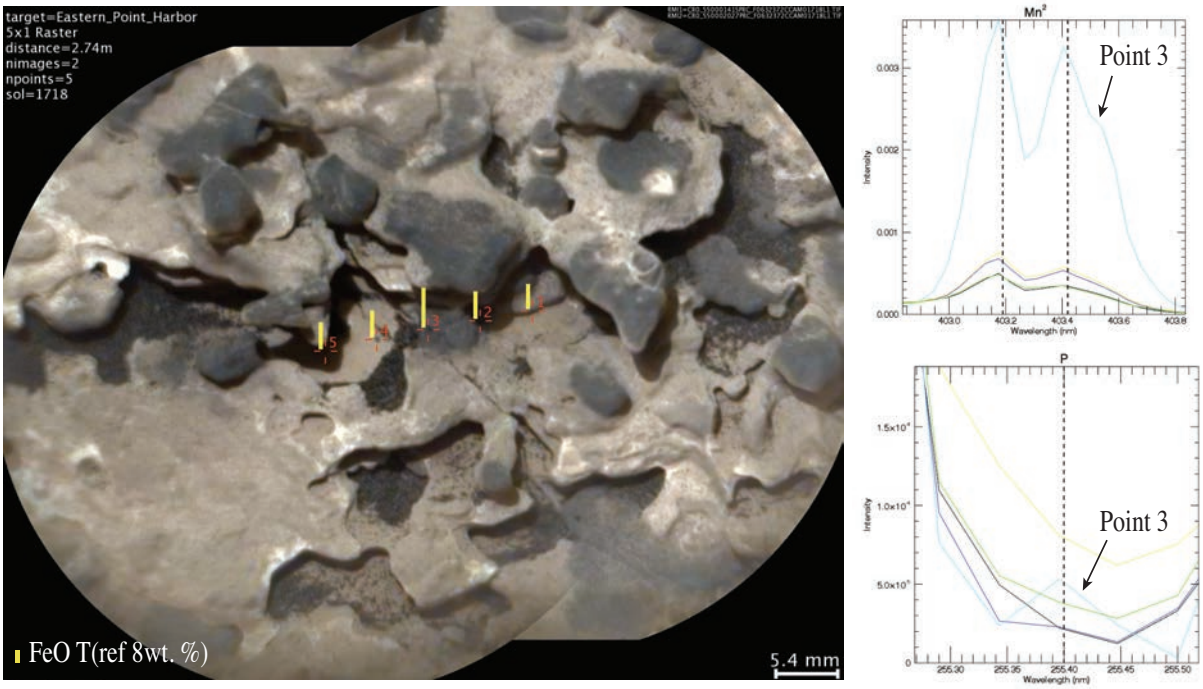


Figure 6-4 À gauche, image RMI combinée à l'image Mastcam de la cible ChemCam Eastern_Point_Harbor (sol 1718) avec la composition en FeO sous forme de barres jaunes. Le point 3 contient 25.9 wt. % de FeO, soit 8 wt. % de plus que les autres points LIBS. À droite, les cinq spectres LIBS zoomés au niveau des pics de Mn I/I à 403.2 nm et 403.45 nm, et de P I à 255.4 nm sont représentés. Le spectre bleu correspond au point 3.

Grâce à l'ensemble de ces informations, les membres de l'équipe ChemCam et de MSL jugent la nécessité ou non d'effectuer de plus amples analyses. Dans l'exemple cité ci-dessus, la découverte de 'tâches sombres' enrichies en P, Mn et FeO voire MgO a incité l'étude approfondie de ces éléments particuliers.

L'ensemble de ces compositions chimiques qui sont systématiquement rapportées dans les rapports sPDL et dans les articles ChemCam ont été rendues accessibles grâce à un travail long et difficile de quantification. Les concentrations en majeurs en particulier sont primordiales pour la compréhension géologique des terrains analysés. Un effort particulier a ainsi été mené par l'équipe ChemCam afin d'obtenir les compositions les plus précises et les plus fiables possibles.

6-2 Quantification des éléments majeurs par l'instrument ChemCam

Au début de la mission, les compositions en éléments majeurs des cibles ChemCam étaient quantifiées par une méthode multivariée appelée méthode des moindres carrés 2 (en anglais '*Partial Least Square 2',* PLS2). Ce modèle était basé sur une base de données de 66

échantillons naturels analysés en pression martienne par une réplique de l'instrument ChemCam avant le vol (P_{CO2} ~ 9 mbar). Cette méthode n'utilisait qu'un seul modèle pour l'ensemble des éléments majeurs : beaucoup d'estimations se sont avérées peu satisfaisantes (Clegg et al., 2009; R.C. Wiens et al., 2013b). Un nouveau modèle appelé PLS1 traitant les éléments séparément, a ensuite été établi. Cependant, seules les teneurs de matériaux proches de la moyenne crustale martienne étaient valables, les échantillons à compositions particulières telles que des veines de sulfates, des feldspaths et des oxydes de fer, étaient mal contraints : la diversité compositionnelle des standards de la base de données n'était pas suffisamment grande. Une optimisation de cette calibration était donc nécessaire.

Depuis le début de la mission, un groupe de l'équipe ChemCam (comprenant les personnes les plus impliquées dans le traitement des données LIBS) se réunit tous les jeudi en téléconférence. Ce groupe s'est plus particulièrement intéressé au développement d'une nouvelle méthode de quantification des majeurs. Quatre modèles ont ainsi été proposés :

- la PLS1 utilisée sur la nouvelle base de donnée présentée dans la section 2-3 analysée par la réplique de ChemCam du LANL en pression martienne (P_{CO2} ~ 9 mbar), et développée par Sam Clegg et Ryan Anderson (LANL, NM, USA): cette méthode multivariée traite chaque élément par trois sous-modèles couvrant des gammes de compositions faibles, moyennes et élevées (R. B. Anderson et al., 2017).
- l'analyse en composantes indépendantes (en anglais *'Independent Component Analysis'*, ICA) également utilisée sur la nouvelle base de données et proposée par Olivier Forni (IRAP, Toulouse, France). Cette méthode multivariée considérant l'intégralité du spectre LIBS, confronte les scores ICA de chaque standard de laboratoire avec leur concentration de référence (Olivier Forni et al., 2013) : plus le score d'un composant spécifique à un élément est élevé, plus la teneur en cet élément est forte (e.g., le basalte contient de plus faibles teneurs en Si et K que la trachyte, impliquant un score de ces éléments plus bas chez le basalte (0.15 versus 0.35)).
- la méthode univariée (seules certaines raies des éléments sont prises en compte) utilisée sur la nouvelle base de données de laboratoire analysée par la réplique ChemCam du LANL en condition martienne (section 2-1.2) et développée par Agnès Cousin (IRAP, Toulouse, France).
- la méthode univariée utilisée sur les cibles de calibration à bord du rover analysées *in situ*. J'ai moi-même proposé cette méthode à partir d'une mise à jour des modèles de Fabre et al. (2014).

Afin de quantifier les compositions chimiques des matériaux analysés par la LIBS le long de la traverse du rover, le(s) modèle(s) estimant les compositions les plus rationnelles et précises a/ont été choisi(s). Pour vérifier la validité des prédictions, les compositions des CCCT (cibles de calibration embarquées) ont été comparées aux estimations de chacun des modèles. De plus, les estimations des analyses LIBS de ChemCam au niveau de minéraux et phases pures (feldspaths alcalins, plagioclases, sulfates de calcium et oxydes de fer et titane) ont été confrontées pour chaque modèle à leurs gammes de composition minéralogique de référence. Finalement, les prédictions issues de chaque modèle de calibration ont été comparées avec les mesures de l'instrument APXS effectuées sur des roches à texture homogène que ChemCam avait également analysées en plusieurs points.

La section suivante se focalise majoritairement sur l'approche univariée utilisée sur les cibles de calibration à bord du rover que j'ai développée.

6-2.1 Utilisation de la méthode univariée appliquée aux cibles de calibration embarquées

Chaque cible de calibration embarquée sur le rover est régulièrement analysée par l'instrument ChemCam (environ une fois toutes les deux-trois semaines). De la même manière que les matériaux de Gale, elles sont déjà soumises aux conditions martiennes difficiles comme les radiations solaires et cosmiques arrivant à la surface de Mars, la fine couche atmosphèrique et l'omniprésente de la poussière. Les CCCT forment donc une petite base de donnée *in situ* idéale pour la calibration des éléments majeurs. Leurs points faibles restent leur petit nombre (seulement huit CCCT sont utilisables – le graphite et la plaque de titane sont des cibles à composition trop extrême pour être considérées), et leur gamme de composition qui n'est pas suffisamment large par rapport à celle des matériaux rencontrés dans le cratère de Gale (Table 6-1 et en annexe Table A4).

Table 6-1 Composition chimique des éléments majeurs (en wt. %) et traces (en ppm) dans les cibles de calibration ChemCam (CCCT) [a,b].

	Macusanite		Picrite		Norite		Shergottite		NaU-2 LowS		NaU-2 MidS		NaU-2 HighS		KGa	
	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ET	AVG	ET	AVG	ET	AVG	ET
SiO_2	73.29	0.90	43.59	0.90	45.64	1.20	48.41	1.40	42.7	6.5	40.7	8.1	34.9	10.9	32.4	7.4
TiO_2	0.03	9.20	0.44	1.00	0.75	4.00	0.45	1.00	0.78	n.d.	0.57	n.d.	0.38	n.d.	1.47	n.d
Al_2O_3	16.35	0.80	12.39	1.30	14.66	0.90	10.83	1.20	7.8	4.6	6.1	4.4	4.1	4.2	21.8	7.9
FeO	0.51	9.30	19.94	2.20	15.37	2.40	17.65	0.70	17.1	6.8	16.5	6.5	15.5	6.5	2.1	3.5
MgO	0.02	33.6	10.9	5.2	9.43	1.30	6.62	1.10	3.8	5.5	1.8	2.9	1.1	2.1	1.5	4.6
CaO	0.21	5.20	9.02	2.30	12.57	1.40	14.15	1.20	7.5	3.1	10.5	4.3	14.2	6.4	9.1	3.5
Na_2O	4.17	0.10	3.06	3.40	1.51	4.90	1.61	0.60	1.7	0.9	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6
K_2O	3.86	1.70	0.09	6.00	0.04	48.2	0.1	6.30	0.40	n.d.	0.29	n.d.	0.16	n.d.	0.27	n.d
Li	3528	6	7.2	29.2	44	15	7.5	25.4	7433	n.d.	7433	n.d.	7433	n.d.	7433	n.d
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-	9	n.d.	6	n.d.	4	n.d.	6	n.d
Sr	1.3	19.9	1481	3.4	284	7.3	654	6.2	236	n.d.	185	n.d.	144	n.d.	152	n.d
Ba	1.3	27.7	1283	3.6	355	8	1158	6.2	162	n.d.	107	n.d.	56	n.d.	140	n.d
Cu	2.4	15.6	-	-	6	3	43	3.5	30	n.d.	20	n.d.	10	n.d.	30	n.d

'AVG' représente la moyenne des mesures, 'ETr' l'écart-type relatif en % et 'ET' l'écart-type en % pour les éléments majeurs et ppm pour les traces. *'n.d.'* indique les écart-types non déterminés du fait du manque de points d'analyse (D. Vaniman et al., 2012b, 2012a). Les compositions en majeurs ont été fournies par analyse en microsonde électronique, et celles en traces par spectroscopie et/ou fluorescence. [a,b] Les teneurs en majeurs et traces des céramiques sont issues de Vaniman et al. (2012a, 2012b), et celles des verres (picrite, norite et shergottite) et de la macusanite proviennent de Fabre et al. (2011).

Malgré ce nombre limité, Fabre et al. (2014) ont proposé après un an de mission, des modèles univariés obtenus sur les CCCT embarquées sur le rover. Analysées par la LIBS de ChemCam en un ou plusieurs points (jusqu'à 9) avec 30 tirs laser par point, les auteurs ont utilisé les données entre les sols 71 et 384 : 6 à 28 points LIBS ont été considérés pour chacune des CCCT. Depuis, les mesures régulières ont permis l'acquisition d'un plus grand nombre de spectres LIBS pour chacune des cibles embarquées, améliorant ainsi la statistique : au sol 638, ces calibrations méritaient une mise à jour (16 à 53 points LIBS peuvent être maintenant pris en compte pour chacune des CCCT).

Rappelons que le modèle univarié est une relation mathématique existant entre la concentration élémentaire d'échantillons de référence et l'intensité ou l'aire sous le(s) pic(s) d'émission caractéristique(s) de l'élément étudié. Cela suppose donc un plasma à l'équilibre thermodynamique local, une ablation stoechiométrique et l'absence d'absorption (section 2-3) : le choix des raies d'émission les plus stables est donc essentiel. Les sous-sections suivantes détaillent les différentes étapes jusqu'à l'obtention des modèles de calibration.

6-2.1.1 Sélection des raies d'émission LIBS

À partir des analyses LIBS effectuées sur les CCCT embarquées, Fabre et al. (2014) ont fait un travail de sélection de raies selon plusieurs critères :

- Choix des raies d'émission les moins interférées à suffisamment bonne résolution (largeur à mi-hauteur assez élevée afin d'observer le pic selon les résolutions spectrales de ChemCam : > 0.049 nm/pixel dans l'UV, > 0.042 nm/pixel dans le VIS et > 0.21 nm/pixel dans le VNIR).
- Sélection des raies d'émission à intensité représentative de la composition de l'échantillon analysé.

Fabre et al. (2014) ont donc fait le choix d'éviter les raies d'émission facilement saturées et absorbées, et de sélectionner celles dont l'intensité varie peu entre plusieurs tirs LIBS en un même point et entre plusieurs points LIBS dans une même CCCT. À titre d'exemple, bien que l'intensité de Mg I à 285 nm et de Ca I à 396 nm varient peu d'un point LIBS à l'autre, celles-ci sont facilement auto-absorbées : ces raies d'émission ne sont donc pas choisies pour la calibration.

De plus, les raies à peu ou faible dépendance à la distance sont préférées puisque la LIBS de ChemCam analyse des matériaux à distance variable : par exemple, Fe I à 260 nm est sélectionnée puisqu'elle n'est pas absorbée et son intensité ne varie pas avec la distance. Cependant, dans certains cas, du fait de l'absence d'autres pics LIBS faiblement interférés et non absorbés, certaines raies d'émission choisies peuvent être légèrement dépendante de la distance comme c'est le cas pour Na I à 589 nm et K I à 766 nm (Melikechi et al., 2014).

Dans cette étude, pour la majorité des éléments, nous avons testé des modèles basés sur différentes raies d'émission. La plupart d'entre elles correspondent à celles utilisées dans les modèles de calibration finaux de Fabre et al. (2014) (Table 6-2). Cependant, pour la silice et l'aluminium, les raie Si II à 634 nm et Al I à 309 nm ont également été testées : elles sont faiblement absorbées et leur intensité est représentative de la composition de l'échantillon (Fabre et al., 2014). De plus, afin de diminuer la dépendance à la distance de Na I à 589 nm et

K I à 766 nm, les raies Na I à 819 nm et K I à 770 nm à intensité représentative de l'échantillon, ont aussi été étudiées.

Table 6-2 Table résumant les raies d'émission testées pour la calibration des éléments majeurs [1].

Eléments	Degré d'Ionisation	Raies d'émission possibles (nm)
Si	I	288.24
	II	634.89
Ti	II	335.04
Al	I	307.55
	I	308.94
	I	309.36
Fe	I	260.00
	I	404.69
	I	438.47
Mg	II	448.25
Ca	II	318.02
	II	422.12
	I	612.39
Na	I	589.16
	I	819.7
K	I	766.7
	I	770.11

[1] Ces raies ont été sélectionnées dans Fabre et al. (2014).
Les raies soulignées sont celles utilisées dans les modèles de calibration finaux de Fabre et al. (2014).

Les cibles de calibration embarquées sont régulièrement analysées à différentes énergie laser (de ~6.5 mJ à ~14 mJ). Or, l'intensité de la majorité des raies d'émission sont dépendantes de ce paramètre : par exemple, les intensités de Na I à 589 nm et K I à 766 nm diminuent avec l'augmentation de l'énergie laser du fait de phénomènes d'absorption plus importants (Fabre et al., 2014). Comme la plupart des matériaux de Gale sont analysées avec une énergie laser d'environ 14 mJ (Maurice et al., 2016), nous avons choisi de calibrer les éléments majeurs en utilisant des spectres de CCCT obtenus à une énergie de ~14mJ.

6-2.1.2 Calibration univariée des éléments majeurs

Les spectres LIBS des CCCT embarquées sont traités comme décrit dans la section 2-2 : retrait du bruit de fond, du bruit blanc, du continuum, ajustement en longueur d'onde et correction de la réponse instrumentale. Pour chacune des cibles de calibration entre les sols 71 et 638, les 30 spectres LIBS obtenus sur un même point sont moyennés. À partir de ces données, la calibration univariée peut être effectuée.

La routine de la méthode univariée programmée sur Matlab, est la même que celle présentée dans la section 2-3.2. Pour rappel, les intensités des raies d'émission sélectionnées sont normalisées à la gamme spectrale correspondante, et les pics résultants sont modélisés par une fonction mathématique qui est ici Lorentz (*'Peak Fitting'*). Pour chacun des échantillons de référence, les aires sous les pics sont déduites et moyennées. Un écart type est également calculé. Ces aires moyennées sont confrontées aux concentrations de référence, résultant en une courbe de calibration qui fitte au mieux les valeurs.

Pour chaque élément, la précision du modèle est évaluée par l'erreur quadratique moyenne (en anglais *'Root Mean Square Error'*, RMSE) entre les valeurs estimées et les valeurs de références de chaque calibration. Plus la RMSE est faible, plus le modèle est précis. Ce paramètre se calcule par la racine carrée de la somme des différences d_i entre les concentrations estimées et les concentrations de référence, divisée par le nombre d'échantillons n utilisés dans le modèle :

$$RMSE = \left[\sum_{i=1}^{n}(d_i^2)/n\right]^{1/2}$$

Pour la plupart des éléments majeurs, plusieurs raies d'émission ont été testées, résultant en plusieurs courbes de calibration possibles. De plus, certaines CCCT anormalement éloignées de la courbe de calibration notamment à cause de l'hétérogénéité du/des standard(s) et/ou d'effets matriciels physico-chimiques, peuvent être retirées : pour chaque majeur, une vingtaine de tests ont été réalisés. Les modèles les plus précis qui prédisent des concentrations cohérentes avec les compositions connues de minéraux analysés sur Mars, ont été choisis : ils sont présentés dans la Table 6-3. Les paragraphes suivants détaillent les colonnes importantes du tableau.

Table 6-3 Table résumant les modèles de calibration finals de chaque élément majeur.

Elém-ents	Raies d'émission (nm)	NORM	Paramètres de "Peak Fitting"			Échantillons Outliers	Fonction de calibration	RMSE (wt. %)
			Fonction	Ligne de Base	Déconvolution			
Si	634.89	VNIR	Lorentz	Linéaire	- Ti I à 633.785 - Si II à 634.886 - Na II à 636.291 - Si II à 637.31	Aucun	Puissance	0.84
Ti	335.04	UV			- Ti II à 335.035 - Ti II à 335.300 - Ti I à 335.560	Aucun	Logarithme	0.02
Al	309.36	UV			- Al I à 309.361 - Al I à 309.374	- Macusanite - NAu-2-high S	Puissance	0.58
Fe	404.69	VIS			Fe I à 404.696	- NAu-2-high S - NAu-2-mid S - NAu-2-low S	Logarithme	2.87
Mg	448.25	VIS			- Fe I à 447.727 - Mg II à 448.258 - Ti I à 449.031	Aucun	Polynomiale de degré 2	0.22

Ca	422.12	VIS	Ca II à 422.126	KGa-2-mid S	Polynomiale de degré 2	0.65
Na	589.16 819.7	VNIR	- Na I à 589.158 - Na I à 589.756 - Si II à 819.561 - Na I à 819.708	Macusanite	Puissance	0.49
K	766.7 770.11	VNIR	K I à 766.701 K I à 770.108	Macusanite	Polynomiale de degré 2	0.03

Choix des raies d'émission

Si les concentrations en Ti, Fe, Mg et Ca sont estimées à partir d'un modèle univarié basé sur les mêmes raies d'émission que celles utilisées pour les calibrations de Fabre et al. (2014), les teneurs en Si et Al sont calculées à partir de raies d'émission différentes. Dans l'article de Fabre et al. (2014), les raies Si II à 634 nm et Al I à 309 nm étaient considérées stables, mais à l'inverse de notre étude, les modèles correspondants n'étaient pas aussi précis que ceux basées sur Si I à 288 nm et Al I à 308 nm (Fabre et al., 2014). Ici, les RMSE sont deux fois plus faibles que ceux basées sur les raies d'émissions de Fabre et al. (2014) : $RMSE_{\text{Si I à 288 nm}}$ = 1.56 % contre $RMSE_{\text{Si II à 634 nm}}$ = 0.84 % et $RMSE_{\text{Al I à 308 nm}}$ = 1.17 % contre $RMSE_{\text{Al I à 309 nm}}$ = 0.58 %. Nous avons donc choisi de considérer les raies Si II à 634 nm et Al I à 309 nm dans nos modèles univariés.

De plus, les calibrations du sodium et potassium sont ici basées sur l'addition des aires issues de deux raies d'émission : Na I à 589 nm et Na I à 819 nm, et K I à 766 nm et K I à 770 nm. En effet, afin de minimiser la dépendance à la distance de Na I à 589 nm et K I à 766 nm (Fabre et al., 2014), nous avons choisi de renforcer leur signal avec une deuxième raie d'émission également considérée stable d'après Fabre et al. (2014).

'Peak fitting'

Pour chacune des raies d'émission choisies, la gamme spectrale correspondante est normalisée à l'intensité totale du spectromètre correspondant. Par exemple, la gamme autour de Ti II à 335 nm est normalisée à l'UV : chaque intensité est divisée par la somme des intensités de l'UV. La Table 6-3 résume les normalisations utilisées pour chaque élément.

Une fonction Lorentz a ensuite modélisé chacun des pics sélectionnés. Certaines raies étaient cependant interférées par d'autres éléments chimiques : une déconvolution de chaque raie a donc rendu accessible l'aire spécifique à l'élément étudié, sans contamination majeure. La Table 6-3 présente les déconvolutions réalisées pour chacun des *'peak fitting'*. La Figure 6-5 présente un exemple de *'Peak fitting'* au niveau de la raie d'émission de Si II à 634 nm.

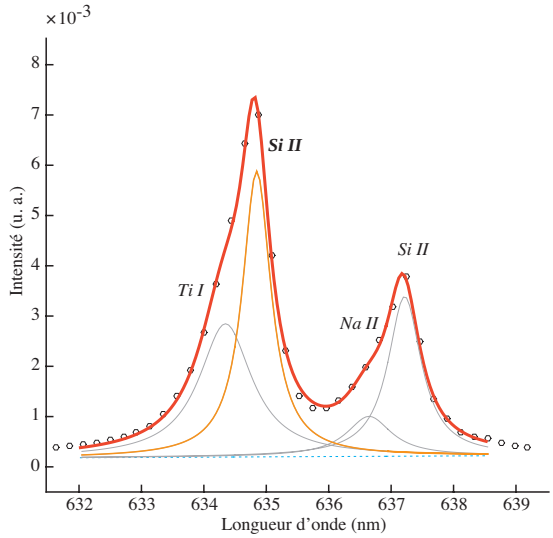


Figure 6-5 Fit de la raie d'émission Si II à 634 nm du spectre LIBS de la cible de calibration macusanite contenant 73.3 wt. % de SiO_2. Les ronds noirs représentent le spectre LIBS analysé par ChemCam. Les courbes orange correspondent au fit du pic Si II à 634 nm, et les grises sont les déconvolutions des pics des autres éléments. Les courbes rouges montrent la somme des déconvolutions. Les droites bleues claires en pointillées représentent la ligne de base de chacun des fits.

Base de données utilisée

Au total, huit CCCT sont disponibles pour la calibration des majeurs : la plaque de titane et le graphite ne sont pas considérés dans cette étude. Cependant, excepté dans les modèles de Si, Ti et Mg, toutes les cibles de calibration n'ont pas pu être utilisées. En effet, la macusanite et les céramiques (NAu-2-low S, NAu-2-med S, NAu-2-high S, KGa-2-mid S) sont hétérogènes à l'échelle du faisceau LIBS entrainant des concentrations en majeurs variables : pour la plupart des éléments, l'écart-type relatif excède les 5% (Fabre et al., 2011b; D. Vaniman et al., 2012a). En conséquence, si ces standards sont mal estimés, ils sont retirés du modèle. Par exemple, dans la Figure 6-6, les aires sous le pic Al I à 309 nm de la macusanite et de la céramique NAu-2-high S sont largement surestimées : des phases riches en aluminium telles que les virgilites dans la macusanite et les kaolinites dans la céramique ont sûrement été analysées par la LIBS (Fabre et al., 2011b; D. Vaniman et al., 2012a). Ces deux cibles ont donc été retirées du modèle de l'aluminium. Pour chaque élément majeur, la Table 6-3 indique les CCCT soustraites des calibrations.

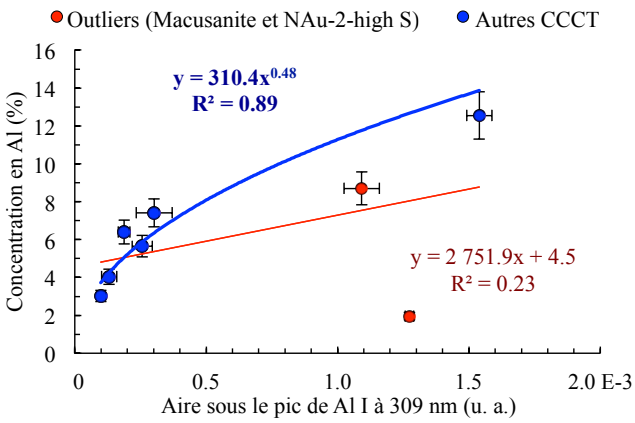


Figure 6-6 Modèles de calibration de l'aluminium avec en ronds rouge la macusanite et la céramique NAu-2-high S dont les aires sont largement sur-estimées par rapport à la tendance générale (courbe bleue) des autres CCCT (ronds bleus). La courbe rouge illustre la courbe de calibration de l'ensemble des huit CCCT incluant la macusanite et la céramique. Les barres d'erreur selon l'axe x et y indiquent

respectivement l'écart-type des aires calculées par *'peak fitting'* et l'écart-type des concentrations mesurées par fluorescence et spectrométrie.

Dans certains cas, les CCCT à elles seules ne couvrent pas la totalité de la gamme de composition mesurée dans le cratère de Gale. C'est le cas pour le potassium : dans les CCCT, K_2O < 0.40 wt. %, alors que des matériaux bien plus potassiques tels que des feldspaths alcalins à K_2O pouvant atteindre 10 wt. %, ont été analysés par ChemCam. L'apport de standards supplémentaires dans le modèle était donc nécessaire. Or, certaines roches homogènes à l'échelle de la LIBS ont été analysées à la fois par ChemCam et APXS : les moins poussiéreuses et celles présentant des spectres d'émission homogènes d'un point LIBS à l'autre, ont ainsi été ajoutées au modèle (images RMI des cibles dans la Figure 6-7). Le choix de ces cibles a été validé par les deux équipes ChemCam et APXS (elles sont appelées '*cross-calibration target'*).

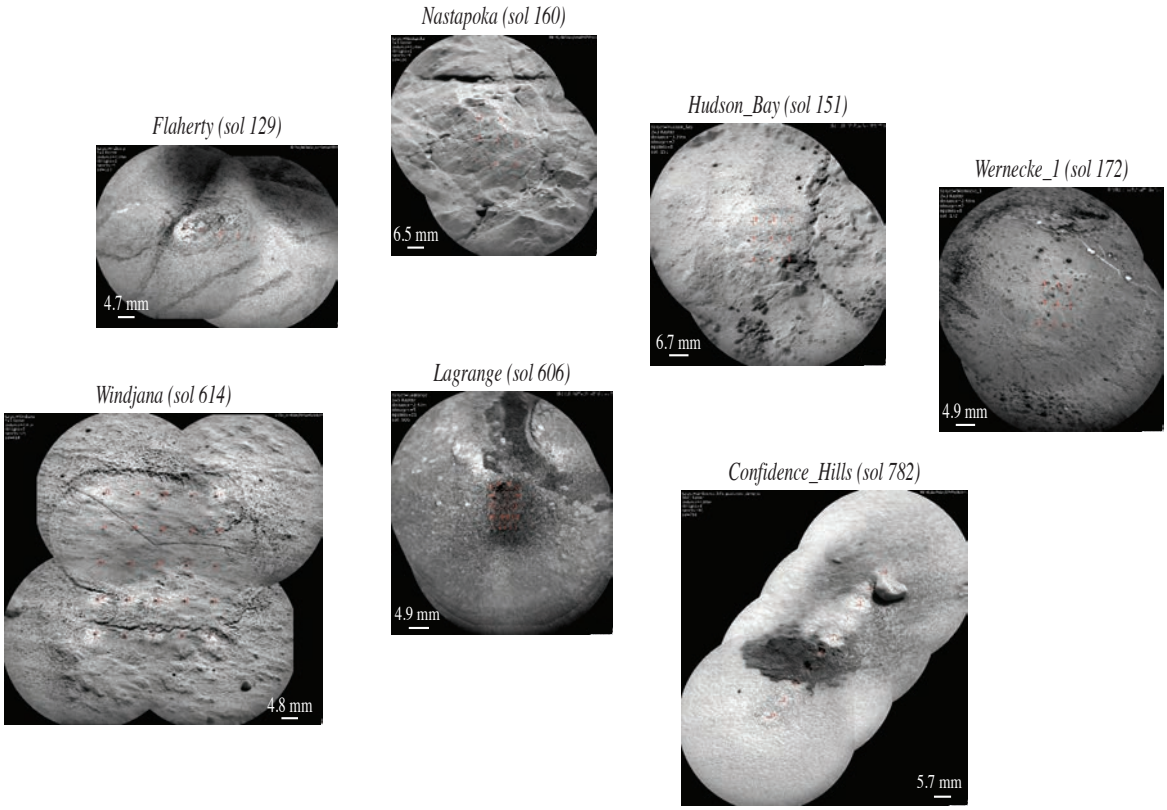


Figure 6-7 Images RMI des cibles communes à ChemCam et APXS sélectionnées pour la calibration du potassium.

Ainsi, en plus des CCCT, les concentrations en K mesurées par APXS ont été confrontées aux aires sous les pics de K I/I à 766 nm et 770 nm obtenues par *'peak fitting'* des spectres LIBS (Figure 6-8). Bien que les 10 wt. % de K_2O ne soient pas atteints, les concentrations vont maintenant jusqu'à 3.01 wt. % dans la cible Windjana (sol 612). Comme le montre la Figure 6-8, ne pas inclure les mesures APXS dans le modèle aurait pour conséquence une surestimation des fortes concentrations en K.

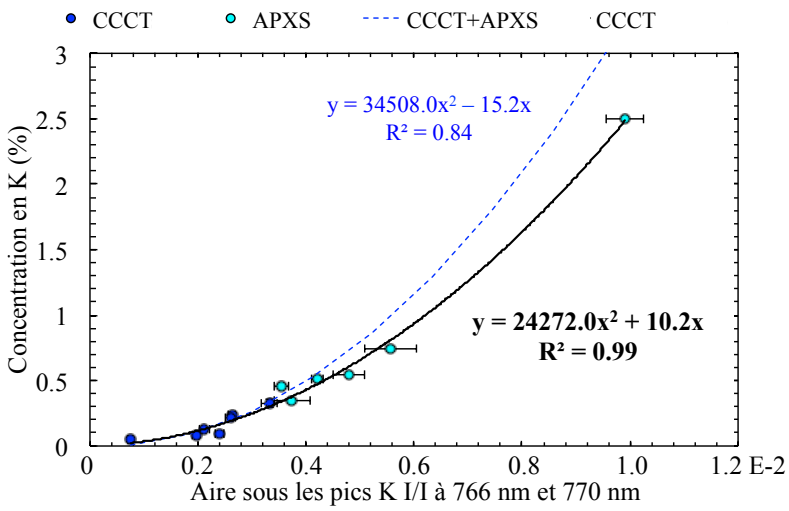


Figure 6-8 Courbes de calibration du potassium. La courbe noire présente le modèle univarié basé sur les cibles de calibration ChemCam (ronds bleus) et sur les roches sélectionnées communes à APXS et ChemCam (ronds de couleur cyan). La courbe bleue en pointillée représente le modèle n'utilisant que les cibles de calibration ChemCam. Les barres d'erreur selon l'axe x et y indiquent respectivement l'écart-type des aires calculées par *'peak fitting'* et l'écart-type des concentrations mesurées par fluorescence et spectrométrie pour les ronds bleus et par APXS pour les ronds cyan.

Courbes de calibration

Les Figure 6-9 présentent les courbes de calibration finales. Tous les modèles utilisent les cibles de calibration ChemCam et le modèle de calibration du potassium inclut également les roches présentées précédemment communes à ChemCam et APXS. Le détail est résumé dans la Table 6-3.

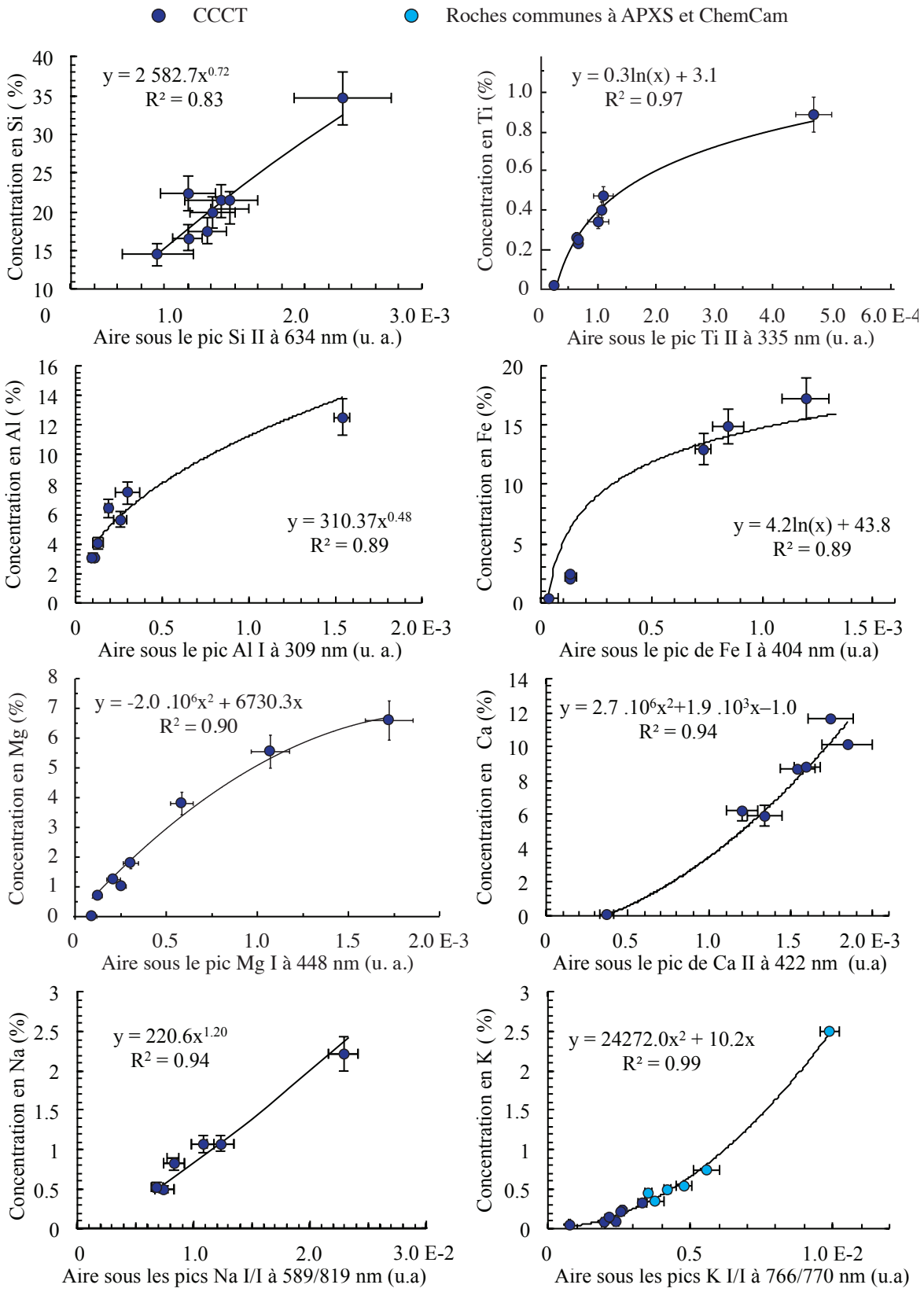


Figure 6-9 Courbes de calibration des éléments majeurs. Les CCCT (ronds bleus foncés) sont utilisés dans tous les modèles et les roches communes à APXS et ChemCam (ronds bleus clairs) sont inclues au modèle de calibration du potassium (bas à droite). Les barres d'erreur selon l'axe x et y indiquent respectivement l'écart-type des aires calculées par *'peak fitting'* et l'écart-type des concentrations mesurées par fluorescence et spectrométrie pour les ronds bleus et par APXS pour les ronds cyan. Les

concentrations élémentaires sont indiquées en pourcentage en poids, et les aires sous les pics sont données en unité arbitraire (u. a.).

La composition en majeurs des cibles de calibration embarquées est relativement bien estimée par chacune des calibrations dans la limite de la précision des modèles (colonne RMSE dans la Table 6-3). Un bémol sur le modèle du fer peut être cité : la concentration en fer de la céramique KGa-mid-S est prédite trois fois plus élevée que la teneur de référence (respectivement Fe = 6.3 wt. % versus Fe = 2.2 wt. %). Ce biais peut être lié à l'hétérogénéité de cet échantillon. Ce modèle est donc à considérer avec attention.

Ces calibrations ainsi développées permettent de quantifier les éléments majeurs contenus dans l'ensemble des matériaux analysés par l'instrument ChemCam : à partir des spectres LIBS traités (CCS), la même routine de fit est utilisée, et les équations des courbes de calibration sont appliquées aux aires calculées.

6-2.2 Validation des modèles de calibration

La LIBS de ChemCam a analysé des minéraux à gammes de composition connues tels que des feldspaths alcalins, plagioclases, sulfates de calcium et oxydes de fer et titane (Deer et al., 2013). Afin de vérifier la cohérence des prédictions univariées, une confrontation de leurs concentrations de référence et de nos estimations a été effectuée. De plus, pour des roches communes à APXS et ChemCam qui sont homogènes à l'échelle de la LIBS, les estimations en majeurs ont été confrontées aux mesures APXS. Cette section va présenter ces résultats. Les modèles multivariés PLS1 et ICA vont être également brièvement décrits et des confrontations similaires seront détaillées.

6-2.2.1 Vérification des estimations des modèles univariés basés sur les CCCT

Confrontation des estimations avec les gammes de composition minéralogiques

La LIBS est capable d'analyser des phases minéralogiques lorsque la taille du minéral est supérieure au diamètre du laser. Depuis le début de la mission, des veines de sulfates de calcium, des feldspaths et des oxydes de fer et titane ont été analysées par ChemCam (Agnes Cousin et al., 2017a; Fabre et al., 2014; M. Nachon et al., 2014, 2017b): les cibles les moins contaminées par la roche hôte ont été sélectionnées et leur composition en majeur a été estimée par les modèles univariés présentés précédemment. Connaissant la gamme de composition de chacun de ces minéraux (Deer et al., 2013), il est possible de vérifier la cohérence de nos prédictions sur ces points LIBS. La Table 6-4 présente les concentrations de référence. Concernant les oxydes analysés, les spectres LIBS présentent de fortes raies d'émission de fer et titane suggérant au premier abord l'analyse d'oxyde de fer et/ou titane. Cependant, ces minéraux ne sont pas visibles d'après les images RMI : les analyses ont probablement été légèrement contaminées par la composition des matériaux silicatés aux alentours. Malgré tout, nous les considérons afin de vérifier exclusivement les estimations en fer et titane.

Table 6-4 Gamme de composition des minéraux découverts par ChemCam [1].

	SiO_2		TiO_2		Al_2O_3		FeO		MgO		CaO		Na_2O		K_2O	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Sulfate de Calcium	0	10	0	0	0	0	0	0	0	3	32	42	0	0.05	0	0.05
Plagioclase (Andesine-Oligoclase)	55	65	0	0	20	27	0	3	0	3	7	10	6	8	0.5	5
K-felspath	60	68	0	0	15	22	0	2	0	3	0	2	1.6	10	0.5	6
Oxyde de fer	0	10	0	2	0	0	18	100	0	0	0	0	0.5	1.5	0.05	0.1
Oxyde de titane	0	0	5	70	0	0	25	50	0	0	0	0	0.6	1.3	0.05	0.4

[1] Ces concentrations sont issues de Deer et al. (2013).

Les Figure 6-10 présentent nos prédictions confrontées aux gammes de composition de référence dans les minéraux sélectionnés.

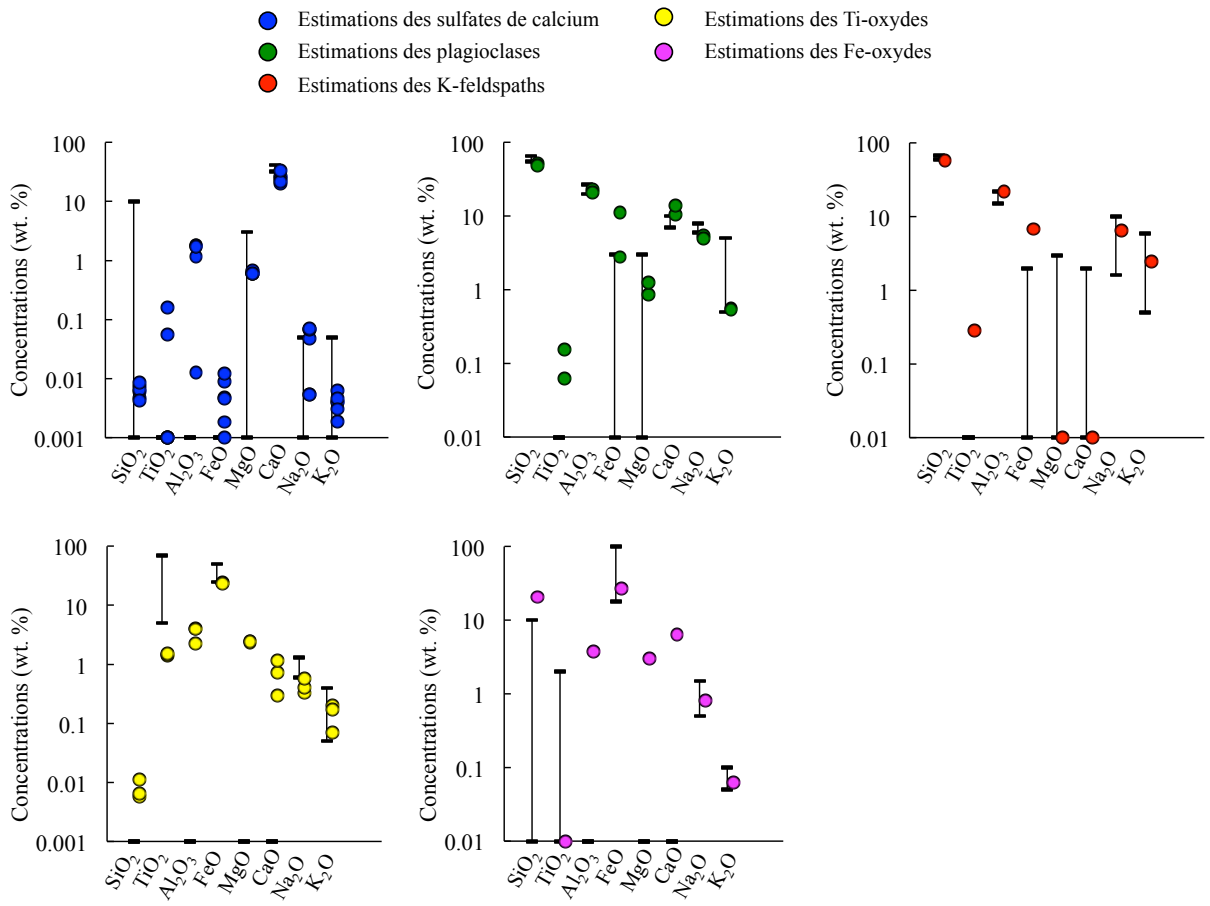


Figure 6-10 Comparaison des estimations univariées de la concentration en majeurs (en wt. %) et des gammes de composition des minéraux de référence sélectionnés (en wt. %). Chaque figure, correspond à un minéral de référence. Les barres représentent les gammes de compositions de référence de chacun des minéraux présentés et reportés dans la Table 6-4.

Concernant les prédictions dans les sulfates de calcium et les feldspaths, les Figure 6-10 montrent que seules les estimations de MgO et K_2O sont comparables aux gammes de

composition de référence. Les teneurs en Na_2O sont sous-estimées dans un des plagioclases, et les concentrations en CaO sont largement sous-estimées dans les sulfates de calcium. Les teneurs en Al_2O_3 sont quant à elles cohérentes avec les compositions de référence dans les feldspaths mais sont légèrement surestimées dans les minéraux contenant peu d'aluminium. Les abondances en SiO_2 sont systématiquement sous-estimées dans les feldspaths, et celles en TiO_2 et FeO sont toujours supérieures aux gammes de référence. Ainsi, les concentrations extrêmes de la silice et du calcium sont sous-estimées, et les teneurs en fer et titane avoisinant 0 wt. % sont surestimées. Ce biais s'explique par l'absence de cibles de calibration à composition extrême (SiO_2 majoritairement < 48.4 wt. % et CaO < 14.2 wt. %, FeO > 0.5 wt. % et TiO_2 majoritairement > 0.4 wt. %).

Dans les oxydes de fer et titane, si on se focalise sur les abondances en FeO et TiO_2, les concentrations en FeO sont bien estimées dans la limite de la précision du modèle ($RMSE_{FeO}$ = 3.69 wt. %), alors que les teneurs en TiO_2 cohérentes dans les oxydes de fer sont largement sous estimées dans les oxydes de titane (prédictions de TiO_2 à 1.5 wt. % contre 5 à 70 wt. % dans les oxydes). Ces mauvaises prédictions sont à nouveau probablement liées à l'absence de cibles de calibration aussi riches en titane ($TiO_{2\,(CCCT)}$ < 1.5 wt. %, Table 6-1).

Ainsi, si les estimations des concentrations en MgO et K_2O sont cohérentes, les prédictions des autres majeurs semblent être fragiles malgré des modèles de calibration précis : le fer est systématiquement surestimé sauf dans les minéraux de fer, et la silice et le calcium sont sous-estimées dans les minéraux felsiques et les sulfates de calcium respectivement. Plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de ces problèmes tels que la variabilité de la distance des cibles ChemCam par rapport au télescope (les CCCT sont systématiquement analysées à 1.6 m du télescope), et la variabilité des matrices physiques et chimiques d'une cible à l'autre (les CCCT sont sous forme de verres silicatés et céramiques à surface plane). Il est bien connu que la LIBS est particulièrement sensible à ce dernier paramètre : par exemple, la taille de grains, la conductivité thermique et la rugosité des matériaux analysés influencent fortement l'émission spectrale LIBS (Bulatov et al., 1998; Krasniker et al., 2001). Ainsi, lors de l'analyse de phases minérales, malgré une sélection rigoureuse des raies d'émission les plus stables, les modèles univariés de Si, Ti, Al, Fe, Ca et Na semblent rester sujets aux effets de matrice et autres facteurs physico-chimiques influençant l'émission spectrale.

Confrontation avec les mesures APXS

Après la vérification des prédictions sur des phases minérales, il est important de s'assurer de la cohérence des prédictions de la composition globale des matériaux analysés par ChemCam. Pour se faire, certaines roches analysées par APXS et ChemCam ont été sélectionnées selon plusieurs critères :

- cibles relativement homogènes d'après les analyses LIBS de chaque point
- cibles présentant à leur surface peu de poussière qui aurait biaisé les mesures APXS
- cibles communes à ChemCam et APXS qui sont situées relativement proches l'une de l'autre

Les compositions obtenues par APXS sur les roches sélectionnées sont présentées dans la Table 6-5.

Table 6-5 Composition des roches communes à APXS et ChemCam sélectionnées (en wt. %).

Cibles	Sol	SiO_2	ET	TiO_2	ET	Al_2O_3	ET	FeO	ET	MgO	ET	CaO	ET	Na_2O	ET	K_2O	ET
Bathurst	55	43.8	0.6	1.08	0.06	7.9	0.3	21.5	0.3	8.6	0.3	6.4	0.2	2.1	0.2	2.53	0.08
Flaherty	129	41.4	0.4	0.95	0.03	8.2	0.2	21.6	0.3	8.7	0.3	6.6	0.1	2.6	0.1	0.42	0.02
Nastapoka	158	44.6	0.5	0.94	0.03	8.8	0.2	20.4	0.3	8.8	0.3	5.4	0.1	2.6	0.1	0.61	0.02
Bonnet Plume	161	44.6	0.5	0.80	0.05	8.5	0.2	20.0	0.3	8.9	0.3	5.8	0.1	2.4	0.2	0.57	0.04
Hudson Bay	161	44.4	1.0	1.01	0.07	8.4	0.5	20.5	0.5	8.7	0.5	6.0	0.3	2.5	0.3	0.55	0.04
Wernecke	173	47.2	0.4	0.91	0.02	8.9	0.1	20.1	0.2	9.8	0.2	5.4	0.0	3.0	0.1	0.66	0.01
Cumberland	276	44.2	0.3	0.96	0.02	8.7	0.1	21.1	0.1	9.0	0.1	6.1	0.1	2.8	0.1	0.53	0.01
Aillik	322	42.0	0.2	0.77	0.01	8.4	0.1	20.8	0.1	8.9	0.1	6.9	0.0	2.8	0.1	0.44	0.01
Square Top	583	41.1	0.3	0.89	0.02	7.8	0.1	22.9	0.1	9.4	0.1	6.4	0.0	1.8	0.1	2.60	0.03
Lagrange	605	42.3	0.4	1.05	0.03	8.8	0.2	20.4	0.3	8.8	0.3	7.0	0.1	2.7	0.1	0.45	0.02
Windjana	612	40.5	0.4	1.03	0.03	5.6	0.2	24.5	0.3	10.9	0.3	5.0	0.1	1.2	0.1	3.01	0.10
South Park	694	43.4	0.5	0.80	0.03	9.3	0.2	19.9	0.3	8.2	0.2	6.9	0.1	3.3	0.1	0.84	0.04
Confidence Hills	759	50.7	0.8	1.21	0.09	10.0	0.4	19.5	0.3	3.9	0.3	3.9	0.1	2.7	0.3	0.90	0.04

'ET' indique l'écart-type des valeurs.

Les Figure 6-11 présentent les comparaisons entre les estimations univariées moyennées par cible ChemCam, et les mesures APXS correspondantes. Excepté quelques mesures de TiO_2 et Na_2O, nos prédictions sont relativement cohérentes avec les données APXS dans la limite de la précision des modèles. Comme signalé précédemment dans les minéraux pauvres en fer et titane, la surestimation systématique de nos prédictions en FeO et TiO_2 par rapport aux teneurs APXS (1 à 2 wt. % de plus pour FeO et 0.1 à 0.2 wt. % de plus pour TiO_2) indique des modèles de calibration peu fiables. Malgré une RMSEP en FeO inférieure à la précision du modèle ($RMSEP_{FeO,\ ChemCam\text{-}APXS}$ = 1.6 wt. % et $RMSE_{FeO,\ modèle}$ = 3.7 wt. %), ce léger décalage devient dramatique lors de l'analyse de matériaux ou minéraux pauvres en fer comme observé précédemment.

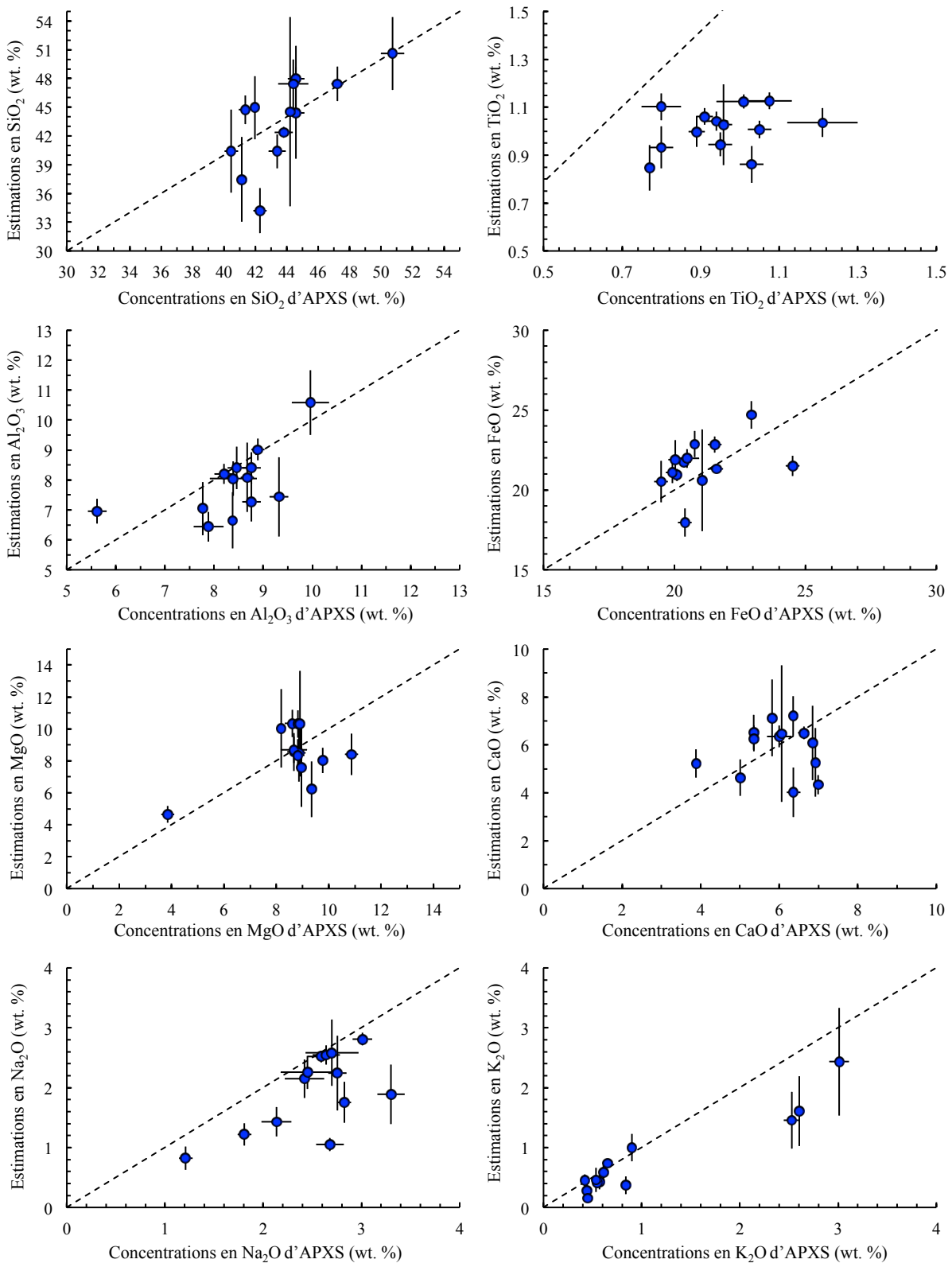


Figure 6-11 Comparaison des estimations univariées de la concentration en majeurs (en wt. %) avec les mesures APXS (en wt. %) sur les roches communes présentées dans la Table 6-5. Les barres d'erreur selon l'axe x et y indiquent respectivement l'écart-type des concentrations données par APXS et l'écart-type de nos estimations univariées.

En conclusion, malgré des mauvaises prédictions en Si, Al, Ca et Na dans les phases minérales étudiées, la composition dans les roches communes à AXPS et ChemCam est cohérente avec les mesures APXS : nos estimations sont valables dans les gammes de concentration comparables à la moyenne de la croûte martienne (Taylor & McLennan, 2008). Les modèles de Mg et K sont par contre eux, irréprochables : quelque soit le matériau considéré, leurs estimations restent fiables.

6-2.2.2 Modèles de calibration multivariés

Les modèles ICA et PLS1 développés sur la nouvelle base de données du LANL par Olivier Forni (IRAP) et Sam Clegg et Ryan Anderson (LANL et USGS Flagstaff) respectivement, sont largement décrits dans l'étude de Clegg et al. (2017).

Pour rappel, la PLS1 et l'ICA sont des méthodes multivariées qui considèrent l'ensemble des spectres LIBS : les effets de matrice sont généralement minimisés par rapport aux modèles univariés. Ces deux modèles sont développés à partir des spectres LIBS de laboratoire traités et corrigés du facteur *Earth-to-Mars* (CCS, section 2-2), qui ont été obtenus par l'analyse de plus de 400 standards de la nouvelle base de données par la réplique de ChemCam en condition martienne (section 2-1.2). Les paragraphes suivants vont décrire brièvement chacun de ces deux modèles, ainsi que les comparaisons entre les estimations obtenues et les compositions de référence des CCCT, des minéraux présentés précédemment, et des mesures APXS.

Nouveau Modèle PLS1

Afin d'améliorer la performance de l'ancien modèle PLS1 utilisé par l'équipe ChemCam, des sous-modèles PLS qui traitent les spectres LIBS selon des gammes de composition ont été développés grâce à l'utilisation d'un plus grand nombre de standards de laboratoire (R. B. Anderson et al., 2017). Par exemple, le sous-modèle 'bas' est utilisé pour des concentrations en SiO_2 < 50 wt. %, l' 'intermédiaire' traite les spectres LIBS de standards à SiO_2 variant entre 30 wt. % et 70 wt. %, et le 'haut' considère les spectres LIBS d'échantillons à SiO_2 > 60 wt. %. Ces sous-modèles permettent de limiter les effets de matrice chimiques liés aux variations de concentration. Tout d'abord, un modèle PLS1 appelé 'Full' traite l'ensemble des spectres LIBS, puis la composition estimée est considérée comme valeur initiale de référence afin d'utiliser le sous-modèle spécifique à la gamme de concentration correspondante (R. B. Anderson et al., 2017; Clegg et al., 2017c). La précision des modèles résultants (RMSE présentée précédemment) a été calculée pour chacun des éléments majeurs (Table 6-6).

Table 6-6 Précision RMSE (en wt. %) des modèles PLS1 et univariés [1].

Oxydes	PLS1	Univarié
SiO_2	4.4	1.8
TiO_2	1.33	0.03
Al_2O_3	3.0	1.1
FeO_T	2.7	3.7
MgO	1.3	0.4
CaO	1.4	0.9
Na_2O	1.1	0.7
K_2O	0.62	0.04

[1] Les RMSE de la PLS1 sont issus de Clegg et al. (2017).

Les modèles PLS1 sont bien moins précis que les calibrations univariés. Ceci est notamment lié au nombre plus important d'échantillons considérés pour les modèles PLS1 : 40 à 50 fois plus de standards ont été utilisés pour les calibrations multivariées.

Ces modèles sont appliqués aux spectres LIBS de ChemCam traités (CCS) : les concentrations en majeurs des matériaux analysés à la surface de Mars sont ainsi estimées. Afin de vérifier la cohérence de ces mesures, une comparaison entre les compositions prédites dans les CCCT embarquées sur le rover et leurs compositions de référence, a été effectuée. La Table 6-7 présente les erreurs de prédiction RMSEP entre ces deux mesures (RMSEP est l'erreur quadratique entre les estimations et les concentrations de référence d'échantillons autres que ceux de la base de données utilisée).

Table 6-7 RMSEP (en wt. %) pour les CCCT embarquées sur le rover[1].

Oxydes	PLS1
SiO_2	5.56
TiO_2	0.41
Al_2O_3	3.28
FeO_T	3.52
MgO	1.41
CaO	3.26
Na_2O	0.85
K_2O	0.91

[1] Les RMSEP de la PLS1 sont issues de Clegg et al. (2017).

Les erreurs de prédiction de SiO_2, FeO et CaO sont supérieures à la précision du modèle : soit les modèles estiment des valeurs peu fiables, soit les CCCT et notamment les céramiques présentent des hétérogénéités de composition qui ont biaisées les mesures LIBS.

En plus des CCCT, une confrontation des estimations avec les gammes de compositions minéralogiques présentées précédemment a également été effectuée (gammes de compositions des minéraux dans la Table 6-4).

D'après les Figure 6-12, les teneurs en SiO_2, TiO_2, MgO et K_2O sont bien estimées dans les sulfates de calcium et les feldspaths dans la limite de la précision des modèles. De plus, dans les oxydes de titane, la concentration en TiO_2 est cohérente avec les compositions de référence. Par contre, les abondances en Al_2O_3 et Na_2O sont largement surestimées respectivement dans les sulfates de calcium et feldspaths alcalins, et dans les feldspaths. Si les concentrations en CaO sont cohérentes avec les données de référence dans les sulfates de calcium et feldspaths alcalins, elles sont sous-estimées dans les plagioclases de type oligoclase et andésine. Le FeO est quant à lui surestimé dans les sulfates de calcium et sous estimé dans les oxydes de titane.

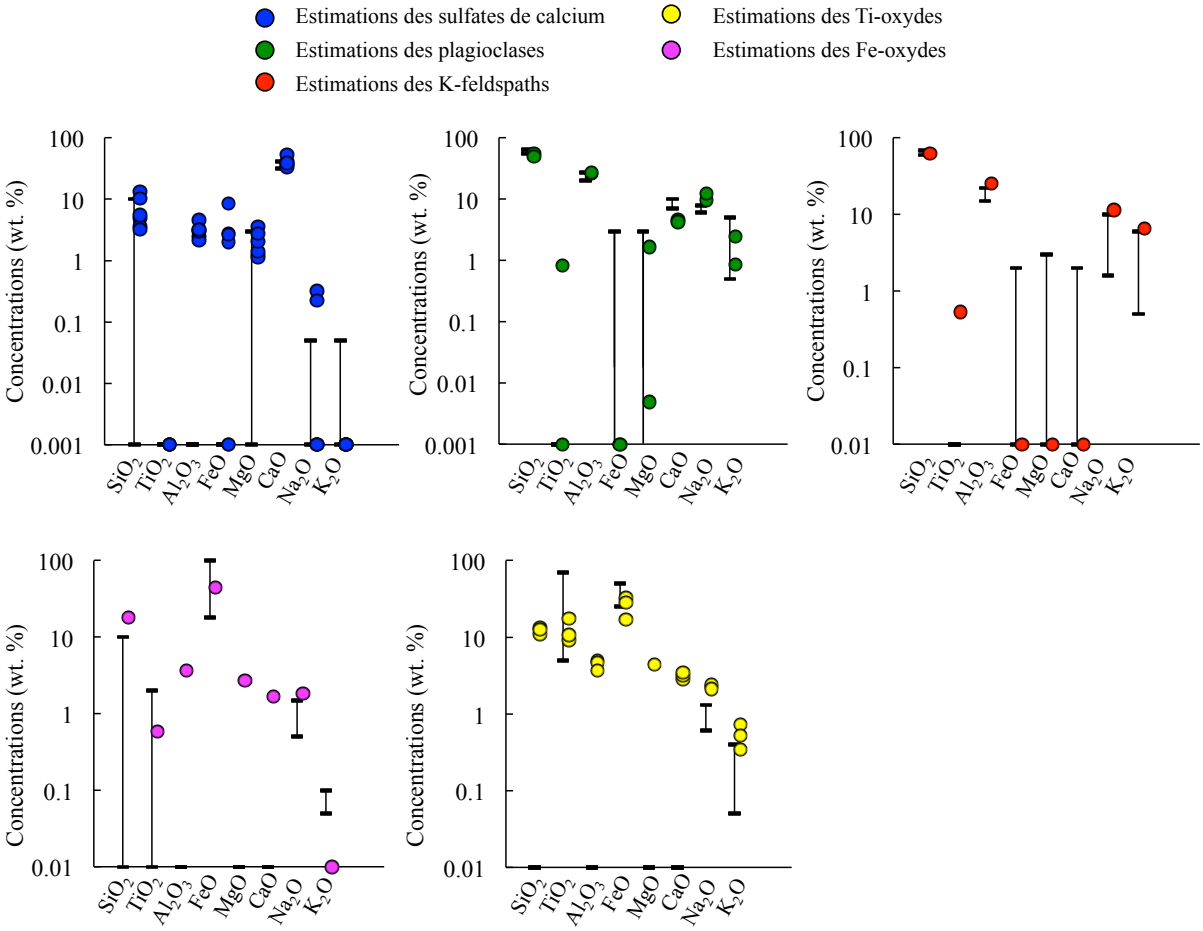


Figure 6-12 Confrontation des estimations PLS1 de la concentration en majeurs (en wt. %) et des gammes de composition des les minéraux de référence sélectionnés (en wt. %). Les barres représentent les gammes de compositions de référence de chacun des minéraux présentés dans la Table 6-4.

Les Figure 6-13 présentent les compositions prédites en fonction des concentrations APXS mesurées dans les roches communes à ChemCam et APXS (Table 6-5). Nous pouvons observer que les estimations en SiO_2, TiO_2, Na_2O et K_2O sont cohérentes avec les mesures APXS. Cependant, quelques teneurs en Al_2O_3 sont supérieures aux données APXS, et des abondances en FeO et CaO sont inférieures : de la même manière que pour les minéraux de référence, les modèles PLS1 semblent surestimer les concentrations en Al_2O_3 et sous-estimer celles en CaO.

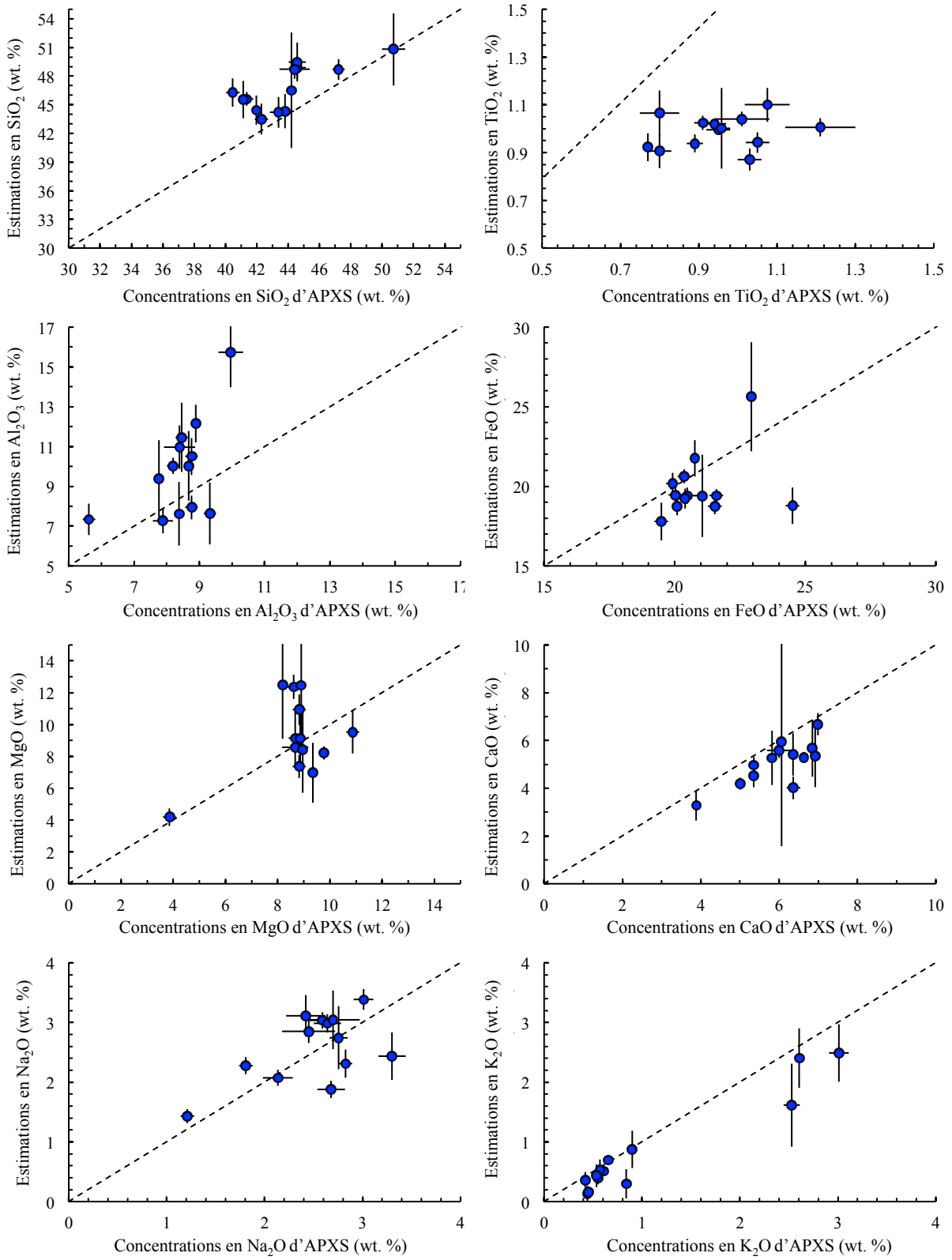


Figure 6-13 Confrontations des estimations PLS1 de la concentration en majeurs (en wt. %) et des mesures APXS (en wt. %) sur des roches communes à ChemCam et APXS présentées dans la Table 6-5. Les barres d'erreur selon l'axe x et y indiquent respectivement l'écart-type des concentrations mesurées par APXS et l'écart-type des estimations PLS1.

Ainsi, les calibrations quantifiant les abondances en Ti, Mg et K prédisent des valeurs cohérentes avec les mesures APXS et avec la composition de référence des CCCT et des minéraux. Par contre, les estimations de Al, Fe et Ca semblent être à considérer avec attention : elles ne sont cohérentes ni avec les mesures APXS, ni avec la composition des CCCT ni avec celle des minéraux.

Modèle ICA

Cette méthode est souvent illustrée par le problème de la soirée cocktail : pendant une soirée mondaine, James Bond a pour mission d'enregistrer à distance la voix de chacune des personnes présentes, sans aucune interférence. Pour cela, il a placé p microphones dans la salle où n personnes (avec $n \leq p$) discutent entre groupes de diverses tailles : chacun des microphones enregistrent la discussion des personnes à proximité. Il a ensuite lancé un modèle ICA qui considère que les discours des personnes à l'instant t sont des signaux aléatoires statistiquement indépendants : les sons émis sont indépendants d'une personne à l'autre. Mission résolue !

Dans le cas de la LIBS, l'ICA a pour but d'estimer les p signaux sources considérés indépendants et stationnaires, à partir de n signaux indépendants mesurés (avec $n \leq p$). D'après Forni et al. (2013), les composants ICA des spectres LIBS révèlent généralement les raies d'émissions caractéristiques d'un élément. Ainsi, traiter les spectres d'émission des standards de la nouvelle base de données par ce modèle permet de confronter les composants ICA aux compositions chimiques de référence : une courbe de calibration peut ainsi être déduite (Clegg et al., 2017c). La précision de ces modèles est indiquée dans la Table 6-8.

Table 6-8 Précision RMSE (en wt. %) des modèles PLS1, ICA et univariés [1].

Oxydes	PLS1	ICA	Univarié
SiO_2	4.4	8.3	1.8
TiO_2	1.33	1.44	0.03
Al_2O_3	3.0	4.8	1.1
FeO_T	2.7	5.2	3.7
MgO	1.3	4.1	0.4
CaO	1.4	3.1	0.9
Na_2O	1.1	2.3	0.7
K_2O	0.62	0.98	0.04

[1] Les RMSE de la PLS1 et de l'ICA sont issus de Clegg et al. (2017).

De la même manière que pour la PLS1, du fait que la base de données utilisée pour les modèles ICA contient 40 à 50 fois plus d'échantillons que celle considérée pour les calibrations univariées, les RMSE de l'ICA sont bien plus élevées que celles de l'univarié. Par contre, quelque soit l'élément majeur considéré, les modèles ICA sont moins précis que les modèles PLS.

Cependant, la confrontation des estimations ICA des CCCT embarquées avec les compositions de référence, révèle que les RMSEP restent dans la précision du modèle (Table

6-9): la composition de l'ensemble des éléments majeurs prédits par la méthode ICA est fiable.

Table 6-9 RMSEP (en wt. %) pour les CCCT embarquées sur le rover[1].

Oxydes	PLS1	ICA
SiO_2	5.56	7.89
TiO_2	0.41	0.29
Al_2O_3	3.28	2.8
FeO_T	3.52	8.07
MgO	1.41	2.27
CaO	3.26	3.6
Na_2O	0.85	0.66
K_2O	0.91	0.2

[1] Les RMSEP de la PLS1 et de l'ICA sont issues de Clegg et al. (2017).

Les Figure 6-14 qui présentent les compositions de référence de minéraux sélectionnés et les prédictions ICA, montrent que les abondances en majeurs dans les sulfates de calcium et feldspaths ainsi que la majorité des concentrations en FeO et TiO_2 dans les oxydes de fer, sont en accord avec les concentrations de référence. Seules les teneurs en FeO et TiO_2 ne correspondent pas aux gammes de composition des oxydes de fer.

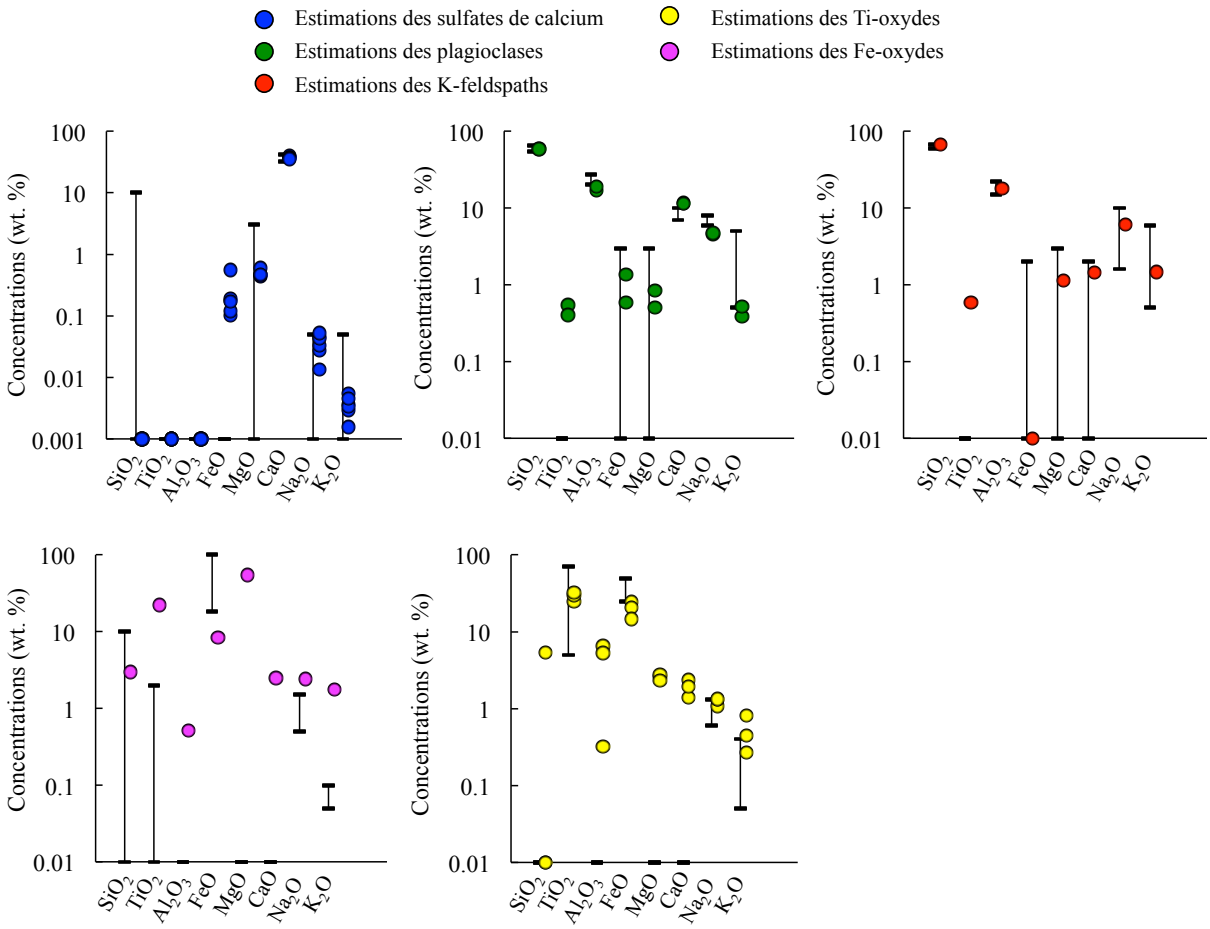


Figure 6-14 Estimations ICA de la concentration en majeurs (en wt. %) et gammes de composition des les minéraux de référence sélectionnés (en wt. %). Les barres représentent les gammes de compositions de référence de chacun des minéraux présentés dans la Table 6-4.

Les Figure 6-15 présentent les mesures APXS et les compositions estimées par les modèles ICA. L'ensemble des prédictions est cohérente avec les concentrations APXS dans la limite de la précision des modèles, excepté pour deux mesures de FeO qui sont largement surestimées (FeO_{ICA} = 31.9 wt. % et 28.1 wt. % contre FeO_{APXS} = 22.9 wt. % et 19.5 wt. % respectivement).

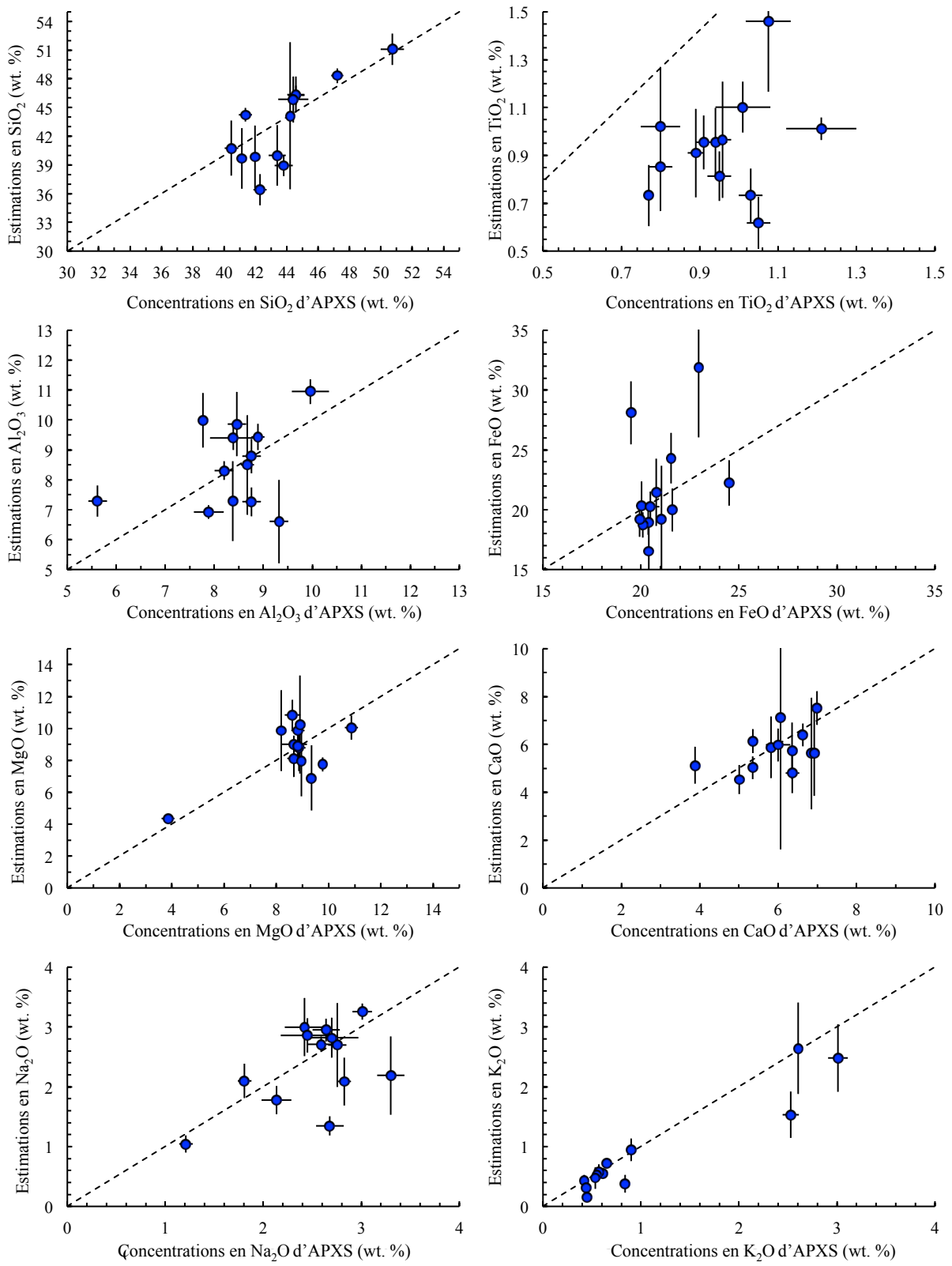


Figure 6-15 Comparaison des estimations ICA de la concentration en majeurs (en wt. %) avec les mesures APXS (en wt. %) sur les roches communes présentées dans la Table 6-5. Les barres d'erreur selon l'axe x et y indiquent respectivement l'écart-type des concentrations données par APXS et l'écart-type des estimations ICA.

Ainsi, malgré des prédictions en titane surestimées dans les oxydes de fer, et des estimations en fer peu fiables dans les oxydes de fer et dans certaines roches communes à ChemCam et APXS, l'ensemble des éléments majeurs est bien estimé par les modèles ICA.

Si les compositions de la plupart des éléments majeurs sont bien estimées par les modèles ICA, les prédictions PLS1 en Ti, Mg et K qui sont en accord avec les compositions de référence des CCCT et des minéraux, restent plus précises que celles issues des modèles ICA. Par contre, les abondances en fer restent médiocres pour l'ensemble des modèles proposés.

Bien que les modèles univariés plus précis que les calibrations PLS1 et ICA prédisent des concentrations en Mg et K fiables, ils sont basés sur trop peu de standards : leur gamme de composition et matrice étant peu variée, des effets de matrices physico-chimiques pourraient être négligés dans certaines cibles ChemCam. Ainsi, seuls les modèles multivariés utilisant une base de données à plus de 400 échantillons à compositions et matrices diverses, ont été considérés pour la quantification des majeurs dans le cratère de Gale.

6-2.3 'Multivariate Oxide Compositions' (MOC) : modèle de calibration des éléments majeurs utilisé par l'équipe ChemCam

Les modèles PLS1 estiment relativement bien les gammes de concentration intermédiaires de la base de données de laboratoire, et les calibrations ICA prédisent mieux les teneurs les plus extrêmes (Clegg et al., 2017c). Ainsi, l'équipe ChemCam a décidé de couper la poire en deux : le modèle final sélectionné correspond à la moyenne plus ou moins pondérée des estimations issues des deux techniques. Ce modèle final appelé *'Multivariate Oxide Compositions'* (MOC) est décrit en détails dans l'étude de Clegg et al. (2017). En comparaison à l'ancien modèle PLS1 utilisé, cette combinaison de modèles multivariés permet d'obtenir des compositions plus réalistes et cohérentes avec les mesures APXS et avec les compositions chimiques de référence des CCCT, des minéraux sélectionnés précédemment.

La précision des modèles MOC est estimée différemment de celle calculée dans les calibrations décrites précédemment. En effet, l'erreur de prédiction RMSEP entre les estimations et les compositions des échantillons de la base de données de laboratoire est utilisée. Comme elle est dépendante de la concentration de référence des standards, des régressions reproduisant au mieux ces variations décrivent la précision des modèles pour chaque élément majeur. La Figure 6-16 illustre ceci pour le modèle MOC du calcium. Les concentrations estimées dans les cibles ChemCam auront donc une précision qui est fonction de leur composition.

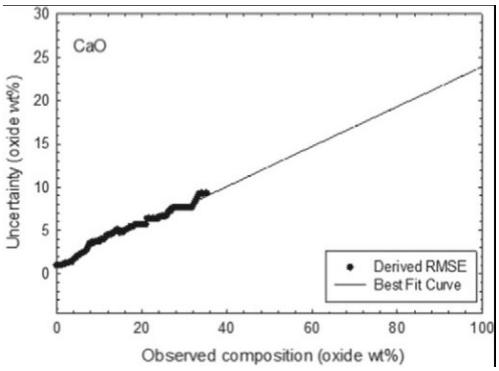


Figure 6-16 Précision du modèle MOC de CaO issu de Clegg et al. (2017). *'Uncertainty'* est la RMSEP et *'Observed Composition'* est la composition de référence des échantillons de la base de données de laboratoire.

La comparaison des estimations MOC avec les compositions de référence des CCCT et des minéraux sélectionnés précédemment est présentée dans l'article de Clegg et al. (2017). En résumé, les prédictions MOC de Ti, Al, Mg, Ca et K sont plus proches des concentrations des CCCT que celles issues des modèles PLS1 et ICA (Table 6-10). De plus, quelque soit l'élément majeur considéré, les compositions estimées dans les sulfates de calcium et feldspaths sont en accord avec les gammes de concentrations de référence, en particulier dans les feldspaths initialement mal quantifiés par l'ancien modèle utilisé par l'équipe ChemCam (Table 6-11).

Table 6-10 RMSEP (en wt. %) pour les CCCT embarquées sur le rover[1].

Oxydes	PLS1	ICA	MOC
SiO_2	5.56	7.89	6.15
TiO_2	0.41	0.29	0.15
Al_2O_3	3.28	2.8	2.8
FeO_T	3.52	8.07	4.25
MgO	1.41	2.27	1.48
CaO	3.26	3.6	2.81
Na_2O	0.85	0.66	0.71
K_2O	0.91	0.2	0.37

[1] Les RMSEP de la PLS1 et de l'ICA sont issues de Clegg et al. (2017).

Table 6-11 Gamme de composition de référence des feldspaths et estimations des mesures MOC sur des feldspaths (en wt. %) [1].

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_T	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Gamme de composition des feldspaths	***55 - 68***	***0 - 0***	***15 - 27***	***0 - 3***	***0 - 3***	***0 - 10***	***2 - 10***	***0.5 - 6.0***	
Thor_Lake (ccam01022)	54.3 (5.1)	0.2 (0.2)	25.1 (3.9)	0.3 (1.6)	0.4 (1.4)	7.9 (2.5)	7.8 (1.2)	1.0 (0.9)	97.0 (7.4)
Bindi (ccam02544)	56.9 (5.2)	0.7 (0.4)	23.9 (3.9)	0.1 (1.6)	0.7 (1.5)	8.6 (2.6)	6.7 (1.1)	0.5 (0.7)	98.1 (7.4)
Sledgers (ccam01381)	64.8 (5.3)	0.6 (0.4)	23.6 (3.9)	0.0 (1.6)	0.6 (1.5)	0.7 (0.8)	8.3 (1.3)	2.8 (1.2)	101.3 (7.2)

[1] Table 8 modifiée de Clegg et al. (2017).
La précision des mesures MOC en wt. % sont écrites entre parenthèses.

En conclusion, malgré des modèles parfois peu précis, en particulier pour le silicium, le MOC est capable de quantifier des concentrations en éléments majeurs fiables sur une large gamme de composition. Si l'ancien modèle de quantification estimait des mesures fiables uniquement pour des abondances en majeurs proches de la moyenne crustale martienne, le MOC a rendu accessible les compositions chimiques de minéraux. Cette amélioration non-négligeable renforce la capacité de ChemCam à identifier les minéraux présents dans les matériaux analysés. Ces quantifications ont révélé des résultats majeurs de l'histoire du cratère, comme l'analyse de roches ignées felsiques. Dans cette thématique, l'identification de feldspaths largement répandus de type sanidines, andésines et oligoclases, a signalé l'existence d'un magmatisme ignée primitif remarquablement évolué par rapport à ce qui avait pu être observé dans les précédentes missions *in situ* (Agnes Cousin et al., 2017a).

Par ce travail d'équipe pluridisciplinaire qui n'a pas cessé depuis 5 ans, l'instrument ChemCam est opérationnel à chaque sol : les PUL, PDL et PEL de l'équipe sont d'opération quasiment tous les jours afin de programmer et réceptionner les données de l'instrument. ChemCam a ainsi participé activement à la plupart des campagnes MSL (campagnes d'analyses des points d'intérêt, des dunes, du gel présent à la surface etc). Cet effort d'équipe a contribué à l'obtention de résultats uniques sur la compréhension géologique des terrains de Gale et de la planète Mars : une croûte primitive évoluée et des processus hydrothermaux locaux ont ainsi été mis en lumière (e.g., (Olivier Forni et al., 2015; Mangold et al., 2017; V. Sautter et al., 2015)). (Agnès Cousin, 2012)

Conclusion

'L'être humain est né curieux.'

L'Homme veut comprendre ses origines, il cherche à répondre à toute une série de questions qui le tourmente : comment l'univers s'est-il formé ? par quels 'hasards' de simples éléments se sont-ils combinés pour créer notre galaxie, notre système solaire, notre planète, notre nature, la vie ? Ces questions sans réponse motivent la curiosité et la passion de tout homme à la recherche de savoirs et de connaissances. Si les domaines de la biologie, de la physique, de la chimie, des mathématiques et de la géologie, paraissent éloignés les uns les autres, c'est pourtant les lois mathématiques de la physique et de la chimie qui sont à l'origine du monde et de l'univers qui nous entoure, c'est la géologie qui a créé les paysages que nous voyons tout autour de nous, et c'est l'ensemble de ces domaines qui a créé la vie et la 'biologie' au sens étymologique du terme. Grâce à ce panel de connaissances, la curiosité et la soif de savoir ont incité l'Homme à mieux comprendre la Terre en voyageant sur d'autres corps célestes. L'Homme a marché sur la Lune, l'Homme marchera un jour sur Mars.

Je pense que si l'Homme avait pu parier sur une planète géologiquement similaire à la nôtre, cela n'aurait pas été la planète Mars. Qui aurait pu penser que notre belle planète bleue de son atmosphère si douce et paisible depuis l'espace était comparable à une planète rougeâtre présentant une atmosphère fine et irrespirable, si inhospitalière ? Pourtant, les preuves d'une similitude géologique entre les deux planètes, notamment dans leur histoire précoce, sont de plus en plus nombreuses. Étudier les terrains martiens les plus anciens devrait pouvoir nous aider à comprendre l'enfance de notre planète dont les traces ont été effacées par la tectonique des plaques, le volcanisme et l'altération. Qui sait, nos origines sont peut-être enfouies dans les terres de la planète Mars ?

Si les missions orbitales et *in situ* des dix dernières années ont révélé une grande diversité des minéraux d'altération au Noachien (Bibring et al., 2005), le substrat crustal igné était lui considéré comme relativement homogène, dominé par des basaltes à olivine. Des études récentes ont bouleversé cette vision simpliste d'une croûte primitive relativement homogène : le magmatisme précoce martien serait un mélange complexe de basaltes associés à des roches plus différenciées (Sautter et al., 2016 ; Cousin et al., 2017). Par ailleurs, l'altération ne résulterait pas forcément exclusivement de processus météoritiques de basse température en climat chaud et humide : des processus d'altération hydrothermale de haute température pourraient avoir eu lieu en climat glaciaire.

De récentes observations effectuées par le robot *Curiosity* ont signalé l'existence probable de portions de croûte primitive martienne évoluées alcalines et siliceuses dans les parois du cratère de Gale, en deçà du régolithe basaltique (Sautter et al., 2016). *Mars aurait-elle,*

comme la Terre, une croûte continentale qui s'est pour sa part, formée très tôt, quelques dizaines de milliers d'années après l'accrétion ? Si telle est le cas comme s'altère-t-elle ? C'est dans ce contexte que ce travail de thèse centré sur les éléments traces a été mené.

Les éléments traces alcalins sont à même de répondre à ces grandes interrogations. La quantification de Li, Rb, Sr et Ba dans l'ensemble des matériaux analysés par la LIBS de l'instrument ChemCam à bord du rover *Curiosity*, a révélé des concentrations en Rb et Ba élevées par rapport à la moyenne crustale, notamment dans les feldspaths de roches ignées felsiques, les trachytes et diorites/ quartzo-diorites : ceci signale l'existence, à la source, de liquides magmatiques suffisamment évolués pour concentrer de si fortes teneurs en éléments incompatibles. Ceci est en accord avec les récentes études de Sautter et al. (2015) et de Cousin et al. (2017). De plus, la distribution de Li, Rb, Sr, et Ba dans l'ensemble des matériaux sédimentaires du cratère de Gale, révèle des abondances particulièrement élevées dans des roches majoritairement alcalines de la région de *Kimberley*. Ces éléments sont associés à des minéraux ayant subi des processus d'altération de relativement basse température comme des argiles de type illite, mais aussi à des feldspaths alcalins détritiques provenant probablement d'une source magmatique potassique et siliceuse localisée dans la bordure Nord du cratère. Nous avons également identifié des potentiels micas et/ou minéraux argileux enrichis en F et Li corroborant l'étude de Forni et al. (2015) : ils pourraient signaler une source magmatique relativement évoluée aux alentours de Gale, ou bien des processus d'altération haute température si les phases porteuses de F sont en réalité des fluorites. Ceci soulève de nouveaux questionnements : *des mécanismes d'altération hautes températures ont-ils contribué à la cristallisation de ces phases riches en F et Li ? Alternativement un liquide magmatique évolué riche en F et Li serait-il à l'origine de ces potentiels micas qui seraient alors primaires ?*

Notre étude sur le cuivre fournit quelques éléments de réponse. En effet, la quantification du Cu dans la région de *Kimberley* du cratère de Gale a révélé l'existence d'hydrothermalisme haute température lié à une source magmatique potassique et siliceuse durant la période noachienne. Les fortes abondances en cuivre obtenues par l'instrument ChemCam suggèrent même l'existence d'un gisement à base de cuivre dans les flancs Nord-Ouest ou en deçà du cratère. La mise en évidence de circulation hydrothermale en lien avec une croûte d'affinité 'continentale' réactualise la question de l'existence de gisements métallifères martiens communément observés dans la croûte continentale terrestre.

La détection et la quantification d'autres métaux tels que le molybdène, l'or et/ou l'argent permettraient d'identifier la nature exacte de ce dépôt de cuivre. Par ailleurs, l'étude approfondie du comportement des halogènes dans les roches de la région de *Kimberley* donnerait des indications complémentaires sur les conditions de formation de ces matériaux riches en traces métallifères, alcalines et/ou halogènes, et le rôle joué par ces éléments durant les processus magmatiques à l'origine d'un magma évolué potassique et siliceux.

Enfin, les concentrations remarquablement élevées en traces alcalines dans les roches ignées felsiques du cratère de Gale ont confirmé l'existence locale d'un magmatisme primitif évolué dans les parois voire sous le cratère. À l'échelle régionale, la recherche dans les terrains noachiens de hémisphère Sud martien de zones relativement riches en éléments

incompatibles tels que Th et K par rapport à ailleurs a été fructueuse. Les roches évoluées découvertes à Gale ne résulteraient donc pas de processus magmatiques isolés : si l'hémisphère Sud ancien est majoritairement mafique, des lambeaux de croûte primitive évoluée feldspathique se retrouvent bien dans des zones distantes de plusieurs centaines de kilomètres. Par ailleurs, les roches ignées felsiques alcalines du cratère de Gale sont semblables aux clastes ignés évolués analysés dans la brèche martienne noachienne datés de 4.43 Ga. Ces données *in-situ* et l'étude des météorites convergent et témoignent bel et bien d'une croûte précoce très alcaline et relativement riche en silice présentant des affinités avec la croûte 'continentale' terrestre la plus ancienne. Il est à ce stade important de noter que la totalité des plagioclases analysés à Gale sont peu calciques (moins de 50% d'anorthite). Ces plagioclases, de type andesine, ainsi que les feldspaths alcalins des trachytes et des clastes monzonitiques de la brèche martienne, suggèrent que les anorthosites de la première croûte lunaire ne sont probablement pas le bon paradigme de croûte primitive martienne. Ces premiers témoins de croûte précoce (4.43 Ga) sont en faveur d'une croûte différentiée alcaline ayant une affinité 'continentale' plus poche des plus anciennes roches terrestres d'âge archéen (4-3.7 Ga). Il ne serait donc plus forcément nécessaire de faire appel au modèle de l'océan de magma définit sur la Lune pour expliquer la formation de la croûte primitive martienne. De plus, la distribution des éléments traces alcalines, et notamment le rapport K/Rb des clastes et roches ignées de la brèche et du cratère de Gale souligne l'existence de plusieurs réservoirs magmatiques primitifs. Non seulement la croûte primitive martienne n'est pas entièrement basaltique, mais en plus l'activité magmatique précoce de Mars est bien plus complexe qu'un simple réservoir dichotomique de type 'continental' et 'océanique'.

Cependant, beaucoup de choses reste à comprendre : caractériser les réservoirs magmatiques à l'origine de la croûte primitive évoluée est maintenant nécessaire pour contraindre les processus géodynamiques qui l'ont formée sans faire forcément appel à un océan de magma. De plus, des études expérimentales visant à reproduire la composition des roches et clastes ignés du cratère de Gale et de la brèche martienne s'avèrent nécessaires pour comprendre les processus qui ont conduit à la formation de cette croûte primitive martien ayant une affinité 'continentale'.

L'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire a été principalement obtenu grâce aux analyses LIBS de l'instrument ChemCam. Ce laser de toute dernière génération rend accessible la composition chimique de tout type de matériaux à l'échelle minéralogique. C'est une première dans le domaine spatial. Pourtant, ce n'est pas sans encombre que se fait la traduction des données spectrales LIBS en concentrations en éléments majeurs et traces. La base de données utilisée dans les modèles de calibration doit être robuste et sa gamme de composition doit être suffisamment large pour recouvrir au mieux la chimie mesurée dans le cratère de Gale. Mais ce n'est pas tout ! Des paramètres physico-chimiques tels que la distance, les effets d'absorption, les effets de matrice et les interférences entre les raies d'émission, peuvent biaiser les modèles et rendre les quantifications résultantes peu fiables. Pour les éléments présentant de nombreuses raies d'émission intenses tels que les éléments majeurs, il est préférable d'utiliser des modèles multivariés qui atténuent les effets de matrice. Par contre, pour les éléments traces dont les signaux d'émission sont moins nombreux et

moins intenses, les modèles univariés sont les plus adaptés. Ainsi, dans ce travail, les éléments traces Li, Rb, Sr et Cu, ont été quantifiés en utilisant cette méthode de calibration.

Cette étude reste ancrée dans la compréhension de la géologie du cratère de Gale, et par extension, de la géologie de Mars. Ce n'est qu'une infime partie de tout ce qu'il reste à découvrir à la surface de Mars et dans ses profondeurs. Si à l'échelle du robot *Curiosity* l'équipe MSL est en haleine face à ce qui l'attend au sommet de l'unité d'hématites et de l'unité d'argiles, à l'échelle de la planète Mars toute entière, les scientifiques sont à la recherche de nombreuses autres réponses :

Comment une croûte continentale aurait pu se former sur Mars sans avoir recours à un modèle d'océan de magma comme pour la Lune ?

Quels autres processus d'altération ont façonné la surface de Mars ?

La vie serait-elle apparue sur Mars ?

Dans cette optique, une série de missions vont être lancées : *Insight* pour étudier la structure interne de Mars, *Mars 2020* qui offrira à termes la possibilité de retour d'échantillons (car c'est sur Terre que nous avons la panoplie technologique suffisante pour dire si oui ou non un échantillon contient des biosignatures) et dont le rover sera équipé de l'instrument SuperCam similaire à ChemCam avec en plus des analyses par spectroscopies raman et infrarouge, et *ExoMars* qui va forer jusqu'à 2 m de profondeur afin de vérifier si la 'vie' ne serait finalement pas préservée dans le sous-sol martien : la 'vie' martienne se serait ainsi protégée des rayonnements solaires et cosmiques qui rendent la surface de Mars inhospitalière ; bien que sur Terre, nous avons la preuve de l'existence de bactéries qui se régalent de ces environnements qui nous paraissent à nous si hostiles. Le but de ces missions est non seulement de vérifier si la vie présente ou passée existe ou a existé sur Mars, mais c'est aussi de préparer de futures explorations humaines. Dans cet objectif, ChemCam et SuperCam peuvent détecter des éléments tels que Hg, As et Be qui sont nocifs pour l'être humain.

Dans cette quête d'origines, l'Homme voit au delà des barrières imposées par l'espace-temps. Aujourd'hui, Mars est la destination spatiale cible, demain, ce sera peut-être une exoplanète habitable dans un autre système que le nôtre…

Affaire à suivre…

© K. P. Mouats

A Tables Annexes

Table A1 Composition chimique du manteau primitif et actuel et de la croûte continentale moderne.

Éléments	Unités	Moyenne des Chondrites de type CI	Actuel			Passé
			Manteau appauvri	Croûte continentale	Croûte océanique	Manteau Primitif
SiO_2	wt. %	22.9	44.9	57.4	50.1	45.6
TiO_2	wt. %	0.1	0.13	0.9	1.1	0.16
Al_2O_3	wt. %	1.6	4.3	15.9	15.7	3.64
FeO	wt. %	23.7	8.1	9.1	8.3	8.0
MgO	wt. %	15.9	38.2	5.3	10.3	38.45
CaO	wt. %	1.3	3.5	7.4	11.8	2.89
Na_2O	wt. %	0.7	0.29	3.10	2.21	0.34
K_2O	wt. %	0.1	0.007	1.32	0.11	0.02
Total	wt. %	66.2	99.4	100.4	99.7	99.2
S	ppm	54 100	119	404[a]	-	350-1000[b]
P	ppm	926	40.7	436[c]	436	65[d]
Cl	ppm	698	0.51	244[c]	-	12[d]
Li	ppm	1.5	0.7	13	3	1.6
B	ppm	0.690	0.1	10	0.8	0.26
F	ppm	58	11	553[c]	-	19[d]
Cr	ppm	2646	2500	185	317	2540
Mn	ppm	1933	1045	1400	852	1000
Ni	ppm	10 800	1960	128	134	2000
Cu	ppm	131	30	75	44	18
Zn	ppm	323	56	80	49	50
Ge	ppm	32.6	1	1.6	-	1.2
Rb	ppm	2.32	0.1	37	1.74	0.55
Sr	ppm	7.26	10	260	103	17
Ba	ppm	2.4	1.2	250	19.4	5.4
Th	ppb	29.8	14	4200	0.2	64

La moyenne de la composition des chondrites de type CI provient de Palme and Jones, (2003). Les teneurs du manteau primitif et de la croûte continentale sont issues de Taylor and McLennan, (2008). La composition de la croûte océanique provient de White & Klein (2014). La composition du manteau actuel est issue de Salters and Stracke, (2004).

[a,b] Les teneurs en soufre dans le manteau supérieur actuel et dans la croûte continentale actuelle sont présentées dans McLennan, (2001), et celles dans le manteau primitif sont fournies par Sun (1982).

[c] Les concentrations en P, F et Cl le la croûte continentale actuelle proviennent de (Rudnick & Gao, 2003).

[d] Les teneurs en P, F et Cl du manteau primitif sont issues de Wanke and Dreibus, (1988).

Table A2 Estimation de la composition du manteau primitif martien et de la croûte martienne.

Oxydes	Teneurs (wt. %)		Éléments	Teneurs (ppm)	
	Manteau Primitif	Croûte		Manteau Primitif	Croûte
SiO_2	44	49.3	P	700	3930
TiO_2	0.14	0.98	Cr	5200	2600
Al_2O_3	3.02	10.5	Mn	3600	2790
FeO	17.9	18.2	Ni	400	337
MgO	30.2	9.06	Cu	2[a]	-
CaO	2.45	6.92	Zn	62	320
Na_2O	0.4	2.97	Rb	62	12.5
K_2O	0.04	0.45	Sr	15.6	-
			Ba	4.5	55
Total	98.2	98.4	Th	56	0.7

La composition du manteau primitif martien sont issues de Wanke and Dreibus (1988).
[a] La teneur en cuivre issue de Wang and Becke*r* (2017), a été évaluée à la baisse.
La composition crustale est issue de Hahn & McLennan (2007) et Taylor & McLennan, (2009).

Table A3 Composition en éléments majeurs (wt. %) et traces (ppm) des clastes ignées des paires NWA 7533 et NWA 7034 de la brèche martienne [1].

		Clastes	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_T	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total	Li	Sr	Rb	Ba	Th
NWA 7533	Mafique	Micro-Basalte	46.7	1.1	12.5	15.6	8.2	9.4	3.9	0.3	97.7	11	157	6	82	1.17
		Micro-Basalte	46.5	1.1	13.1	14.4	7.2	10.5	4.2	0.3	97.3	11	177	5	92	1.68
		Micro-Basalte	47.6	1.1	13.7	13.9	6.6	10.6	4.4	0.3	98.2	12	180	4	89	0.92
		Micro-Basalte	46.6	1.1	13.9	14.6	6.0	10.9	4.5	0.3	98.0	12	190	4	98	1.17
		Norite	48.2	0.5	0.9	28.7	15.0	5.5	0.1	0.2	99.1	21	6	12	47	0.18
	Felsique	Monzonite	63.0	0.2	17.5	3.6	0.8	2.2	5.0	7.2	99.5	1	105	387	345	1.186
		Monzonite	53.0	0.4	13.6	8.1	3.6	11.4	1.8	5.6	97.4	4	142	327	644	28.484
NWA 7034	Mafique	Basalte	49.1	1.9	13.6	12.7	9.0	7.9	3.2	0.2	100.7	-	-	-	-	-
		Basalte	49.8	1.5	14.3	12.3	8.2	9.3	3.1	0.2	100.5	-	-	-	-	-
		Basalte	49.0	1.7	13.0	10.9	7.7	11.3	3.1	0.2	99.3	-	-	-	-	-
		Basalte	46.4	0.4	10.0	16.7	9.5	9.8	2.4	0.1	100.0	-	-	-	-	-
		Basalte	43.6	3.9	14.2	12.6	7.5	8.8	3.1	0.2	99.5	-	-	-	-	-
		Basalte	44.8	2.3	14.9	10.7	5.7	13.2	3.2	0.2	99.6	-	-	-	-	-
		Basalte	48.0	1.4	12.2	13.9	9.4	8.8	2.5	0.1	99.5	-	-	-	-	-
		Basalte	47.8	2.6	12.6	13.5	8.8	8.3	2.8	0.2	99.4	-	-	-	-	-
		Basalte	48.6	2.3	13.3	12.2	9.0	7.9	3.2	0.2	100.1	-	-	-	-	-
		Basalte	48.6	2.1	7.2	19.3	12.6	5.1	2.0	0.1	100.2	-	-	-	-	-
		Basalte	48.5	1.8	14.6	14.9	7.9	6.3	3.4	0.2	99.7	-	-	-	-	-
		Basalte	48.9	2.3	10.4	15.2	11.6	5.7	2.6	0.2	99.7	-	-	-	-	-
		Basalte	45.7	2.2	14.2	12.8	7.6	9.6	3.2	0.2	100.2	-	-	-	-	-
		Basalte	45.4	2.8	10.4	18.8	9.5	7.2	2.2	0.2	99.5	-	-	-	-	-
		Basalte	48.2	3.3	12.5	13.4	10.3	6.8	2.7	0.2	99.7	-	-	-	-	-
		Basalte	48.9	2.5	12.4	16.0	8.0	5.4	3.8	0.3	100.1	-	-	-	-	-
		Basalte	48.8	3.3	9.9	18.3	10.0	3.5	2.9	1.1	100.1	-	-	-	-	-
		Basalte	48.8	3.2	10.4	14.2	7.7	7.1	3.1	1.8	99.3	-	-	-	-	-
		Basalte	49.5	2.4	11.9	16.7	7.8	4.8	3.7	1.0	100.5	-	-	-	-	-
		Basalte-Andésite	53.6	0.7	12.8	13.2	9.7	6.3	3.2	0.2	101.0	-	-	-	-	-
		Basalte-Andésite	53.5	1.9	16.5	10.9	2.2	10.1	4.6	0.4	100.6	-	-	-	-	-
	Felsique	Trachy-Andésite	52.7	0.4	11.2	13.8	6.9	5.2	4.0	2.2	99.1	-	-	-	-	-
		Trachy-Andésite	54.5	1.2	12.3	12.1	7.4	4.3	3.3	2.8	99.3	-	-	-	-	-
		Trachy-Andésite	54.4	1.3	10.9	10.4	6.7	7.6	2.1	4.8	100.3	-	-	-	-	-

[1] Les compositions des clastes de la brèche NWA 7533 sont issues de Humayun et al. (2013), et celles des clastes de la brèche NWA 7034 proviennent de Santos et al. (2015).

Table A4 Composition chimique moyenne des éléments majeurs (en wt. %) et traces (en ppm) dans les cibles de calibration ChemCam (CCCT) [a,b].

	Macusanite		Picrite		Norite		Shergottite		NaU-2 LowS		NaU-2 MidS		NaU-2 HighS		KGa	
	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ETr	AVG	ET	AVG	ET	AVG	ET	AVG	ET
SiO_2	73.29	0.90	43.59	0.90	45.64	1.20	48.41	1.40	42.7	6.5	40.7	8.1	34.9	10.9	32.4	7.4
TiO_2	0.03	9.20	0.44	1.00	0.75	4.00	0.45	1.00	0.78	*n.d.*	0.57	*n.d.*	0.38	*n.d.*	1.47	*n.d*
Al_2O_3	16.35	0.80	12.39	1.30	14.66	0.90	10.83	1.20	7.8	4.6	6.1	4.4	4.1	4.2	21.8	7.9
FeO	0.51	9.30	19.94	2.20	15.37	2.40	17.65	0.70	17.1	6.8	16.5	6.5	15.5	6.5	2.1	3.5
MgO	0.02	33.6	10.9	5.2	9.43	1.30	6.62	1.10	3.8	5.5	1.8	2.9	1.1	2.1	1.5	4.6
CaO	0.21	5.20	9.02	2.30	12.57	1.40	14.15	1.20	7.5	3.1	10.5	4.3	14.2	6.4	9.1	3.5
Na_2O	4.17	0.10	3.06	3.40	1.51	4.90	1.61	0.60	1.7	0.9	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6
K_2O	3.86	1.70	0.09	6.00	0.04	48.2	0.1	6.30	0.40	*n.d.*	0.29	*n.d.*	0.16	*n.d.*	0.27	*n.d*
Li	3528	6	7.2	29.2	44	15	7.5	25.4	7433	*n.d.*	7433	*n.d.*	7433	*n.d.*	7433	*n.d*
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-	9	*n.d.*	6	*n.d.*	4	*n.d.*	6	*n.d*
Sr	1.3	19.9	1481	3.4	284	7.3	654	6.2	236	*n.d.*	185	*n.d.*	144	*n.d.*	152	*n.d*
Ba	1.3	27.7	1283	3.6	355	8	1158	6.2	162	*n.d.*	107	*n.d.*	56	*n.d.*	140	*n.d*
Cu	2.4	15.6	-	-	6	3	43	3.5	30	*n.d.*	20	*n.d.*	10	*n.d.*	30	*n.d*

[a,b] Les teneurs en majeurs et traces des céramiques sont issues de Vaniman et al. (2012a, 2012b), et celles des verres (picrite, norite et shergottite) et de la macusanite proviennent de Fabre et al. (2011).

Les compositions en majeurs ont été fournies par analyse en microsonde électronique, et celles en traces par spectroscopie et/ou fluorescence.

'AVG' représente la moyenne des mesures, 'ETr' l'écart-type relatif en % et 'ET' l'écart-type en % pour les éléments majeurs et ppm pour les traces.

'n.d.' indique les écart-types non déterminés du fait du manque de points d'analyse (D. Vaniman et al., 2012b, 2012a).

Table A5 Summary of trace and minor elements detection and quantification parameters using ChemCam.

	Detection			Quantification								
Elements	Peak(s) observed (nm)	LOD observed	Interferences (nm)	Peak(s) used (nm)	Normalization	Function	Range (nm)	Deconvolution	Validity	Accuracy (RMSE)	LOD calculated	Geological interests
B [1]	- **249.75, 249.85** - 291.8, 703.4	50 ppm	- Fe II 249.96, Ca III 249.8 - Na II 291.8, Al II 704.2	249.85	VNIR	Voigt	-	Fe II 249.96	FeO_T<7%	0.03 %		Past water activity tracer
Ba [2,3]	- **455.53** - 493.55	- ~100 ppm - ~300 ppm	- Ti III 454.6, Ti II 455.09, Ti I 455.68, Ti I / Si III: 455.35	455.55	VNIR	Voigt	454.4-456.2	TiI/II/I 454.6/ 455.09/ 455.68, TiI/SiIII 455.35	<7645ppm SiO_2<70%	334 ppm	120 ppm	Evolved source, alteration tracer
C[5] [4,5]	- 657.9 - 678.6 - 723.8 - 833.7	[1]	- H I 656.5 - O I 664.3, Ti I/Si II 666.6, ? 670.9, Ca I 671.95, Ti I/I 674.5/674.7 - Ca I720.4, Cl I 725.9 - Cl I 833.6	- 657.9 - 678.6 - 723.8 - 833.7	VNIR	Lorentz	- 652.0-662.0 - 660.0-682.5 - 718.0-730.0 - 832.0-836.5	- H I 656.5 - O I 664.3, Ti I/Si II 666.6, ? 670.9, Ca I 671.95, Ti I/I 674.5/674.7 - Ca I720.4, Cl I 725.9 - Cl I 833.6	-	-	2-4 %	Carbonates tracer and C (in)organic signification
CaCl[5] [6,7]	593.5, 617.6, 620	-	-	Work in progress								Mantle metling implication
Cl [5,8]	**837.82**	3-6 %	Ti I 838.5, Fe I 839.0	837.82	VNIR	Lorentz	830-841	Cl I /C I 833.6	-	-	3-11 %	Salt tracer, weathering and magmatic implications
Cr[5] [9]	**425.55**, 427.6	-	Fe I 425.198, Fe I 427.3	425.55	VIS	Voigt	Work in progress					(Ultra)mafic tracer, alteration condition indications
Cu [10]	- **324.8** - 327.42	- ~50ppm - ~20 ppm	- Ti I 324.88/324.95 - Ti I 327.26/ 327.34, Na II 327.52	324.8	UV	Lorentz	324.7-325.3	Ti II/II 324.83/324.87, Ti I 324.95	If 327.42 observed	45 ppm	~50 ppm	Mafic rocks, ore deposit and biological tracer
CaF[5] [6,7]	532.1, 584.5, 603.1, 623.6	F~0.2%	-	Work in progress								Evolved source and fluorapatite/fluorite tracer
H [11]	**656.6**	0.18%m_{H2O}	C II 658, Fe I 654.8/ 659.4	656.6	- C I 247.9 - O I triplet 777.6	Lorentz	Random in a fixed range	- C II 658 - Fe I 654.8/ 659.4	-	- 1.2% m_{H2O} - 1.7% m_{H2O}	-	Alteration, climatic and deep geophysical implications
H [12]	**656.46**	-	C II 658.0	656.46		Voigt	652.0-662.0	C II 658.0 [2]	-	-	-	
Li [2,3]	610.52, **670.97**	3 ppm	Ca I 671.95	670.97	VNIR	Voigt	668.5-673.5	Ca I 671.95	< 75 ppm	5 ppm	5 ppm	Magmatic evolution tracer and alteration indications
Mn [13]	Lots, **402.19, 403.42, 403.56**	0.06 %		402.19 403.42 403.56	VIS	Voigt	402.8-403.9	None	-	9%	-	Redox processes
Ni[5] [14]	**301.28, 305.17**	> 2000 ppm	-	- 301.28 - 305.17	UV	Voigt	- 301.2-301.5 - 305.0-305.5	Work in progress				Aqueous alteration and mafic tracer
P [6]	255.4, 417.97	-	-	Work in progress								Apatite and biological tracer
Pb [10]	- 405.89 - 504.39	- 100 ppm - 300 ppm	- Mn I 405.91, Ti I 405.93 - Ti I 504.5	Hard to distinguish Pb peak from Ti and Mn lines								Evolved source and ore deposit tracer
Rb [2,3]	**780.24**, 794.97	15 ppm	O I/I 777.4-777.75/ 794.97	780.24	VNIR	Voigt	779.3-781.0	-	< 375 ppm	34 ppm	26 ppm	Evolved source and alteration tracer
S [15]	**543.43**, 545.53	1.53-3.72%[3]	Fe I 545.3, Fe I 545.7	545.53	VNIR	Lorentz	544.0-546.5	-	-	-	-	
S [5]	**543.0**[4] **545.5**	0.1-2 % 2-8 %	Fe I/ I/ I 542.4/542.9/543.5 Fe I/ I/ I 544.5/544.8/ 545.7	543.0 545.5	VNIR	Lorentz	- 541.5-544.5 - 543.9-547.3	None Fe I 544.8	-	-	1-6 % 0.7-3 %	Alteration conditions and magmatic implications
Sr [2,3]	- **407.89**, 460.86 - **421.67**	40 ppm	- Fe I 407.72/ 461.03/ 461.22 - Ca II 422.055	421.67	VIO	Voigt	421.4-422.3	Ca II 422.055	<1950ppm	150 ppm	87 ppm	Evolved source and alteration tracer
Zn [16]	- **330.4**, 334.6 - 468.15, **481.19**[5]	0.5%	- Na II 330.2, Ti I/II 334.3/335 - Ti I 468.3, Ti I 480.7 Ti I 482.2	- 330.4 - 481.2	VNIR	Voigt	- 329.6-330.6 - 479-484	- None - Ti I/I 480.7/482.2	>0.5%	~ 1 %	0.5%	Ore, clay and supergene alteration tracer

The bold 'Peak(s) Observed (nm)' are those used for quantifications.
[1]C signal observed in all spectra due to CO_2 atmosphere, and according to [4]: LOD~5% for 678.6nm, 723.3 nm and 723.8 nm.
[2]For high FeO targets: Fe I 654.8 and Fe I 659.4 are also deconvoluted.
[3]LOD varies depending on the material analyzed : $CaSO_4$+ basalts and $FeSO_4$+ basalts.
[4] S II at 543.0 nm fitted with S II at 543.4 nm line.
[5] [16] has also identified Zn II at 759.06 nm and Zn II at 773.46 nm.

[1] Gasda P.J. et al. this LPSC, [2] Payré V. et al. submitted, [3] Ollila, A. M. et al, (2014), JGR, 119, 255-285, [4] Beck P. et al. LPSC2016, abstract#1826, [5] Anderson, D.E. et al. this LPSC, [6] Meslin P.Y. et al. LPSC 2016 abstract #1703, [7] Forni, O. et al. (2015), JGR, 42, 1020-1028, [8] Cousin, A. et al. (2016) Goldschmidt conference, [9] Ollila, A. M. et al. LPSC2017, abstract#2347, [10] Payré V. et al. EMS LIBS 2015, [11] Rapin W. et al. LPSC 2016 abstract #2226, [12] Thomas N.H. et al. LPSC 2016 abstract#2494, [13] Lanza N.L. et al. (2016) GRL, 43, 7398-7407, [14] Nachon M. et al. (2014) JGR, 119, 1991-2016, [15] Nachon M. et al. (2017) Icarus, 281, 121-136, [16] Lasue J. et al. (2016) JGR, 121, 338-352.

Table A6 Major- and trace-element abundances of Li-, Sr-, Rb-, and/or Ba-rich ChemCam targets and points.

		Li	Sr	Rb	Ba	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeOT	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
						Sr-rich targets							
Carrara 1		8	1559	n.d.	n.d.	44.5	1.1	7.5	20.6	4.3	2.2	2.4	3.2
Carrara 2		4	1288	n.d.	7	42	1	7.4	21.7	4.2	2.6	2.3	3
Carrara 3		6	2215**	39	n.d.	42.9	1.1	7.8	20.2	3.5	3.5	2.2	3.1
Carrara 4		9	126	34	27	52.9	1.2	11	19.3	3.9	5.1	3.1	0.9
Carrara 5		10	43	3	116	41.6	0.9	8.3	20.5	8.6	7	1.8	0.3
	Average	*8*	*1046*	*26*	*50*	*44.8*	*1*	*8.4*	*20.5*	*4.9*	*4.1*	*2.4*	*2.1*
	Sigma	*2*	*941*	*20*	*58*	*4.7*	*0.1*	*1.5*	*0.9*	*2.1*	*2*	*0.5*	*1.4*
Perdido 1		13	118	37	8	51.4	1.3	13.8	19.2	4.2	5.9	3.5	0.7
Perdido 2		8	433	n.d.	70	47.7	1.1	10	21.1	3.9	4.2	3	2.2
Perdido 3		9	452	5	94	48.9	0.9	13.5	18.8	2.3	6.6	3.6	1.9
Perdido 4		10	823	n.d.	n.d.	45	1	7.2	20.6	4.8	3	2.2	2.5
Perdido 5		9	252	n.d.	n.d.	48.4	1	8.9	21.1	3.9	4	3.1	2
Perdido 6		7	839	n.d.	5	44.9	1	8.7	19.3	4	4.7	2.5	2.5
Perdido 7		7	628	n.d.	31	47.3	1.1	9.1	19.7	3.9	4.3	2.8	2.1
Perdido 8		5	952	68	429	57.9	0.9	13.1	16.1	3.5	2.2	3.4	4
Perdido 9		9	583	45	24	45.3	1.4	9.6	21.2	4.7	4.1	2.3	1.3
Perdido 10		4	781	31	39	44.6	0.9	7.6	21.5	5	2.7	2.7	3.2
Perdido 11		5	805	n.d.	113	45.5	1	6.6	20.6	4.4	2.2	2.6	3.3
Perdido 12		4	1201	n.d.	7	44.2	1.1	7	20.4	4.2	2.4	2.3	2.7
Perdido 13		7	1991**	n.d.	n.d.	41.4	1	7	20.7	5.2	2.7	2.4	3
Perdido 14		5	429	n.d.	15	45	1.3	9.6	20.3	6.3	4.9	2.4	1.5
Perdido 15		4	688	n.d.	61	44.7	1.1	7	22.5	6.2	2.5	2	1.8
Perdido 16		8	913	n.d.	n.d.	41.8	1	8	20.5	4.8	5.1	1.9	1.7
	Average	*7*	*743*	*37*	*75*	*46.5*	*1.1*	*9.2*	*20.2*	*4.5*	*3.8*	*2.7*	*2.3*
	Sigma	*3*	*433*	*23*	*117*	*4*	*0.2*	*2.4*	*1.4*	*1*	*1.4*	*0.5*	*0.8*
						(Li-) Rb-rich targets							

Frome Rocks 1	14	86	49	28	42.1	0.9	8.6	19.4	6	7.2	2.2	0.4
Frome Rocks 2	9	36	4	11	41.9	0.9	8	18.6	8.9	6.6	1.7	0.2
Frome Rocks 3	17	243	379	312	50.7	0.7	10.7	17.5	6.8	2.9	1.8	4.4
Frome Rocks 4	6	30	n.d.	135	42.6	0.9	7.9	18	8.1	7.1	1.7	0.1
Frome Rocks 5	119**	34	586**	n.d.	47	0.7	9.5	12.8	18.3	1.7	1.1	5.6
Frome Rocks 6	54	68	431**	30	47.9	0.7	11.3	14.8	13.1	2.9	1.7	3.8
Frome Rocks 7	12	98	97	42	49.2	0.7	18.1	14.9	4.8	8.4	4.2	1.2
Frome Rocks 8	7	444	92	76	53.9	0.7	20.9	1.6	1.3	10.1	5.6	2.4
Frome Rocks 9	7	31	42	131	40.6	0.8	7.6	18.8	8.5	7.1	1.7	0.1
Average	*27*	*119*	*210*	*96*	*46.2*	*0.8*	*11.4*	*15.2*	*8.4*	*6*	*2.4*	*2*
Sigma	*38*	*139*	*221*	*99*	*4.6*	*0.1*	*4.8*	*5.6*	*4.9*	*2.8*	*1.5*	*2.1*
Becraft 1	7	28	332	n.d.	60.6	8.4	10.5	12.7	1.9	2.1	4.2	3
Becraft 2	9	n.d.	200	180	67.6	1.5	18.1	4.4	1.1	2.3	4.5	3.6
Becraft 3	4	33	126	999	76.8	0.7	17	n.d.	n.d.	n.d.	4.4	4.2
Becraft 4	2	14	44	58	51.6	2	8.6	12.7	4.7	4	1.9	0.6
Becraft 5	7	7	443**	175	67.8	1.5	20	4.2	1.5	0.5	4.5	3.8
Average	*6*	*20*	*229*	*353*	*64.9*	*2.8*	*14.8*	*8.5*	*2.3*	*2.2*	*3.9*	*3*
Sigma	*3*	*12*	*160*	*434*	*9.4*	*3.1*	*5*	*4.9*	*1.6*	*1.4*	*1.1*	*1.4*
					Ba-rich targets							
Chakonipau 1	6	30	169	1276	65.7	0.8	22.4	1.2	< 0.5	< 0.2	7.4	4.1
Chakonipau 2	8	34	110	763	62.9	n.d.	23.6	< 0.5	< 0.5	< 0.2	7.5	4.6
Chakonipau 3	11	20	27	n.d.	55.5	13.1	9	14.1	2.9	4.1	4.4	1
Chakonipau 4	6	29	149	1446	65	n.d.	23.5	< 0.5	< 0.5	< 0.2	8	4.9
Chakonipau 5	7	30	95	1569	63.2	0.9	24.4	< 0.5	< 0.5	< 0.2	7.5	4.7
Average	*8*	*29*	*110*	*1263*	*62.4*	*4.9*	*20.6*	*7.7*	n.d.	n.d.	*7*	*3.8*
Sigma	*2*	*5*	*55*	*355*	*4.1*	*7*	*6.5*	*9.1*	n.d.	n.d.	*1.4*	*1.6*
Sledgers 1	4	371	102	1389	64.2	n.d.	23.2	< 0.5	< 0.5	< 0.2	7.8	3
Sledgers 2	7	69	95	1447	73.8	n.d.	21.2	< 0.5	< 0.5	< 0.2	5.7	2.8
Sledgers 3	18	4	n.d.	103	46.8	0.6	6.3	16.8	4.3	12.5	1.7	0.2
Sledgers 4	5	38	106	1379*	70.9	n.d.	20.1	< 0.5	1.1	< 0.2	5.6	2.2

Sledgers 5	5	504	75	1633	63.4	0.6	23.6	< 0.5	< 0.5	< 0.2	8.3	2.8
Sledgers 6	5	48	89	1480	64.8	n.d.	16.4	4.8	4	0.5	5.7	3.3
Sledgers 7	4	219	63	813	68.8	0.8	20	1.4	1	< 0.2	6	2
Sledgers 8	6	288	122	n.d.	64.3	0.8	19.6	3.2	1.7	2.4	5.9	2
Sledgers 9	7	181	n.d.	1703	66	n.d.	21.2	0.6	0.9	< 0.2	7.3	2.9
Average	*7*	*191*	*93*	*1243*	*64.8*	*0.7*	*19*	*5.4*	*2.2*	*5.1*	*6*	*2.4*
Sigma	*4*	*171*	*20*	*533*	*7.6*	*0.1*	*5.2*	*6.6*	*1.5*	*6.4*	*1.9*	*0.9*
Meetinghouse 2-1	7	19	81	548	69.7	0.9	16	1.3	< 0.5	0.2	4.7	5
Meetinghouse 2-2	9	10	96	1118	69.1	1	13.1	3.1	< 0.5	1	4.7	4
Meetinghouse 2-3	6	22	98	1144	68.3	0.9	19.5	1.8	< 0.5	0.6	4.7	4.2
Meetinghouse 2-4	6	26	97	1540	68.7	0.9	18.8	2.1	< 0.5	0.3	4.8	4.2
Meetinghouse 2-5	7	23	103	1582	67.7	0.9	20.4	2.5	< 0.5	0.7	4.7	4.1
Meetinghouse 2-6	6	18	91	877	67.7	1	20.7	3.1	< 0.5	< 0.2	4.8	4.1
Meetinghouse 2-7	7	23	98	924	67.4	1	18.5	4.5	0.5	1	5.1	3.9
Meetinghouse 2-8	14	20	103	797	66.2	1.2	14.7	7.9	0.7	2.3	5.3	3.4
Average	*8*	*20*	*96*	*1066*	*68.1*	*1*	*17.7*	*3.3*	*0.6*	*0.9*	*4.9*	*4.1*
Sigma	*3*	*5*	*7*	*358*	*1.1*	*0.1*	*2.8*	*2.1*	*0.1*	*0.7*	*0.2*	*0.4*
Wilkinson 1	4	34	148	n.d.	65	n.d.	27.9	n.d.	< 0.5	< 0.2	5.7	6.6
Wilkinson 2	6	14	44	280	54.5	5.9	13.4	15.9	1.9	4.7	4.8	2.3
Wilkinson 3	6	65	137	263	64.6	0.9	23.2	2.6	0.7	2.3	9	2.7
Wilkinson 4	8	26	148	610	66.2	1.1	20.2	6.8	1.1	1.8	6.6	3.3
Wilkinson 5	12	40	34	118	48.1	0.7	16.2	18.3	6	7.2	3.7	1.4
Wilkinson 6	12	21	217	n.d.	62	0.9	17.9	12.8	1.5	2.1	6.4	3.9
Wilkinson 7	6	52	134	811*	71	n.d.	21.6	n.d.	< 0.5	< 0.2	6.3	4.3
Wilkinson 8	7	33	120	737	67.6	0.8	19.9	3.6	< 0.5	1.9	6.1	3.7
Wilkinson 9	7	30	206	649	61.5	1	18.3	11.9	1	2.9	6.6	3.7
Average	*7*	*35*	*132*	*495*	*62.3*	*1.6*	*19.8*	*10.3*	*2*	*3.3*	*6.1*	*3.6*
Sigma	*3*	*16*	*62*	*270*	*7*	*1.9*	*4.2*	*6.1*	*2*	*2*	*1.4*	*1.5*
					Outlier Points							
McSherrys 5	78**	117	n.d.	56	48.1	0.8	28.2	n.d.	0.9	9.4	4.4	2.8

Egan 4	32	512	505**	29	54.6	0.8	18.2	12.4	6.5	1.9	5.3	6
Kalumburo 3	3	1105	392**	1179	60.5	n.d.	19.8	n.d.	1	2.1	1.4	10.9

Major-element abundances are given in wt. %, determined using procedures given in Wiens et al. (2013) and Clegg et al. (2016); trace-element abundances are given in ppm, determined by the methods given in this paper.
'n.d.' are quantifications that are not determined due to low signal.
* Ba values can be overestimated due to SiO2 > 70 wt. %.
** Values may be poorly estimated since the corresponding areas are higher than the maximum considered in the laboratory database for calibration.

Table A7 Oxide contents (wt. %) and Cu concentrations (ppm) within targets located at Kimberley with elevated copper amounts (>150 ppm).

	Sol	Target name	# Point	Sequence	Cu	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeOT	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	Total
Point Coulomb	553	Angelo	4	CCAM01553	575	52.99	0.71	21.71	1.16	0.92	10.44	5.06	0.92	0.09	93.91
	553	Angelo	5	CCAM01553	66	58.33	0.68	20.97	1.74	0.64	5.61	5.50	3.58	0.01	97.05
	553	Angelo	6	CCAM01553	519	38.65	1.34	10.29	26.50	3.55	4.70	2.01	2.12	1.29	89.15
	553	Angelo	7	CCAM01553	640	51.31	0.74	16.16	13.81	2.86	7.25	3.51	2.74	0.17	98.39
	553	Angelo	8	CCAM01553	1001	54.75	0.72	18.17	5.23	1.45	7.56	4.40	2.39	0.02	94.68
	553	Angelo	9	CCAM01553	568	37.79	1.15	10.83	23.97	4.38	6.88	2.07	1.22	0.67	88.29
			AVG		*562*	*48.97*	*0.89*	*16.35*	*12.07*	*2.30*	*7.07*	*3.76*	*2.16*	*0.38*	*93.58*
			STD		*299*	*8.65*	*0.28*	*4.91*	*11.18*	*1.52*	*1.97*	*1.49*	*0.98*	*0.51*	*4.10*
Liga Northern Kimberley	574	Lennard	1	CCAM02574	319	56.97	0.72	18.02	12.11	1.97	7.12	5.01	3.97	0.81	105.87
	578	Yulleroo	9	CCAM03578	459	38.69	nd	7.95	42.86	3.59	2.65	2.84	1.65	0.46	100.22
	581	Elvire	3	CCAM04581	321	46.45	0.77	11.97	28.98	4.23	3.18	2.53	2.24	0.78	100.35
	604	CC_BT_0604a	6	CCAM15026	811	44.43	0.86	8.11	19.62	8.60	5.62	2.03	2.02	nd	91.29
Liga South of Kimberley	632	Moogana	9	CCAM01632	550	40.02	0.68	5.94	23.85	9.41	5.54	1.82	1.45	0.33	88.72
	632	Kalumburo	3	CCAM02632	128	60.50	nd	19.80	nd	0.98	2.09	1.40	10.94	0.03	95.72
	632	Kalumburo	5	CCAM02632	178	58.34	0.70	18.22	6.29	1.37	4.88	4.97	5.92	0.06	100.69
Liga Southern Kimberley	601	Liga	1	CCAM01601	654	43.19	0.66	7.28	18.63	13.31	4.08	2.91	1.14	0.15	91.19
	601	Liga	2	CCAM01601	749	44.28	0.76	7.27	17.55	16.57	3.45	2.15	0.88	0.15	92.92
	601	Liga	3	CCAM01601	755	43.10	0.74	7.91	17.06	16.04	3.34	2.43	0.91	0.09	91.53
	601	Liga	4	CCAM01601	793	44.74	0.67	6.94	17.28	16.71	4.59	2.31	0.91	0.13	94.14
	601	Liga	5	CCAM01601	1013	42.06	1.66	7.13	19.36	7.41	4.85	1.62	3.21	0.02	87.29
	601	Liga	6	CCAM01601	612	43.50	0.73	5.98	17.65	14.11	5.56	1.51	1.34	0.08	90.38
	601	Liga	7	CCAM01601	578	49.37	0.57	6.38	15.96	13.69	6.40	2.03	1.27	0.12	95.66
	601	Liga	9	CCAM01601	162	56.11	0.69	19.92	0.72	2.06	9.06	5.33	2.78	0.01	96.67
	601	Harms	1	CCAM02601	518	48.84	0.74	6.18	16.59	14.29	5.17	2.77	0.69	0.07	95.27
	601	Harms	2	CCAM02601	335	51.83	0.62	9.92	16.51	13.29	2.14	2.17	2.41	0.32	98.90
	601	Harms	3	CCAM02601	632	51.34	0.61	10.47	16.09	11.62	3.62	3.79	1.49	0.12	99.04

	601	Nullara	1	CCAM03601	280	55.99	0.76	10.43	11.94	10.70	3.00	2.50	4.01	0.09	99.34
	601	Nullara	2	CCAM03601	379	47.59	0.63	7.32	16.63	12.14	6.81	2.54	1.03	0.08	94.69
	601	Nullara	4	CCAM03601	327	46.34	0.68	6.67	18.16	14.58	4.18	3.28	1.13	0.14	95.01
	601	Nullara	5	CCAM03601	282	50.07	0.74	8.65	16.08	14.02	3.76	2.65	2.06	0.09	98.02
	601	Nullara	6	CCAM03601	393	42.47	0.58	4.11	19.60	14.88	6.93	2.33	0.40	0.18	91.30
			AVG		*488*	*48.10*	*0.74*	*9.68*	*17.71*	*10.24*	*4.70*	*2.74*	*2.34*	*0.20*	*95.40*
			STD		*237*	*6.15*	*0.22*	*4.71*	*7.88*	*5.35*	*1.77*	*1.09*	*2.28*	*0.22*	*4.50*
Square Top	578	Square_Top_2	10	CCAM04578	693	42.80	0.80	7.63	34.97	3.68	3.48	2.63	2.80	1.00	98.78
	585	Eastman	16	CCAM02585	619	39.17	0.70	5.10	30.03	5.11	3.02	2.10	1.13	0.55	86.37
			AVG		*656*	*40.98*	*0.75*	*6.36*	*32.50*	*4.39*	*3.25*	*2.37*	*1.97*	*0.78*	*92.58*
			STD		*52*	*2.56*	*0.07*	*1.79*	*3.49*	*1.01*	*0.32*	*0.37*	*1.18*	*0.32*	*8.77*
Dillinger	608	Wallal	3	CCAM04608	401	46.67	0.78	8.58	21.33	7.92	3.11	4.72	2.36	0.30	95.47
	611	*Stephen*	1	CCAM01611	206	44.09	0.75	7.26	17.68	9.62	3.46	2.53	1.77	6.94	87.16
	611	*Stephen*	2	CCAM01611	454	39.16	0.74	5.79	17.37	13.60	2.92	2.36	1.29	18.97	83.23
	611	*Stephen*	3	CCAM01611	527	39.08	0.71	5.48	17.90	14.21	3.15	1.74	1.22	20.26	83.49
	611	*Stephen*	4	CCAM01611	212	43.00	0.82	6.83	18.22	10.40	4.25	1.88	1.86	7.34	87.26
	611	*Stephen*	5	CCAM01611	259	38.87	0.72	5.55	18.17	15.64	3.11	1.69	1.16	14.54	84.90
	611	*Stephen*	6	CCAM01611	239	40.72	0.73	5.84	18.03	13.81	3.11	1.85	1.56	11.99	85.64
	611	*Stephen*	7	CCAM01611	159	45.96	0.79	6.90	18.27	10.41	4.50	1.61	2.34	0.37	90.79
	611	*Stephen*	8	CCAM01611	179	40.28	0.72	6.13	19.46	13.20	3.72	1.61	1.72	0.75	86.85
	611	*Stephen*	9	CCAM01611	171	38.88	0.76	5.78	18.81	14.41	4.08	1.79	1.42	4.42	85.93
	611	Blina	9	CCAM04611	898	45.88	0.83	11.61	18.67	7.01	6.01	1.69	1.95	0.46	93.65
	611	*Stephen*	1	CCAM06611	343	36.97	0.73	6.04	21.15	11.93	3.06	2.27	1.47	nd	83.62
	611	*Stephen*	2	CCAM06611	286	38.89	0.72	6.53	19.91	12.88	3.25	2.12	1.65	nd	85.95
	611	*Stephen*	3	CCAM06611	322	41.12	0.74	6.99	18.19	12.30	3.57	1.88	1.79	nd	86.59
	611	*Stephen*	4	CCAM06611	248	43.44	0.73	7.17	16.86	11.26	3.91	1.86	2.01	nd	87.24
	611	*Stephen*	5	CCAM06611	223	43.80	0.70	6.66	16.46	10.69	4.26	1.90	2.05	nd	86.52
	611	*Stephen*	6	CCAM06611	328	43.07	0.69	5.69	16.61	11.10	4.10	1.74	2.05	nd	85.04
	611	*Stephen*	7	CCAM06611	287	41.34	0.67	5.61	17.80	12.92	3.99	1.54	1.50	nd	85.36
	611	*Stephen*	8	CCAM06611	462	43.01	0.66	5.95	17.42	12.51	4.14	1.59	1.71	nd	86.99

	619	*Stephen_DP*	1	CCAM03619	212	41.36	0.65	7.06	16.94	13.93	4.50	1.71	1.57	3.97	87.72
	619	*Stephen_DP*	2	CCAM03619	192	41.15	0.67	6.49	16.60	15.27	4.06	1.59	1.46	2.49	87.29
	619	*Stephen_DP*	3	CCAM03619	150	42.92	0.65	7.49	17.38	12.04	4.44	2.08	1.96	nd	88.96
	619	Neil	1	CCAM04619	176	39.60	0.73	5.93	17.28	16.19	3.24	1.46	1.21	2.95	85.64
	619	Neil	2	CCAM04619	304	38.17	0.72	5.84	17.58	14.82	2.94	1.98	1.36	14.45	83.41
	619	Neil	4	CCAM04619	192	44.36	0.76	7.12	18.15	10.75	4.00	1.78	1.85	4.56	88.78
	619	Neil	5	CCAM04619	221	42.59	0.72	7.09	18.32	12.22	3.97	1.77	1.53	3.07	88.21
	619	Neil	6	CCAM04619	225	43.20	0.76	6.04	18.32	10.17	3.62	1.79	2.47	4.35	86.38
	619	Neil	7	CCAM04619	220	40.19	0.73	5.94	18.79	13.29	3.39	1.92	1.14	5.00	85.41
	619	Neil	8	CCAM04619	194	40.12	0.76	5.77	17.95	15.91	3.29	1.93	1.16	6.29	86.89
	619	Neil	9	CCAM04619	223	40.32	0.77	5.91	19.24	13.85	3.32	1.75	1.05	5.35	86.21
	619	Neil	10	CCAM04619	181	39.50	0.75	5.86	18.04	15.06	3.22	1.72	1.48	6.06	85.63
	625	Mondooma	1	CCAM01625	501	40.93	0.77	6.68	18.33	13.83	3.25	3.04	1.64	14.44	88.47
		AVG			*287*	*41.52*	*0.73*	*6.55*	*18.16*	*12.60*	*3.72*	*1.97*	*1.65*	*6.93*	*86.90*
		STD			*151*	*2.42*	*0.04*	*1.16*	*1.14*	*2.24*	*0.65*	*0.59*	*0.37*	*5.92*	*2.63*
Mount Remarkable	615	Mahoney	4	CCAM02615	354	47.70	0.80	11.22	20.08	8.82	4.71	1.60	4.48	0.31	99.42

‘nd’ are values not quantified.
Italic target names show ChemCam targets with all points containing elevated Cu contents.

Table A8 Summary table of each ChemCam *target* containing elevated copper contents.

Formation	Targets and Points	Kind of target	Positive shot-to-shot correlations with Cu	Interpretation
Point Coulomb	Angelo	Porphyritic trachy-andesite	None	Cu-phase within feldspars
Liga	Lennard #1	Sedimentary rock	Si, Al, Na, K, Ca	Cu-phase within feldspars
	Elvire #3	Coarse-grained sandstone	Si, Al, Na, K, Ca	Cu-phase within feldspars
	CC_BT_0604a #6	Pebble	Cu, Ti, Ca, Al, K	Cu-Ti within plagioclase
	Liga	Coarse-grained sandstone	- Cu, Fe, Ti (points 2-3, 8-10) - Cu, K, Al, Si, Fe, Mg (points 1, 4, 6)	- Fe-Ti-oxides - Cu-phase within within clay or mica
	Kalumburo #3, #5	Granule conglomerate	Cu, Si, K, Al	Cu-phase within K-feldspar
	Moogana #9	Pebbly sandstone	Cu, Ca, Si, Fe, Mg	Cu-phase within pigeonite
Square Top	Square_Top_2 #10	Coarse-grained sandstone	Cu, Cr, Mn	Cu with a Cr-Mn-Cu-phase
	Eastman #16	Laminated coarse-grained sandstone	None	Cu-bearing Fe-S-phase or Cu_0
Dillinger	Stephen	Fracture Fill	- Cu, Mn - Si, Al, Ca, K, Fe, Mg	- Cu adsorbed on Mn-oxides - Ca-pyroxene or Pyroxene+ feldspar
	Neil	Fracture Fill	Cu, Zn, Mn, Na	Cu and Zn adsorbed on Na-Mn-oxides
	Mondooma	Fracture Fill	- Cu, Mn, Na - Si, Al, Ca, Fe, Mg, K, Sr	- Cu and Zn adsorbed on Na-Mn-oxides - Ca-pyroxene or Pyroxene+ feldspar
	Wallal #3	Fine-grained sandstone	Cu, Ti	Cu with a Ti-phase
	Blina #9	Soil	Cu, Si, Al, Fe, K, Sr	Cu-phase within a pyroxene
Mount Remarkable	Mahoney #4	Coarse-grained sandstone	None	?

Table A9 Composition des roches ignées analysées par ChemCam dans le cratère de Gale[1].

Nature	Type	Cibles ChemCam	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_T	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total	Li	Sr	Rb	Ba
Mafique	Basaltes - Basanite	Watterson	44.1	1.0	7.5	28.8	2.7	4.1	3.0	0.6	91.8	19	53	46	108
		Gunflint	45.4	1.3	7.4	21.2	10.1	4.8	2.4	1.1	93.7	17	48	44	49
		Pisolet	45.2	1.4	10.1	20.3	8.4	4.9	3.0	1.2	94.4	28	55	69	24
		Blackhead	46.1	1.0	14.9	18.4	3.3	7.6	4.7	1.2	97.2	13	62	44	83
		Skidoo	46.2	1.5	8.9	21.5	6.9	5.4	3.0	0.9	94.4	22	27	29	8
		CSM[2]	48.4	1.5	11.4	20.8	7.7	5.1	3.4	1.4	99.7	22	45	37	13
		CC_BT_0730a	41.8	1.3	11.6	24.4	6.1	5.8	4.6	0.6	96.2	12	29	37	79
		Furnace_Creek	44.7	1.3	10.6	20.8	6.0	5.4	3.4	1.0	93.1	12	153	35	162
		Warm_Spring	44.8	1.1	9.3	18.2	9.6	4.6	2.9	1.0	91.5	17	98	37	74
	Gabbro - Norite	Mara_1	50.2	1.1	15.3	15.3	2.3	7.7	4.8	0.8	97.5	13	160	37	88
		Ashuanipi	53.1	1.2	11.2	16.9	12.0	5.5	3.2	0.8	103.9	23	57	63	76
		La_Reine	52.3	1.0	11.6	17.5	12.4	6.0	2.9	0.3	103.9	22	34	21	87
		Black_Trout	51.5	1.0	15.7	16.5	3.6	6.8	4.5	1.0	100.5	22	75	65	74
		King_Leopold	55.2	0.8	17.6	6.7	2.0	9.3	5.3	1.2	98.0	10	198	79	126
		Eagle_Mountain	50.6	2.3	10.5	20.3	4.1	4.2	3.4	1.3	96.7	17	45	71	5
Felsique	Trachyandésite	Stock	50.4	1.3	11.1	18.6	5.1	5.0	3.2	0.4	95.0	11	34	-	63
		Falla	53.8	0.8	20.2	10.1	1.6	7.6	6.4	0.9	98.7	14	103	51	108
		Harrison	49.3	1.0	16.1	12.6	2.9	7.3	3.2	1.6	93.8	20	107	76	115
		Albee	55.2	1.0	17.9	10.4	2.3	6.0	5.8	2.3	101.0	23	112	51	147
	Trachytes	Chakonipau	62.4	4.9	20.6	7.7	2.9	4.1	7.0	3.8	101.3	8	29	110	1262
		Sledgers	64.8	0.7	19.0	5.4	2.2	5.1	6.0	2.4	98.6	7	192	93	1243
		Becraft	64.9	2.8	14.8	8.5	2.3	2.2	3.9	3.0	99.9	6	20	229	353
		Meetinghouse_2	66.0	0.9	15.9	4.9	2.5	2.4	5.1	3.7	100.1	11	60	92	964
	Granodiorite - Quartzo-diorite	Noriss_2	55.4	1.0	17.4	8.1	1.8	5.2	5.9	0.9	95.9	10	232	81	205
		Ruker_RP_ccam	57.8	1.3	15.0	9.5	2.4	5.8	5.1	1.0	96.4	7	199	53	256
		Sparkle	52.7	0.9	21.6	7.6	2.0	10.3	5.8	0.8	98.3	15	140	21	76

[1] Issues de (Cousin et al., 2017) : seuls les cibles avec plus de 5 points LIBS sont retenues afin d'être en mesure de considérer la moyenne en majeurs et traces d'une roche comme représentative de la composition de l'ensemble de la cible en question. [2] 'CSM' est l'abbréviation du nom de la cible ChemCam appelée Chocolate_Sundae_Mountain.

B Figures Annexes

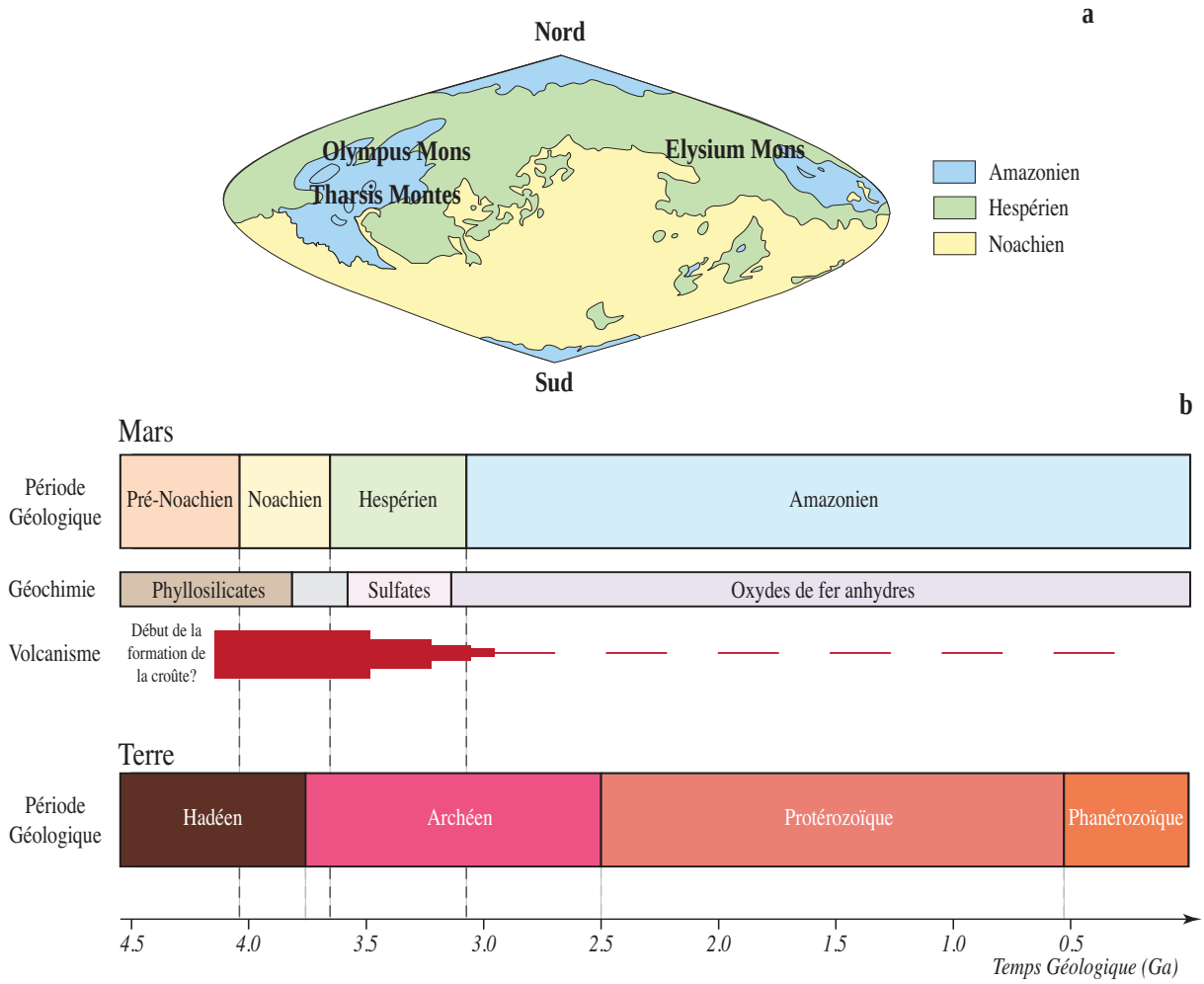


Figure B1 (a) Carte géologie simplifiée de Mars (Costard et al., 2006). (b) Échelle de temps géologique de la Terre (en bas), et de Mars (en haut). La géochimie sédimentaire et l'activité volcanique sont également présentées (Bibring et al., 2006; Ehlmann et al., 2011). L'âge relatif de Mars est calculé à partir de la densité relative des cratères liée aux études de météorites martiennes (Hartmann, 2005).

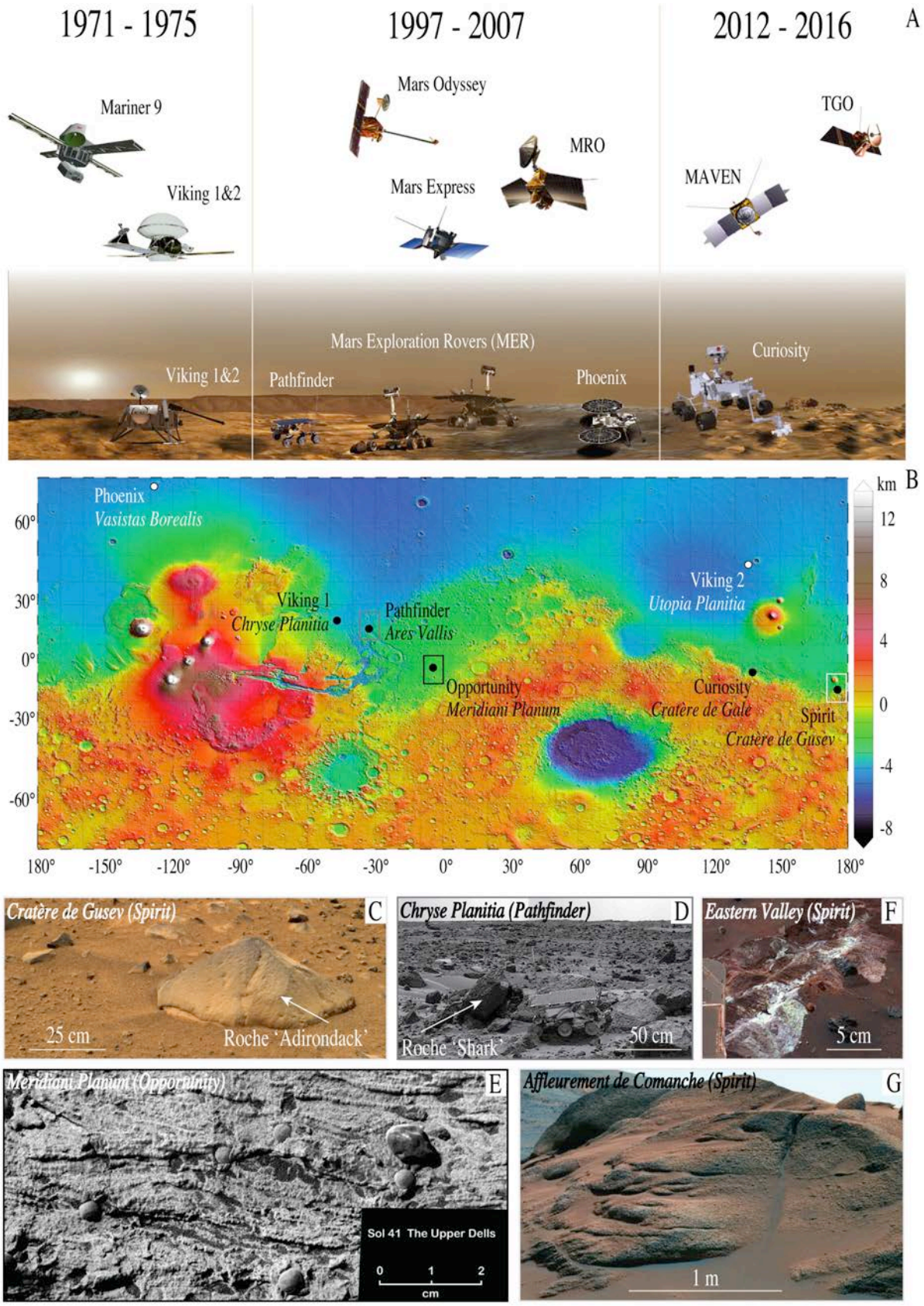


Figure B2 (a) Missions martiennes orbitales et *in situ* depuis 1971 à aujourd'hui. (b) Carte topographique de Mars illustrant la localisation des rovers et landers illustrée dans la figure (a) au-dessus. (c-h) sont des images prises par les rovers et landers Opportunity, Pathfinder et Spirit au niveau de roches et affleurements d'intérêts discutés dans la section 1-2.2.

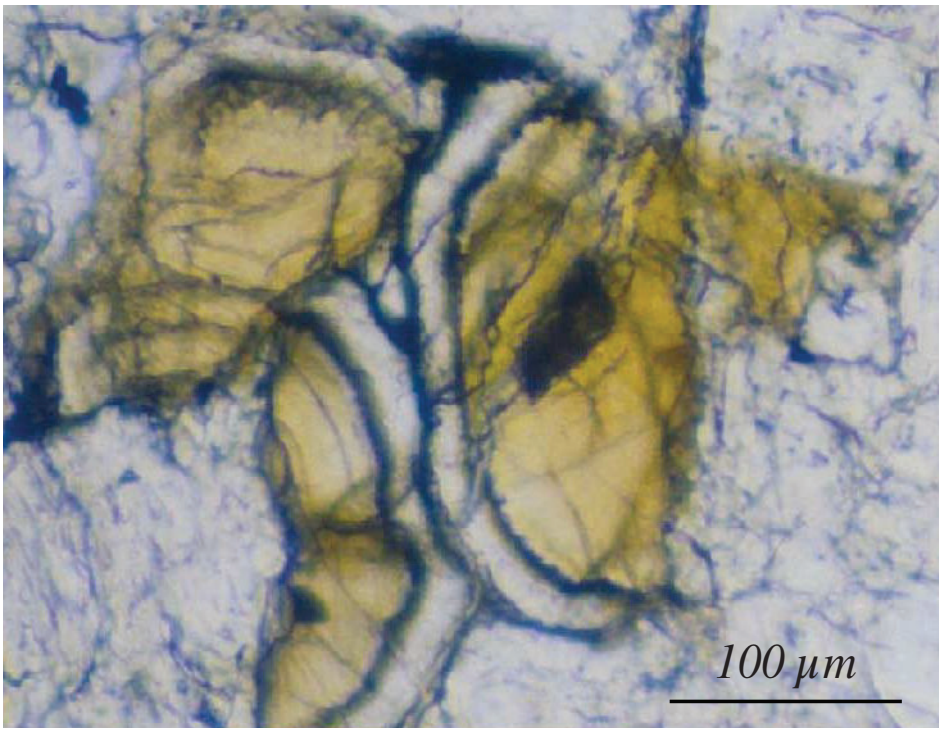


Figure B3 Image au microscope optique issue de Treiman et al. (2002) de globules de carbonate observés dans la météorite ALH 84001. Le centre est formé de carbonates ankéritiques et sidéritiques (respectivement $Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$ et $FeCO_3$), et les bordures sont composées de magnésites ($MgCO_3$). Les globules sont entourés d'orthopyroxènes et de feldspaths.

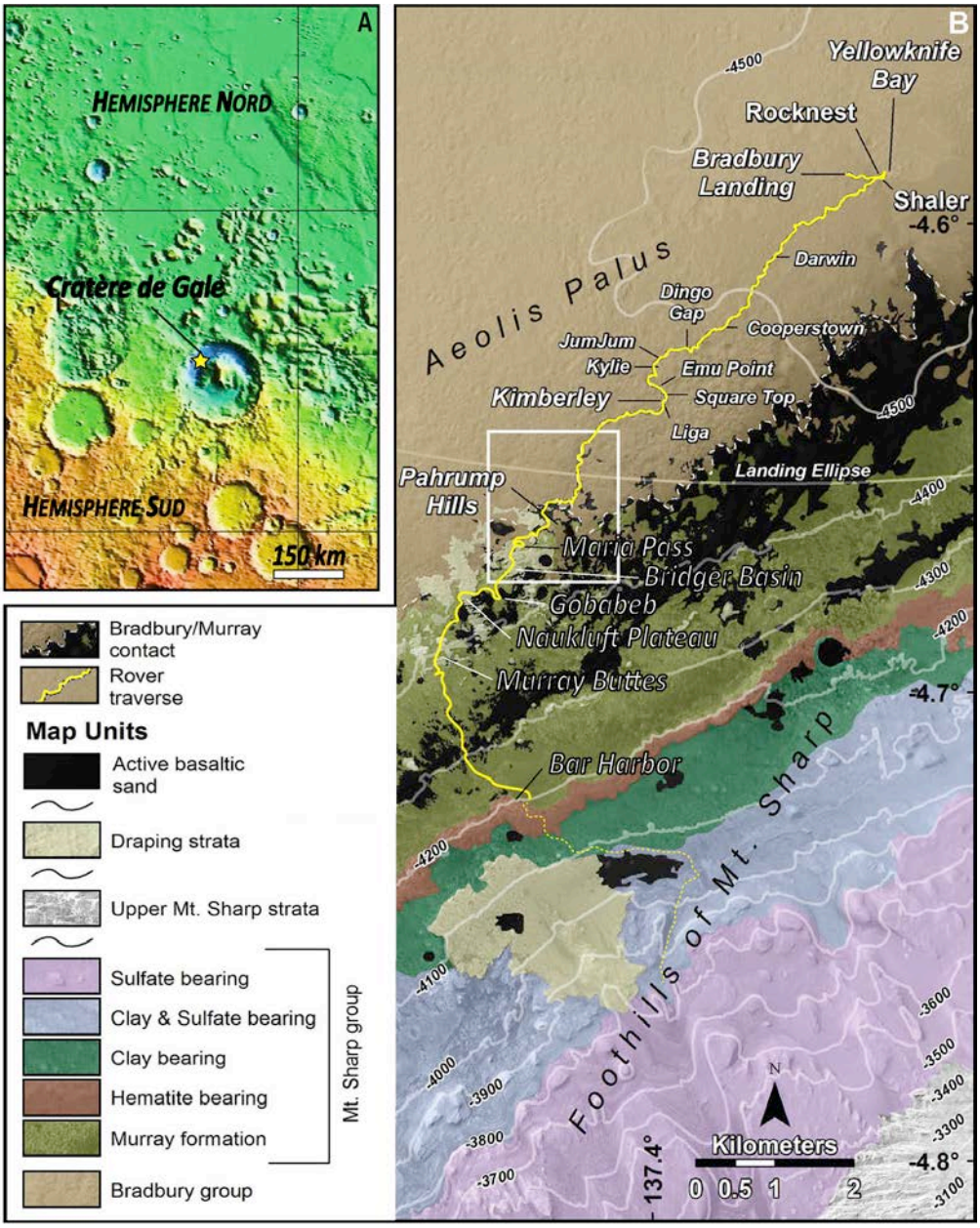


Figure B4 (A) Carte topographique de l'instrument *Mars Orbiter Laser Altimeter* (MOLA) à bord du satellite *Mars Global Surveyor* montrant la localisation du cratère de Gale au niveau de la dichotomie Nord-Sud. L'étoile jaune indique le site d'atterrissage *Curiosity*. (B) Traverse du rover Curiosity dans le cratère de Gale (trait jaune). Les différents terrains géologiques sont précisés dans la légende. Les noms indiqués sont des zones et cibles d'intérêts.

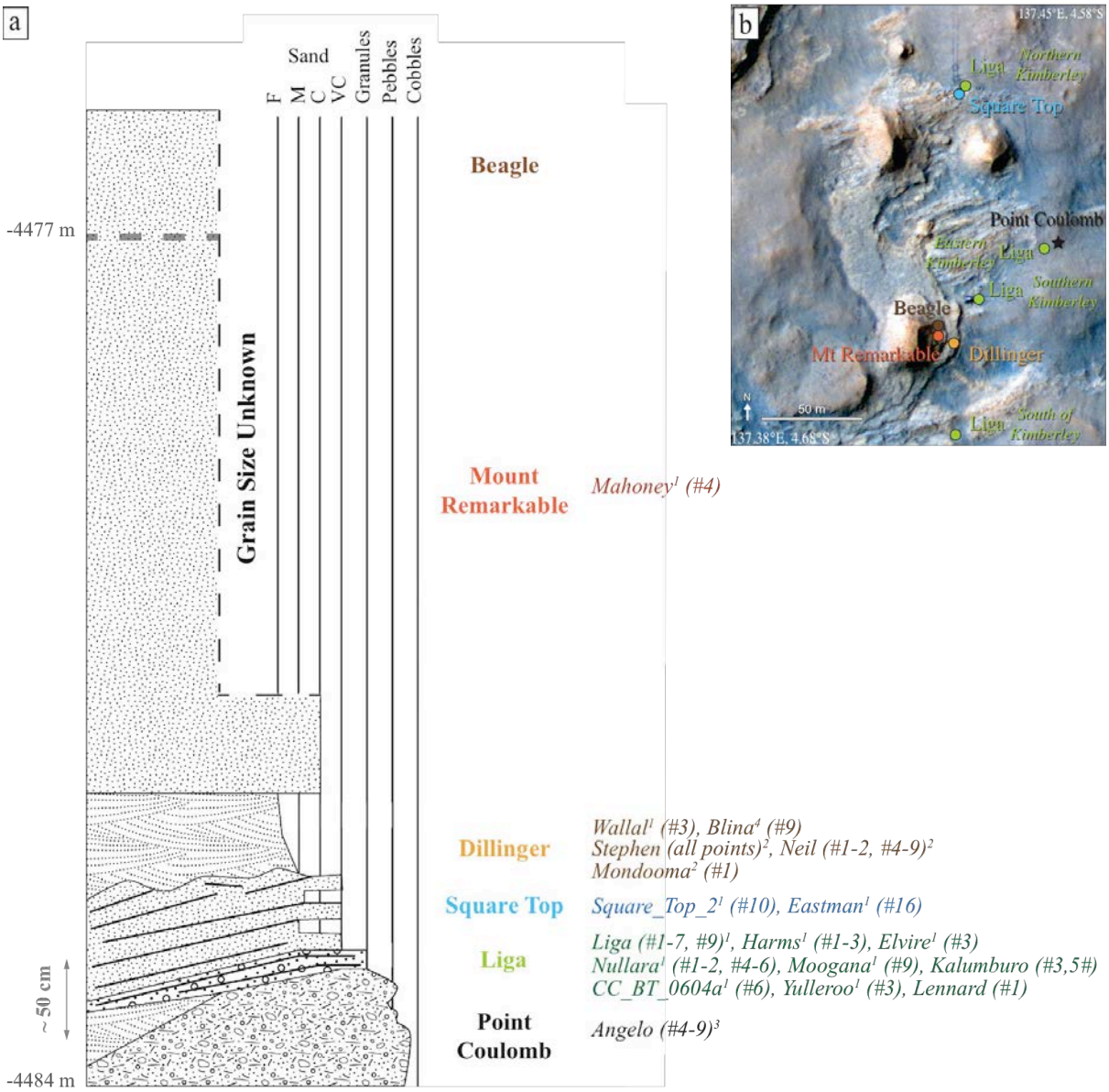


Figure B5 (a) Interpretative stratigraphic column of the Kimberley formation. '*Wallal*[1]' corresponds to targets located on sedimentary bedrocks, '*Mondooma*[2]' are targets located within fracture fills, '*Angelo*[3]' are targets located on igneous rocks, and '*Blina*[4]' are targets located on soil. Approximate elevation of the sedimentary column has been estimated by K. Stack et al. [2016]. (b) HiRiSE image of the Kimberley formation presenting the location of the six Kimberley members.

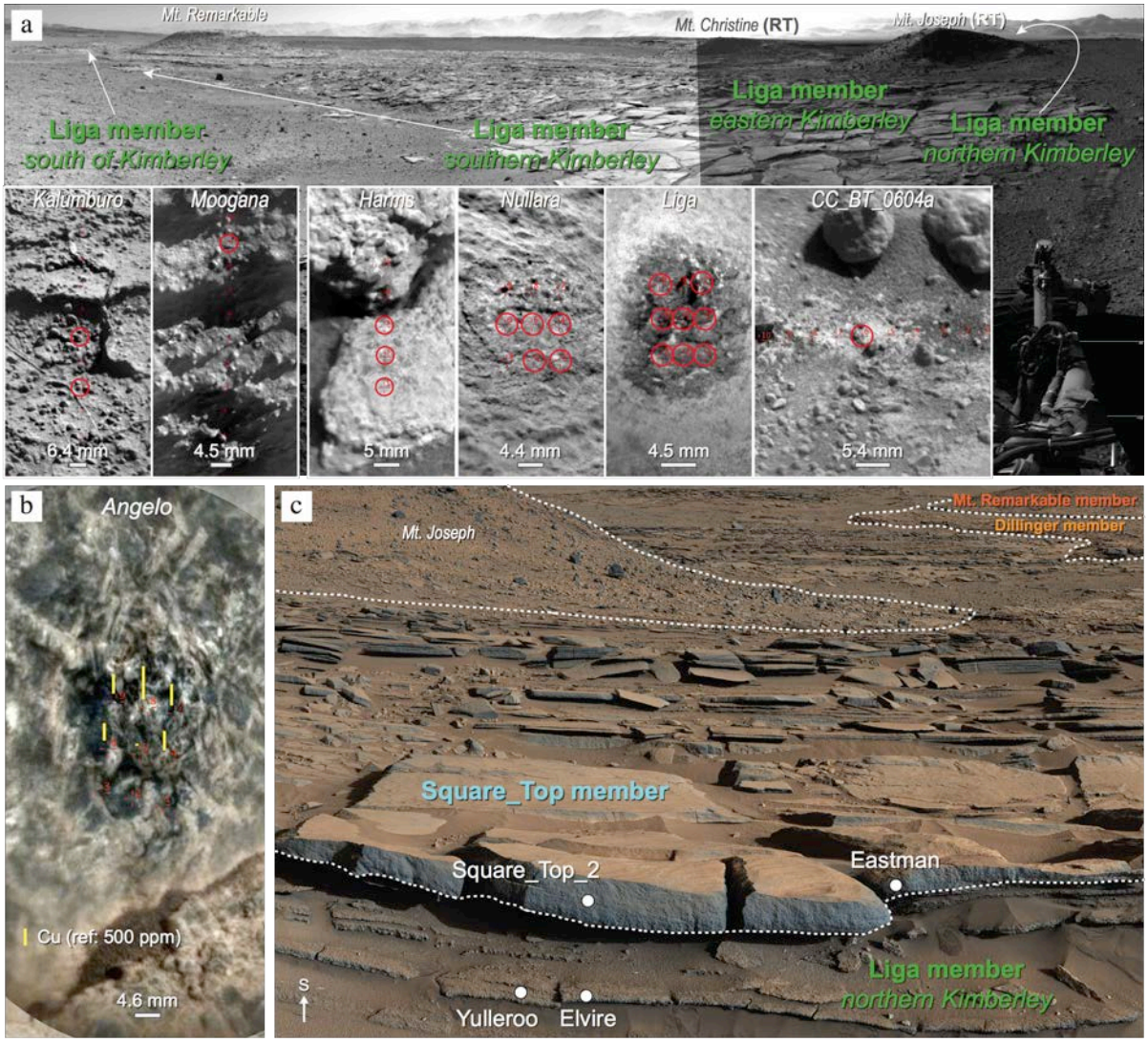


Figure B6 Facies of the lowermost part of Kimberley. (a) Navcam mosaic of Liga member modified from Le Deit et al. (2016) with RMI images of Kalumburo (sol 632), Moogana (sol 630), Liga, Harms and Nullara (sol 601), and CC_BT_0604a (sol 604). Red circles show the location of Cu-rich points in each target. (b) Mastcam mosaic of the northern Liga and the Square Top member modified from Le Deit et al. (2016). White dots locate targets with at least one point containing elevated Cu values (> 150 ppm).

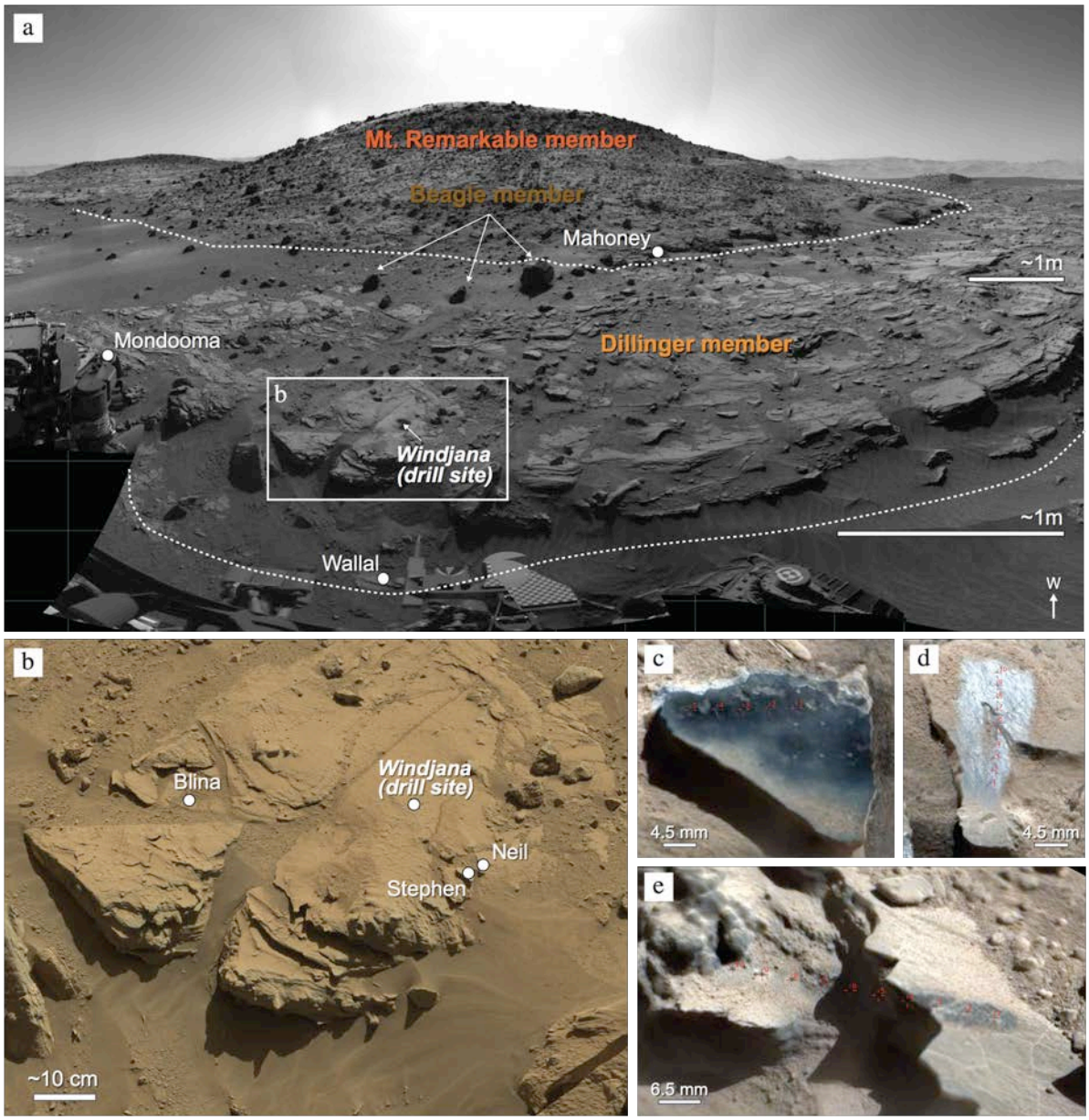


Figure B7 Facies of the uppermost part of the Kimberley formation. (a) Navcam mosaic of Dillinger and Mount Remarkable member modified from Le Deit et al. (2016). (b) Mastcam mosaic of the Windjana drill site modified from Le Deit et al. (2016). RMI images merged with Mastcam images of (c) Stephen (sols 611, 619 and 630), (d) Neil (sol 619) and (e) Mondooma (sol 625). The red and yellow arrows on (c) show the location of Stephen (sol 611) and Stephen_DP (sol 619) respectively. The white dots present the location of targets with at least one point containing elevated Cu values (> 150 ppm).

Articles Annexes

AGU PUBLICATIONS

JGR

Journal of Geophysical Research: Planets

RESEARCH ARTICLE

10.1002/2016JE005201

Key Points:
- Revised Li, Sr, Rb, and Ba abundances have been obtained with updated univariate calibrations
- The trace element abundances of alkaline and magnesian rocks are similar to the composition of monzonitic and basaltic clasts in NWA7533
- Alkali trace element enrichments are associated with K-bearing minerals such as alkali feldspars, K-phyllosilicates, and probably micas

Supporting Information:
- Table S1

Correspondence to:
V. Payré,
valerie.payre@univ-lorraine.fr

Citation:
Payré, V., et al. (2017), Alkali trace elements in Gale crater, Mars, with ChemCam: Calibration update and geological implications, *J. Geophys. Res. Planets*, *122*, doi:10.1002/2016JE005201.

Received 21 OCT 2016
Accepted 9 MAR 2017
Accepted article online 20 MAR 2017

©2017. American Geophysical Union. All Rights Reserved.

Alkali trace elements in Gale crater, Mars, with ChemCam: Calibration update and geological implications

V. Payré[1], C. Fabre[1], A. Cousin[2], V. Sautter[3], R. C. Wiens[4], O. Forni[2], O. Gasnault[2], N. Mangold[5], P.-Y. Meslin[2], J. Lasue[2], A. Ollila[4], W. Rapin[2], S. Maurice[2], M. Nachon[6], L. Le Deit[5], N. Lanza[4], and S. Clegg[4]

[1]GeoRessources, Université de Lorraine, Nancy, France, [2]Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, Université Paul Sabatier-OMP/CNRS, Toulouse, France, [3]LMCM, Muséum d'Histoire Naturelle, Paris, France, [4]Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, USA, [5]Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, LPG-Nantes, Nantes, France, [6]Earth and Planetary Sciences, University of California, Davis, California, USA

Abstract The Chemistry Camera (ChemCam) instrument onboard Curiosity can detect minor and trace elements such as lithium, strontium, rubidium, and barium. Their abundances can provide some insights about Mars' magmatic history and sedimentary processes. We focus on developing new quantitative models for these elements by using a new laboratory database (more than 400 samples) that displays diverse compositions that are more relevant for Gale crater than the previous ChemCam database. These models are based on univariate calibration curves. For each element, the best model is selected depending on the results obtained by using the ChemCam calibration targets onboard Curiosity. New quantifications of Li, Sr, Rb, and Ba in Gale samples have been obtained for the first 1000 Martian days. Comparing these data in alkaline and magnesian rocks with the felsic and mafic clasts from the Martian meteorite NWA7533—from approximately the same geologic period—we observe a similar behavior: Sr, Rb, and Ba are more concentrated in soluble- and incompatible-element-rich mineral phases (Si, Al, and alkali-rich). Correlations between these trace elements and potassium in materials analyzed by ChemCam reveal a strong affinity with K-bearing phases such as feldspars, K-phyllosilicates, and potentially micas in igneous and sedimentary rocks. However, lithium is found in comparable abundances in alkali-rich and magnesium-rich Gale rocks. This very soluble element can be associated with both alkali and Mg-Fe phases such as pyroxene and feldspar. These observations of Li, Sr, Rb, and Ba mineralogical associations highlight their substitution with potassium and their incompatibility in magmatic melts.

1. Introduction

1.1. Mars Science Laboratory Overview and ChemCam Results

The Curiosity rover that landed in Gale crater in August 2012 is equipped with a variety of instruments to investigate the surface of Mars. The main goal of the Mars Science Laboratory mission (MSL) is to study the geology and the atmosphere in Gale crater to look for habitable environments. The landing site, called Bradbury Landing, is located at the distal end of alluvial fans at the outlet of a fluvial channel named Peace Vallis [*Palucis et al.*, 2014; *Grotzinger et al.*, 2015]. After landing, Curiosity traveled toward Yellowknife Bay, an area characterized by fine-grained sedimentary rocks (sols 55–325). The first igneous rocks enriched in alkali elements relative to the average Martian crust were found as floats on Bradbury Rise near the uppermost part of the Yellowknife Bay formation [*Stolper et al.*, 2013; *Sautter et al.*, 2015]. Then, Curiosity explored waypoints named Cooperstown and Kimberley from sols 550 to 636, where K-rich sedimentary rocks were also encountered [*Le Deit et al.*, 2016]. From the landing site, the rover drove ~9 km before reaching the Pahrump Hills outcrop (sols 750–940), which was the first encounter with material belonging to the base of Mount Sharp, formally known as Aeolus Mons.

Two emission spectroscopy instruments on the rover analyze the chemical composition of rocks and soils: the Chemistry Camera (ChemCam) and the Alpha-Particle X-ray Spectrometer (APXS) [*Campbell*, 2012]. Major, minor, and trace elements are quantified by both instruments. ChemCam consists of two subsystems: a laser induced breakdown spectroscopy instrument (LIBS) able to detect and analyze major and minor element compositions [*Wiens et al.*, 2012; *Maurice et al.*, 2012, 2016] and a high-resolution Remote Micro-Imager (RMI) with a resolution of 40 μrad and a field of view of 20 mrad. This RMI gives context imaging to the chemical analyses performed by LIBS [*Le Mouélic et al.*, 2015]. By acquiring light-induced emission, the

LIBS is able to analyze elemental compositions of rocks and soils at distances from 1.5 to 7 m [*Wiens et al*., 2012; *Maurice et al*., 2016]. Thirty laser shots are usually performed to investigate a given point. Each target is analyzed by 5 to 25 observation points. In addition to the major elements, many minor and trace element detections were reported such as Li, Sr, Ba, and Rb [*Ollila et al*., 2014; *Fabre et al*., 2014]. As ChemCam is the first LIBS instrument developed and used on another planet, a careful calibration technique is needed [*Wiens et al*., 2013; *Clegg et al*., 2017].

In this paper, we broaden the calibration and the investigation of trace elements for Li, Rb, Sr, and Ba first studied by *Ollila et al*. [2014]. Indeed, for calibrations, this earlier study used a laboratory database containing 66 standards that did not adequately cover the compositional ranges that have been encountered in Gale crater. As a result, *Clegg et al*. [2017] expanded and updated this database to ~400 diversified standards with a larger range of concentrations, which was used to better quantify the major elements. Here univariate calibration models are used on these new data to better constrain the quantification of Li, Rb, Sr, and Ba compositions obtained during the first 1000 sols (Martian days). We discuss possible igneous and/or alteration processes that could explain elevated trace element contents in comparison with most of Gale crater materials. Finally, we broaden the discussion by comparing the distribution of Li, Sr, Rb, and Ba concentrations in Gale crater with their compositions in Martian meteorites, including the breccia NWA 7533.

1.2. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

ChemCam uses a pulsed laser to ablate nanogram to microgram quantities of geological samples at distances varying from 1.56 to 7 m and then collects the light emitted by the deexcitation of ions, atoms, and molecular species constituting the plasma generated by the laser ablation of the target. These emissions occur at characteristic wavelengths which ChemCam records from the ultraviolet to the visible and near infrared [*Maurice et al*., 2012; *Wiens et al*., 2012]. The laser system generating the beam produces a focused spot on targets with a diameter between 350 and 550 μm [*Maurice et al*., 2012]. This enables us to analyze nearly pure minerals when they are larger than the spot size. This aspect is described in section 4. The light is received by a 110 mm diameter telescope on the mast of the rover. It is focused into an optical fiber which transports the signal to a demultiplexer and three spectrometers covering 240–850 nm [*Wiens et al*., 2012], located in the body of the rover. The emitted photon energies are analyzed by spectrometry to determine the elemental composition of the target (for reviews of LIBS, in general, see *Cremers and Radziemski* [2006] and *Miziolek et al*. [2006 and references therein]). Each ChemCam target is observed by using a raster pattern (the most used are 1×5, 1×10, and 3×3) to obtain a better sampling of the bulk rock and to observe the compositional variability of a target. ChemCam is sensitive to many chemical elements and is used to detect or quantify the concentrations of all major elements (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, and K [*Wiens et al*., 2013; *Clegg et al*., 2017]) and a large set of minor and trace elements such as H [*Schröder et al*., 2015; *Rapin et al*., 2016]; C [*Beck et al*., 2016]; P, S, and Ni [*Forni et al*., 2015; *Nachon et al*., 2014, 2016; *Meslin et al*., 2016]; Cl [*Meslin et al*., 2016]; Li, Sr, Ba, and Rb [*Ollila et al*., 2014; *Fabre et al*., 2014]; Mn [*Lanza et al*., 2015, 2016]; F [*Forni et al*., 2015; *Meslin et al*., 2016]; Zn [*Lasue et al*., 2016]; Cu [*Payré et al*., 2016]; and N and Cr. Most of these elements are also discussed in *Wiens et al*. [2015] and *Maurice et al*. [2016]. For most elements there are many LIBS emission lines. Considering an optically thin plasma, the emission line (peak) intensity is often a linear function of the element concentration. Yet self-absorption can occur in particular cases like in a thick plasma with high density or depending on the nature of the matrix analyzed: outer layers of plasma absorb photons emitted by the central portion of the plasma. In such cases, the curves of the peak intensity versus the element concentration exhibit saturation [*Ollila et al*., 2014]. The RMI provides geological context images and documents the accurate location of each LIBS pit. This is the highest-resolution remote imager on Curiosity, identifying 0.4 mm features from a 10 m distance [*Maurice et al*., 2016; *Le Mouélic et al*., 2015].

Ollila et al. [2014] and *Fabre et al*. [2014] have already used different analysis techniques (univariate and multivariate partial least squares models) on ChemCam LIBS spectra to quantify data from Li, Sr, Rb, and Ba. These trace element calibration curves, down to several ppm, were used as a rapid tool to identify anomalous materials along the traverse. In this study, we update the Li, Sr, Rb, and Ba calibrations performed by *Ollila et al*. [2014] using a new laboratory database containing a wider diversity of geological samples, with ranges of concentrations that better represent the chemical diversity at Gale crater on Mars [*Clegg et al*., 2017].

1.3. Terrestrial Geological Occurrences of Li, Sr, Rb, and Ba

Lithium, strontium, rubidium, and barium concentrations are helpful to understand the geological processes that have acted on the materials under study. In igneous materials, Li occurs predominantly in silicate minerals and is widely present as an accessory element in K-feldspars, micas, and lepidolites, where it can substitute for Na, K, and Mg. During magmatic processes Li^{2+} can replace Fe^{2+} and Mg^{2+} in pyroxenes [*Ure and Berrow*, 1982]. Strontium may substitute for Ca and K in minerals in midstage melt differentiation. As a result, elevated Sr abundances are mostly found in intermediate rocks rather than in evolved igneous rocks. Strontium is mainly associated with K-feldspars, plagioclases, and fluorapatites where it can substitute for calcium [*Elliott*, 1994; *Deer et al*., 2001]. Rubidium is an incompatible element that has a similar ionic radius to potassium. As a result, it is mostly associated with potassic magmatic phases found in late stage of differentiation: micas and K-feldspar [*Deer et al*., 2001]. As the Ba^{2+} ion has a size close to K^{+} radius (as well as Rb), it is able to substitute for K within felsic minerals like alkali feldspars and micas [*Deer et al*., 2001]. This element is also a major component of Ba-hydroxylapatite. Note that apatite is a ubiquitous accessory mineral found within both mafic and felsic igneous rocks.

In sedimentary rocks, Li can be liberated especially at low pH levels by the weathering of secondary clay minerals [*Lyons and Welch*, 1997]. However, lithium-fluoride and lithium-phosphate compounds easily form, and due to their low solubility, Li becomes relatively immobile [*Stubblefield and Bach*, 1972]. In addition, lithium can be significantly adsorbed by clays such as illite. Li also occurs in mica alteration products and Mg-amorphous materials where it can substitute for Mg and Al. Strontium is strongly mobilized during weathering, especially in oxidizing acid environments, and is incorporated in clay minerals. Moreover, Sr^{2+} can replace Ca^{2+} in feldspars, carbonate minerals, and in sulfate and phosphate minerals (Ca-sulfate and Ca-phosphate). Additionally, Sr^{2+} can substitute for Ba^{2+} in sulfate minerals such as barite ($BaSO_4$) [*Simmons*, 1999]. Yet elevated amounts of strontium are mainly related to feldspar within alkaline rocks. Rubidium is mainly present in arkosic and feldspathic sandstones. In addition, during weathering, Rb is easily sorbed at high pH on potassic clay minerals like illite [*Heier and Billings*, 1970]. As a result, rubidium is mainly associated with potassic phases within alkali-rich rocks. Finally, similarly to rubidium, barium is mostly hosted within potassic minerals like K-feldspars and clay minerals, even though Ba shows a stronger affinity with feldspars rather than phyllosilicates [*Wedepohl*, 1978]. Moreover, barium abundances are depleted in sandstones and elevated amounts mainly indicate potassic materials [*Deer et al*., 2001]. During weathering, barium is easily sorbed by clay minerals and Fe-Mn-oxides [*Kabata and Pendias*, 2010].

These lithophile elements are in relatively high concentrations in alkaline igneous and sedimentary rocks, as well as in clay minerals. Many of these minerals and rocks were found by Curiosity at Gale crater on Mars. *Sautter et al*. [2015] and *Cousin et al*. [2017] described the observation of numerous felsic intrusive and volcanic materials in Gale, especially in the Hummocky plains, at the Bradbury landing site, and in the Kimberley formation. Potassic sandstones were encountered in Gale crater, especially at Kimberley [*Le Deit et al*., 2016], but also at Shaler [*Anderson et al*., 2015]. A number of pebble targets present a felsic composition [*Meslin et al*., 2013; *Cousin et al*., 2014]. *Léveillé et al*. [2014] described Mg-rich raised ridges enriched in clay minerals in Sheepbed mudstones in the Yellowknife Bay formation. Thus, relatively high Li, Sr, Rb, and Ba contents are to be expected in Gale crater. Quantification of these elements enables us to better constrain the potential minerals present within ChemCam targets and the environmental conditions that produced the inferred mineral phases.

2. Methods

2.1. New Laboratory Database

The original ChemCam calibration was done by using 66 pressed powder geochemical standards that were probed with the flight model before integration into the Curiosity rover [*Wiens et al*., 2013; *Ollila et al*., 2014]. *Ollila et al*. [2014] used this first version of the standard database, including the eight ChemCam Calibration Targets (CCCTs) [*Fabre et al*., 2011; *Vaniman et al*., 2012; *Wiens et al*., 2012] regularly analyzed with ChemCam on board the Curiosity rover. All other laboratory standards were pressed powder pellets consisting of material from igneous (63% of all data) and sedimentary (37%) rocks. However, this original database did not adequately cover all the compositional ranges that could be encountered in Gale crater. There are also significant gaps in the range of Li, Sr, Rb, and Ba concentrations in the calibration targets (CCCTs; Table 1).

Table 1. Trace Element Compositions in ppm in ChemCam Calibration Targets (CCCT) Onboard Curiosity Rover[a]

	Li (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
Macusanite	3528	1.3	1.3
Norite	44	284	355
Picrite	7.2	1481	1283
Shergottite	7.5	654	1158
Kga-Med-S	7433	152	140
Nau2-Low-S	7433	236	162
Nau2-Med-S	7433	185	107
Nau2-High-S	7433	144	56

[a]*Fabre et al*. [2014] and *Vaniman et al*. [2012].

Thus, a larger diversity of standards with a large range of values was necessary to cover the Martian compositions and better constrain, among other elements, the abundances of strontium, lithium, barium, and rubidium. The details of their analyses and their compositions are described in *Clegg et al*. [2017].

The selected standards were chosen to cover the range of elemental abundances that are being encountered along Curiosity's traverse. The new laboratory database distribution used in this study for lithium, strontium, barium, and rubidium concentrations are shown in Figure 1. More than 400 standards were used including replicates of the eight CCCTs that mimic Martian rock compositions: synthetic glasses (shergottite, norite, and picrite), synthetic sulfate-bearing ceramics (from low to high sulfur content: NAU2-Lo-S, NAU2-Med-S, NAU2- Hi-S, and KGA-Med-S), and macusanite, a peraluminous obsidian glass [*Vaniman et al*., 2012; *Fabre et al*., 2011]. The new standards are mostly homogeneous pressed powder pellets with grain sizes usually smaller than 20–60 μm, and their compositions were analyzed by XRF and spectrometry including laser ablation- inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) [*Wiens et al*., 2013; *Clegg et al*., 2017]. They are homogeneous at the laser beam scale. This database is used to calibrate the measurement of major and minor elements.

This set of standards covers a high diversity of rocks from various places: natural and synthetic sedimentary rocks (41.5% of standards), igneous rocks (43.5%), metamorphic rocks (5%), minerals (6.4%), evaporites, ores, and precipitate materials (3.4%). This new database is described in more detail in *Clegg et al*. [2017].

2.2. Experimental Setup

The spectra were obtained by using the Los Alamos National Laboratory (LANL) test bed which consists of the ChemCam engineering model mast unit (laser, telescope, imager, and associated electronics) and a laboratory copy of the body unit (optical demultiplexer, three spectrometers, electronics, and data processing unit), similar to the setup used by *Wiens et al*. [2013]. This test bed uses a Nd:KGW (neodymium-doped potassium gadolinium tungstate) pulsed laser providing an energy up to 14 mJ at 1067 nm on the target. The laser spot size on the target is smaller than 550 μm, and the light of the laser-induced plasma is collected by a coaxial telescope to be distributed to three spectrometers: ultraviolet (240.0–342.2 nm), violet (VIO; 382.1–469.3 nm), and visible to near infrared (VNIR; 473.7–906.5 nm) [*Maurice et al*., 2012; *Wiens et al*., 2012]. As optical differences exist between the flight and test bed models, instrument response functions (IRF) have been quantified [*Wiens et al*., 2012; *Clegg et al*., 2017]. The LIBS spectra recorded on Mars are thus multiplied by this IRF to produce calibrated spectra in photons. More technical details are available in *Wiens et al*. [2013] and *Clegg et al*. [2017].

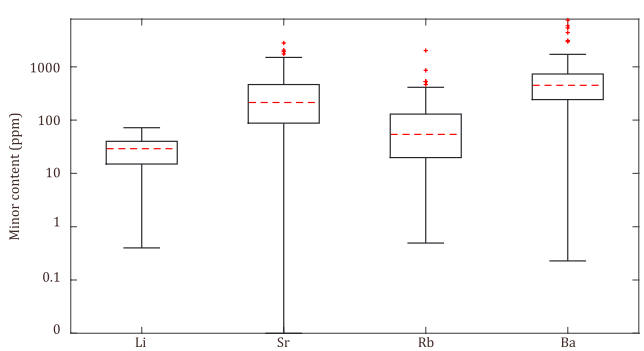


Figure 1. Boxplot of Li, Sr, Rb, and Ba concentration distribution within the laboratory database, described by *Clegg et al*. [2017]. The median is the dashed red line, the lower edge is the first quartile, and the upper edge is the third quartile. The lines on each side extend to the most extreme values except the outliers (red crosses).

For our investigation, the standards are placed into a vacuum chamber, which is pumped down and filled with 7 torr (933 Pa) CO_2, to simulate Martian pressure. For these calibrations, the laser source is placed 1.6 m away from the samples, where the flux is 1.5 GW/cm^2. Each standard is probed in five separate locations, and each location was probed with 50 laser shots to minimize any effects of heterogeneity in the sample.

This specific distance provides the possibility to compare between the ChemCam in-flight and the laboratory test bed using the onboard CCCTs in order to control the validity of the quantification.

2.3. Univariate Calibration

The trace element emission peaks with the greatest stability and the fewest interferences were previously identified by *Fabre et al*. [2014] for Li at 670.96 nm and Sr at 421.67 nm and by *Ollila et al*. [2014] for Rb at 780.2 nm and Ba at 455.53 nm. This is described in greater detail in section 3. For each sample of the new ground calibration database (section 2.1), five LIBS analyses were made on separate locations on each target, the 50 spectra at each location are averaged, then the average spectrum goes through the standard ChemCam data pipeline, including preprocessing and continuum subtraction, and Earth-to-Mars correction [*Wiens et al*., 2013]. These spectra are normalized to the spectral range; i.e., for each pixel the intensity is divided by the sum of the intensities of the studied peak spectral range [*Wiens et al*., 2013]. The selected emission lines of the five LIBS spectra processed for each sample are fitted with a Voigt function, and the long-baseline background is subtracted by a parabolic fit using an Interactive Data Language program. All possible overlapping lines are deconvoluted in order to minimize their interference with the studied elemental peaks. The integrated areas obtained from the selected lines are calculated and then ratioed to their composition in order to obtain a calibration curve for each element. Error bars shown in the calibration curves in Figures 3, 6, 9, and 11 represent the standard deviation calculated on the concentrations obtained by XRF and spectrometry measurements (on the *y* axis) and on the averages of the five areas obtained from the LIBS analysis (on the *x* axis).

In order to check the quality of each peak fitting, a fitting error is calculated for each sample spectrum (for each element) on a portion of n pixels. The error is determined by the sum of the square of the residuals between the real spectra (s_i) and the calculated Voigt function (v_i) for each pixel:

$$\text{fitting error} = \sum_{i=1}^{n} (s_i - v_i)^2$$

Several calibration equations can be deduced from these fittings. The accuracy of the univariate model is characterized by calculating the calibration error called the root-mean-square error (RMSE) of cross validation between the concentrations of the laboratory standards measured and the calculated predictions [*Wiens et al*., 2013; *Clegg et al*., 2017]. We usually consider that the model with the lowest RMSE is the most representative model. These predicted values are calculated by using the averaged area of a given line and by applying the equation of the calibration curve to obtain predicted abundances. The RMSE is the accuracy calculated by using the predicted and reference values for each standard of the training set. It is the square root of the sum of the square of the differences (d_i) between the predicted value (p_i) and the reference value (r_i) ($d_i = r_i - p_i$), divided by the number of the data points in the calibration (n):

$$\text{RMSE}\left[\left(\sum_{i=1}^{n} d_i^2\right)/n\right]^{1/2}$$

The estimates of the prediction error, the root-mean-square error predictions (RMSEP), have been calculated for Li, Sr, and Ba on the CCCTs on board the rover in order to verify the consistency between predictions and known values. We calculated the reliable limits of detection of the selected calibrations by using the 95% confidence bands method called LOD3 described in *Lasue et al*. [2012].

2.4. Previous Studies on Li, Sr, Rb, and Ba Calibrations

The LIBS technique is increasingly used for a variety of applications on Earth. Numerous papers present different types of calibration for trace elements including Li, Sr, Rb, and Ba for diverse applications with geological, environmental, biological, or medical goals. The following subsection discusses some relevant examples. Note that the presented applications were performed by using a different experimental setup from ChemCam and cannot be applied to Martian data.

2.4.1. Terrestrial LIBS Applications for Trace Element Quantification

Lithium calibration using LIBS has been developed by several studies. *Fabre et al*. [2002] calibrated lithium with a 266 nm neodymium: yttrium/aluminum/garnet (Nd:YAG) laser by using univariate calibration on Li I 670.7 nm, an unresolved doublet, in several natural minerals and synthetic glasses in a constant argon

atmosphere. Two distinct linear relationships between line intensity and Li concentration have been observed, one up to 0.3% and the other one between 0.3% and 8.5%. *Sweetapple and Tassios* [2015] used LIBS in ambient indoor atmospheric conditions to calibrate lithium. Their model was based on univariate calibration on the Li I 812.644 nm line. In order to deal with the physical and chemical matrix effects [*Hark and Harmon*, 2014], they used two different suites of samples: a series of synthetic silicate glass standards up to LiO_2 = 13.5 wt % and a series of six lithium-bearing rock and mineral standards pressed as pellets with LiO_2 up to 5.5 wt %. Synthetic glass calibration used a second-order polynomial function and displayed a large degree of self-absorption for lithium at high concentrations, while a linear curve was more appropriate for pressed pellet calibration. This self-absorption is clearly due to the absorption of emission from lithium in the hotter part of the plasma by lithium in the cooler part of the plasma. They observed that polynomial functions estimate lithium better in the two kinds of matrix.

Strontium abundances in solid materials have been studied in several papers. *Mansoori et al*. [2011] analyzed the Sr composition of cement powders by using Sr II 407.77 nm line to build a univariate calibration curve by using the ratio of the Sr line to the Ca II 306.85 nm line. They estimated a limit of detection (LOD) of 20.3 ppm. *Martin et al*. [2012] studied $CaCO_3$ pellets doped with strontium to calibrate the Sr I 460.8 nm line with a univariate model. They also tested multivariate analysis on the full spectrum. Their LOD was even lower, at 10 ppm.

Finally, barium has been studied by *Essington et al*. [2009]. They calibrated barium with univariate models on the 455.5, 493.4, and 553.55 nm lines. They observed that the best line to quantify Ba content is the 493.4 nm peak based on a strong correlation between peak area and barium concentration and a low relative error of prediction. *Eppler et al*. [1996] used doped sand and soils to calibrate the Ba 233.5 nm line with a univariate model using a LIBS setup under atmospheric pressure.

All these authors used distinct standards and experimental setups for calibration. In any case, they preferred univariate models to quantify lithium, strontium, rubidium, and barium. As a result, using the univariate method to calibrate these elements with ChemCam seems reasonable.

2.4.2. Previous ChemCam Trace Element Calibrations

Fabre et al. [2014] calibrated lithium and strontium by using the CCCT's synthetized glasses doped with these elements onboard Curiosity. *Ollila et al*. [2014] calibrated Li, Sr, Rb, and Ba with additional geological standards by using the ChemCam flight model (FM) in Martian conditions ($P_{CO2} \sim 9$ mbar).

Fabre et al. [2014] quantified Li by using the Li I 670.7 nm line for univariate calibration. *Ollila et al*. [2014] used the ChemCam flight model (FM) under Martian conditions ($P_{CO2} \sim 9$ mbar). They used the Li I 670.7 nm line to build a univariate calibration using geological standards. They also tested partial least square (PLS) multivariate analysis on the full spectra, on the spectral range (e.g., VNIR spectrometer range only), and on a reduced wavelength range focusing on 33 channels over the Li I 670 nm and Li I 813 nm peaks. This latter and the univariate calibration provided very similar results, but they preferred the univariate model since fewer negative values were predicted. Their root-mean-square error of prediction (RMSEP) is 40 ppm.

Fabre et al. [2014] quantified Sr by using the Sr II 421.7 nm line for univariate calibration. They calculated a RMSE of 154 ppm. *Ollila et al*. [2014] built a univariate calibration by using the Sr II 421.7 nm line on various geological standards and only igneous samples. They also tested PLS on the full spectra, on the spectral range, and on a reduced wavelength range focusing on 27 channels over Sr II 407.89 nm, Sr II 421.67 nm, and Sr I 460.86 nm lines. They observed greater accuracy by using only igneous standards. This latter PLS and the univariate models are very similar, but they chose to quantify data from the first 100 sols of Gale using PLS since univariate estimates are slightly higher across the concentration range. Their RMSEPs were respectively 160 and 170 ppm.

Cousin et al. [2011] detected several Rb lines on various geological materials with a ChemCam mast unit and Ocean Optics spectrometers, and with samples under a simulated Martian atmosphere. *Ollila et al*. [2014] used the Rb I 780.2 nm for a univariate calibration by using 53 reference standards. They also tested PLS on the full spectrum, on the spectral range (VNIR spectrometer range), and on reduced wavelengths focusing on 10 channels over Rb I 303.28/303.30 nm and Rb I 780.2 nm lines. This latter PLS model and the univariate were both used for the first 100 sols quantification since they are very similar. Their RMSEPs were respectively 30 and 50 ppm.

Table 2. Summary Table of Li, Sr, Rb, and Ba Quantifications of ChemCam Data

	Input	Peak Fitting					Calibration Equation	Validity	RMSE (ppm)	LOD (ppm)
		Peak (nm)	Function	Baseline	Range (nm)	Deconvolution (nm)				
Li	Clean Calibrated Spectra[a]	670.97	Lorentz	Parabolic	669.9–674.0	Si: 670.12 Ca: 671.85	$y = 4.04\ E6\ x^2 + 34060x$	Area < 1.8 E − 3	5	5
Sr		421.67			421.4–422.3	Ca: 422.055	$y = 7.99\ E9\ x^2 + 17.16\ E5\ x$	Area < 4.0 E − 4	150	87
Rb		780.24			779.3–781.0	None	$y = 2.83\ E7\ x^2 + 27.77\ E4\ x$	Area < 1.2 E − 3	34	26
Ba		455.55			454.4–456.2	Ti: 454.6 455.09 455.68 Ti/Si: 455.35	$y = 3.74\ E9\ x^2 + 18.81\ E5\ x$	Area < 1.2 E − 3 $SiO_2 < 70$ wt %	334	120

[a]Clean Calibrated Spectra (CCS) are processed spectra as described in *Wiens et al*. [2013].

Ollila et al. [2014] used the Ba II 455.53 nm line for univariate calibration by using 55 various geological standards. They also tested PLS on the full spectra, on the individual spectrometer ranges (violet and VNIR spectrometer ranges), and on reduced wavelength ranges of 30 channels over each of the following emission lines: Ba II 455.53 nm, Ba II 493.55 nm, Ba II 614.34 nm, Ba I 650.06 nm, and Ba I 728.23 nm. This latter PLS model tends to predict slightly higher values than the univariate, and there is considerable scatter between the abundances, but there is a fairly good correlation between the two models. Both were used for barium quantification for samples in Gale crater. RMSEP values are respectively 670 and 640 ppm.

Fabre et al. [2014] used eight standards for calibration including four glasses and four synthetic ceramics, corresponding to the CCCTs [*Wiens et al*., 2012]. Even if calibration using the onboard standards prevents any bias between Martian and laboratory environments, the low number of samples, their nature, and texture are not diversified enough to match with Gale materials. In addition, lithium contents in the ceramics are similar, providing only five distinct concentrations in only a narrow compositional range. As a result, using a laboratory database with more numerous and various standards with a larger compositional range than *Ollila et al*. [2014] and *Fabre et al*. [2014] studies is useful for calibration.

In conclusion, *Ollila et al*. [2014] tested both univariate and multivariate analysis. They showed that the PLS method is valid and comparable to univariate results when focused on reduced wavelength ranges around the selected lines from samples under a simulated Martian atmosphere and using the ChemCam flight model. Most authors prefer to calibrate Li, Sr, Rb, and Ba by using univariate models rather than PLS. As a result, using univariate calibrations seems reasonable.

3. New Calibration Curves

Table 2 summarizes the final parameters used for calibrations and for Martian quantifications for each element. Table 3 compares *Ollila et al*. [2014] calibrations and predictions with this study.

3.1. Lithium

3.1.1. Lithium Calibration

As discussed in *Ollila et al*. [2014], an unresolved doublet at 610.52/610.52 nm, a second unresolved Li doublet at 670.96/670.98 nm, and a third unresolved Li doublet at 812.85/812.87 nm can be studied for quantification. Here we prefer to use the doublet at 671 nm since it is still present even at the lowest concentration in the data set [*Ollila et al*., 2014]. We normalize each spectrum to the VNIR range. This selected peak is shown in Figure 2a. However, a Si line at 670.12 nm and a Ca line at 671.85 nm can interfere with lithium peaks. Thus, these peaks are carefully deconvoluted to be able to separate the different elements.

In the new database a few standards contain very high Li concentrations: GUWGNA with 2276 ppm and five other samples having between 100 and 1000 ppm of lithium: SRM97A (510 ppm), SRM98A (325 ppm), UNSZK (278.74 ppm), SGR1 (147 ppm), and GBW07311 (131 ppm). All others contain concentrations lower than 72 ppm as presented in Figure 1. It is important to notice that 90% of this new database display Li contents below this value. Since 99.9% of the Martian lithium data have peak areas corresponding to under the 72 ppm from the database, we prefer to focus on these low values for all following lithium models. This "restricted database" contains 95 standards.

Table 3. Comparison of Li, Sr, Rb, and Ba Calibrations of ChemCam Data[a]

		Ollila et al. [2014]	This study
Lithium	Number of standards	32	88
	Calibration model	Univariate	Univariate
	RMSE (ppm)	36	5
	Comments	Standards < 510 ppm Some negative values	Standards < 72 ppm No negative values
Strontium	Number of standards	59	170
	Calibration model	PLS[b] and univariate	Univariate
	RMSE (ppm)	160	150
	Comments	No sedimentary standard	No outlier standard (UNSAK)
Rubidium	Number of standards	53	106
	Calibration model	PLS[b]	Univariate
	RMSE (ppm)	33	34
	Comments	Standards < 257 ppm	Standards < 413 ppm
Barium	Number of standards	55	255
	Calibration model	PLS[b] and univariate	Univariate
	RMSE (ppm)	640 - 670[c]	334
	Comments	No Si-rich standards Some negative values	No Si-rich standards No negative values

[a]Comparison between *Ollila et al.* [2014] and this study calibrations and ChemCam predictions. Predictions are generally in agreement between the two calibrations, but with improvements in accuracy in most cases.
[b]PLS used here is called PL3 in *Ollila et al.* [2014] and reduced the wavelengths to several channels around the selected peaks.
[c]The 640 ppm is the RMSE of PLS3, and 670 ppm is the RMSE of the univariate model.

Four calibration curves have been obtained for lithium (Figure 3). Two of them, "restricted-lin" and "restricted-pol," use all standards from the new database (-lin for linear and -pol for polynomial). The two others, "low_std-lin" and "low_std-pol," consider only standards having low-peak-area standard deviations, e.g., <0.2 times the mean. Samples that are heterogeneous at the LIBS spot scale are thus disregarded.

Considering this database, a linear calibration curve (restricted-lin: gray line in Figure 3a) passing through 0 fits all the data quite well. The resulting RMSE is good, 5.8 ppm, but the highest Li contents (>53 ppm) are less constrained and are quite underestimated (Figure 3a). Thus, applying a second-order polynomial law (restricted-pol: dashed black line in Figure 3a) that may reflect potential self-absorption in the plasma better predicts low and high values (Figure 3a), with a RMSE of 5.7 ppm.

If we now consider this database only including standards displaying the lowest standard deviations (88 standards), characteristic of quite homogeneous standards, a linear function ("restricted-low_std-lin") fits the data quite well but may also underestimate high values (gray line in Figure 3b). A second-order polynomial law ("restricted-low_std-pol") better constrains the data (dashed black line in Figure 3b). The two RMSEs are nearly identical, with 5.4 ppm and 5.3 ppm, respectively.

These accuracies are relatively good, and the polynomial functions give a better fit to the considered range of abundances. In LIBS calibration this polynomial form is classically observed for light elements with low first ionization potentials and is usually due to self-absorption [*Fabre et al.*, 2002; *Sweetapple and Tassios*, 2015].

Looking at the residuals of polynomial models in comparison with linear models, we can observe in Figures 4a and 4b that they are very similar. Low abundances are better constrained by the polynomial calibrations. For higher values, polynomial and linear models both give similar results.

We applied the calibrations described above to the CCCTs analyzed both in the laboratory and on Mars, even though they are not the most relevant standards for Li. We averaged these lithium predictions for each CCCT and calculated their standard deviation. Due to their high Li contents, the ceramics and macusanite samples are out of the range of our database and thus poorly constrained (the actual values are 7433 ppm and 3528 ppm, respectively, compared to the predicted values being 1100 ppm and 650 ppm, respectively). The norite, picrite, and shergottite glass standards (CCCTs) contain very low amounts of lithium (see Table 1). As shown in Figure 5, they are poorly constrained, with an accurary, RMSEP (root-mean-square

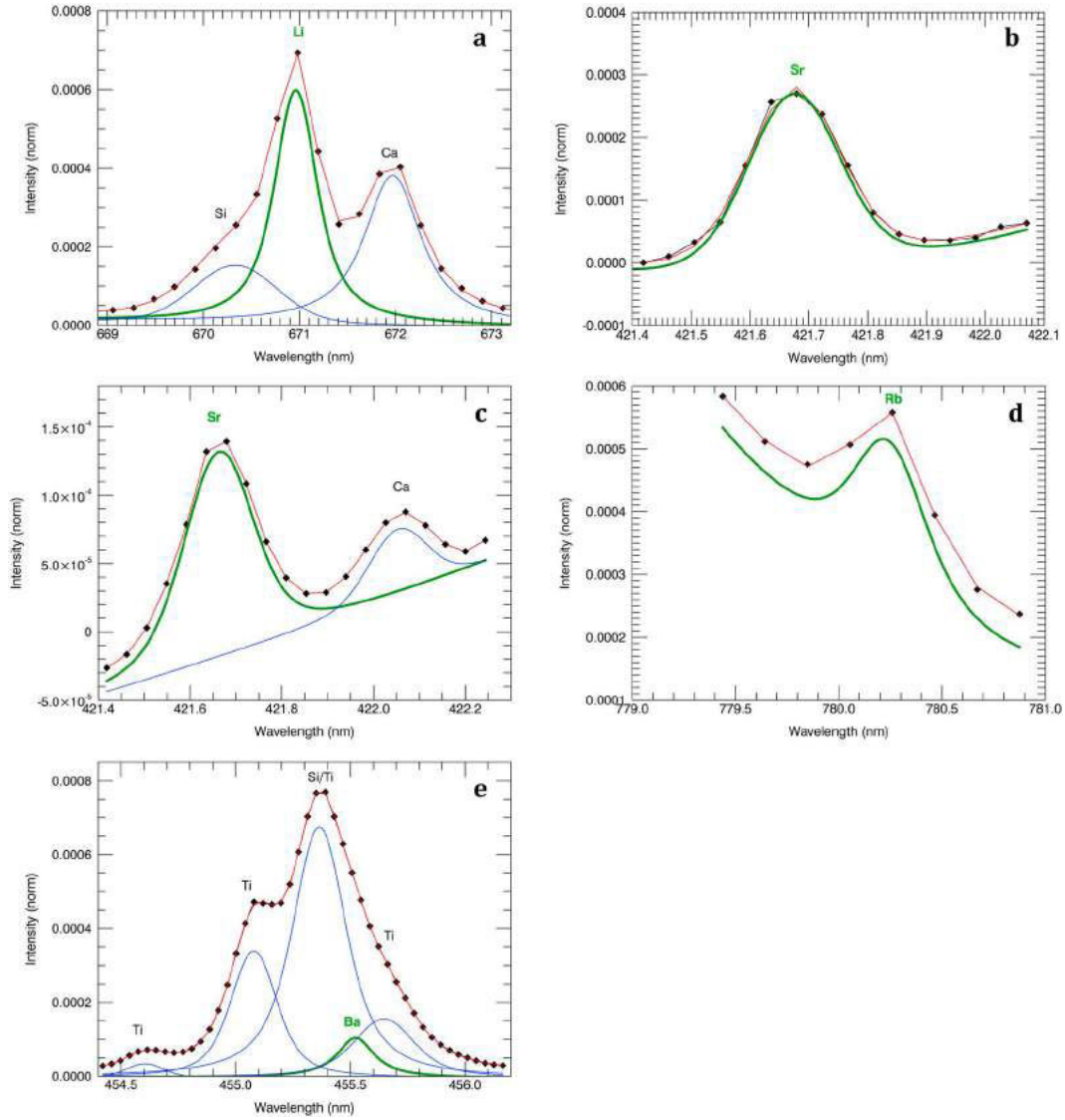


Figure 2. Peak fitting of (a) Li 671 nm line for Coronation target, (b) Sr 421.7 nm line fitted solely, and (c) Sr 421.7 nm line fitted with Ca 422.01 nm line for BCR2 laboratory standard. Peak fitting of (d) Rb 780 nm line and (e) Ba 455.5 nm line for coronation. The green curves are the fit of the studied trace elemental lines, the blue curves are the deconvolutions of other elements, and the red curves are the sum of the deconvolutions.

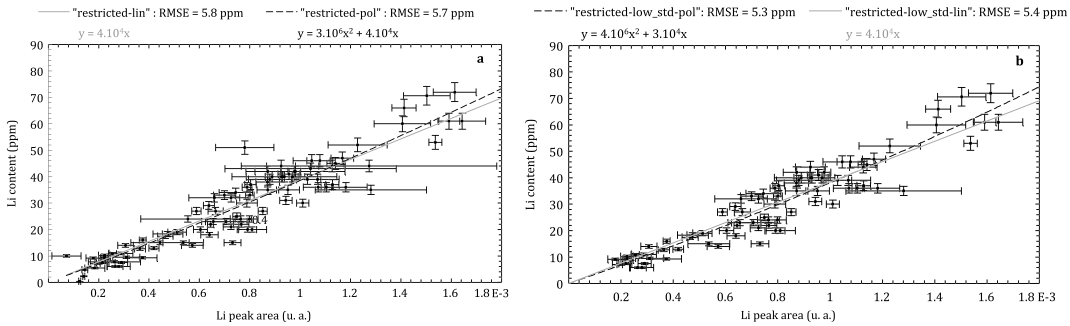


Figure 3. Li calibration curve considering (a) the whole restricted database and (b) standards with low standard deviations; i.e., for each standard, averaged areas with a standard deviation higher than 25% are removed. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

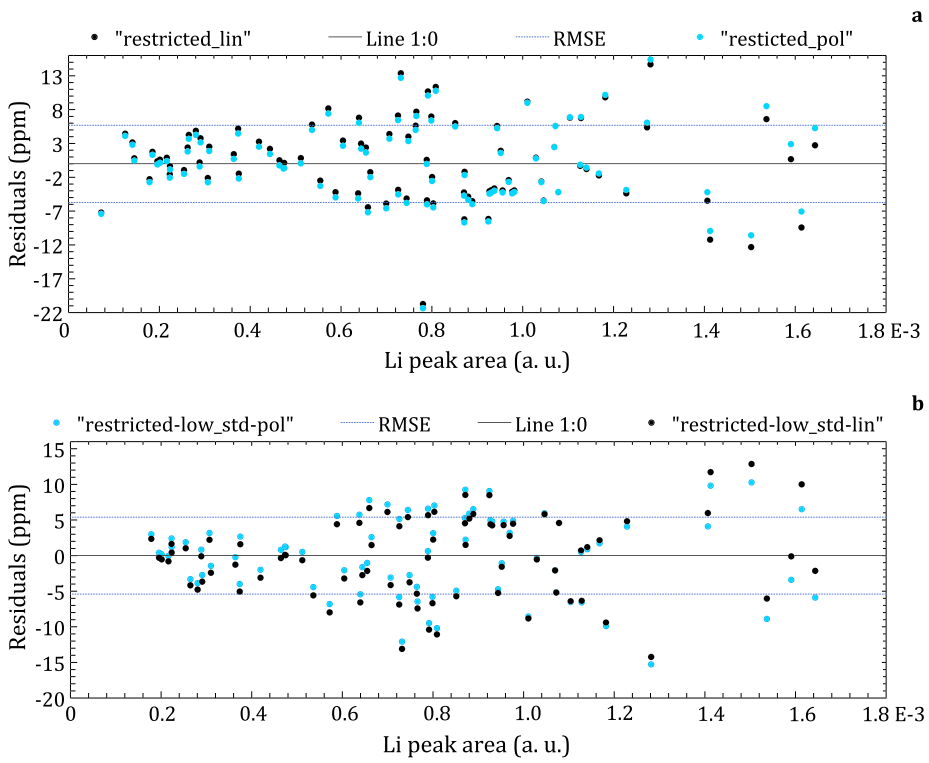


Figure 4. Residuals of (a) "restricted_lin" predictions (black dots) and "restricted_pol" (blue dots) and (b) restricted-low_std-lin (black dots) and restricted-low_std-pol (blue dots). The black dashed line is the 0:1 line. The blue dashed line is ±RMSE models (5.3 and 5.4 ppm). The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

error of prediction) of ~12 ppm except picrite. This has been also observed in *Ollila et al*. [2014]. On the other hand, laboratory CCCTs replicate are well predicted. This discrepancy may be explained by either physical processes occurring on Mars that would affect Li areas of only norite and shergottite or else an issue with the Li measurements in the flight model CCCTs. Since Earth and Mars units were made from the same material at the same time, no independent analyses were performed on the actual flight units.

In general, when considering the other standards, the accuracies of these models appear to be relatively good. As we prefer to use the regression with the best accuracy, the second-order polynomial law on the restricted database with low standard deviation (restricted-low_std-pol) will be used for future in situ Li estimates (Figure 3b). The limit of detection (LOD) is low, at 5 ppm. Table 2 summarizes the details of this calibration.

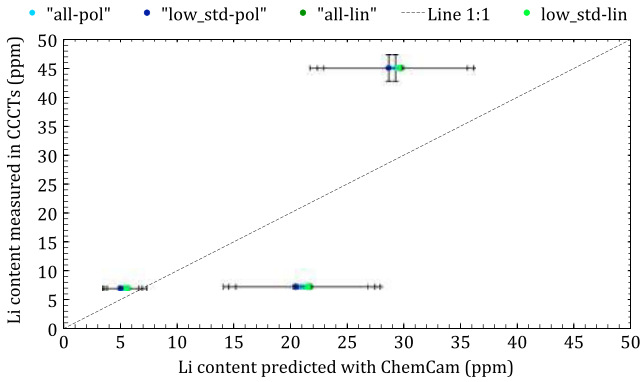


Figure 5. Li concentration measured in ChemCam onboard calibration targets (CCCTs) with LA-ICP-MS versus averaged Li concentration predicted with our calibrations. The *x* axis error bars are the standard deviations of the lithium predictions, and the *y* axis error bars are the standard deviations of the lithium composition analyzed by LA-ICP-MS.

3.1.2. Comparison of Li Estimates With Previous Study

As shown in Table 3, *Ollila et al*. [2014] considered the entire former database including four values higher than 100 ppm (up to 510 ppm; SRM97A, SRM98A, UNSZK, and SGR1), while their Martian abundance estimates covering targets observed during the first 100 sols were always lower than 100 ppm. The Li RMSE value determined by the *Ollila et al*. [2014] univariate model was 7 times higher than that obtained

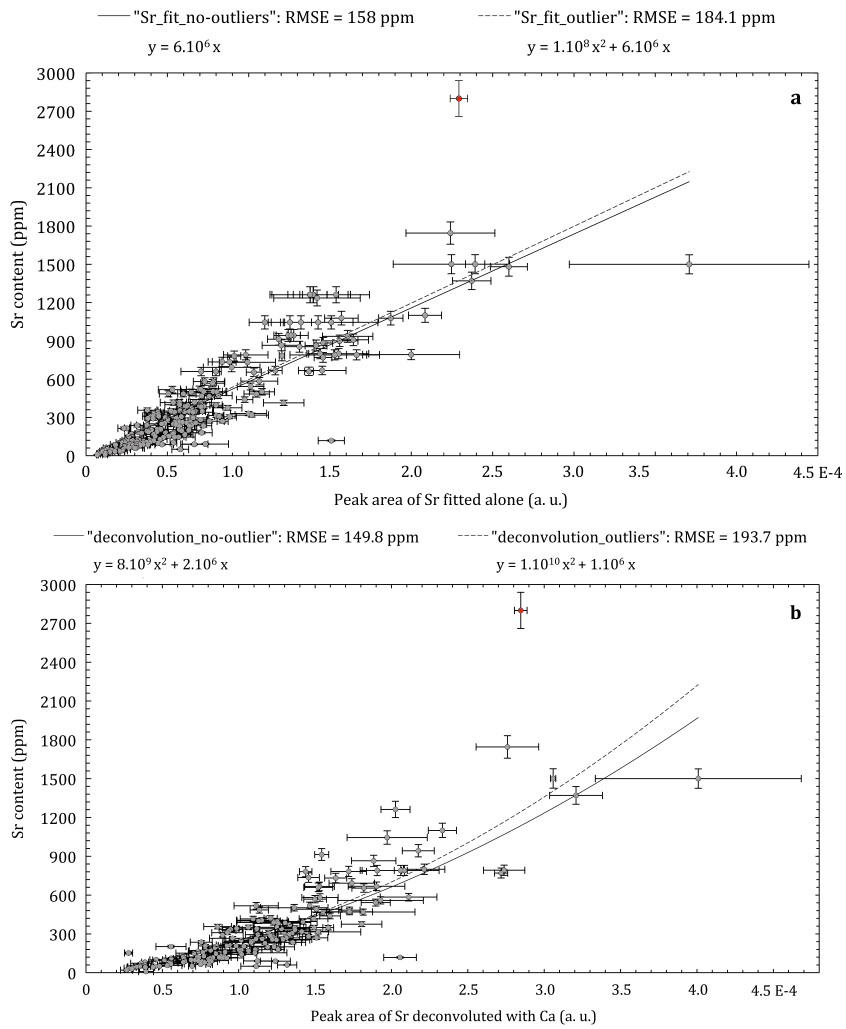


Figure 6. Calibration curves using Sr peak area (a) without fitting the Ca line and (b) deconvoluting the Ca line. The red dot is the outlier UNSAK. The black filled curve is the best fit quadratic obtained considering the database without outliers, while the dashed curve includes outliers. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

here. Moreover, their lithium predictions seem to be underestimated, especially for those higher than 25 ppm. Our regression curve, passing through the origin, avoids the negative predictions for the lowest Li peak areas that occurred in the *Ollila et al*. [2014] estimates.

3.2. Strontium

3.2.1. Strontium Calibration

Several Sr lines can be studied, as described in *Ollila et al*. [2014]: Sr II 407.89 nm, Sr II 421.67 nm, and Sr I 460.86 nm. As Fe lines strongly overlap the 407.89 nm and the 460.86 nm lines, using the 421.67 nm peak for univariate calibration is preferable. This line is bounded by a Ca II line at 422.01 nm. We normalize each spectrum to the VIO range. In order to optimize our fitting, different calibration curves have been carefully tested, two using Sr areas from Sr fitting solely and two using Sr areas from deconvolution of Ca and Sr peaks (see Figures 2b and 2c).

As we did with the lithium calibration, here we attempt a calibration always considering standards with Sr areas more than 5 times their standard deviations, either with or without outlier standards that plot far from the calibration curve: only UNSAK (Sr = 2800 ppm) is considered as an outlier. At least, more than 170 standards were selected. One hundred thirty-six standards are lower than 500 ppm (among them, 35 standards have Sr $<$ 100 ppm), 26 are between 500 and 1000 ppm, and 8 standards have Sr contents greater than 1000 ppm, with up to 2800 ppm in UNSAK as presented in Figure 1.

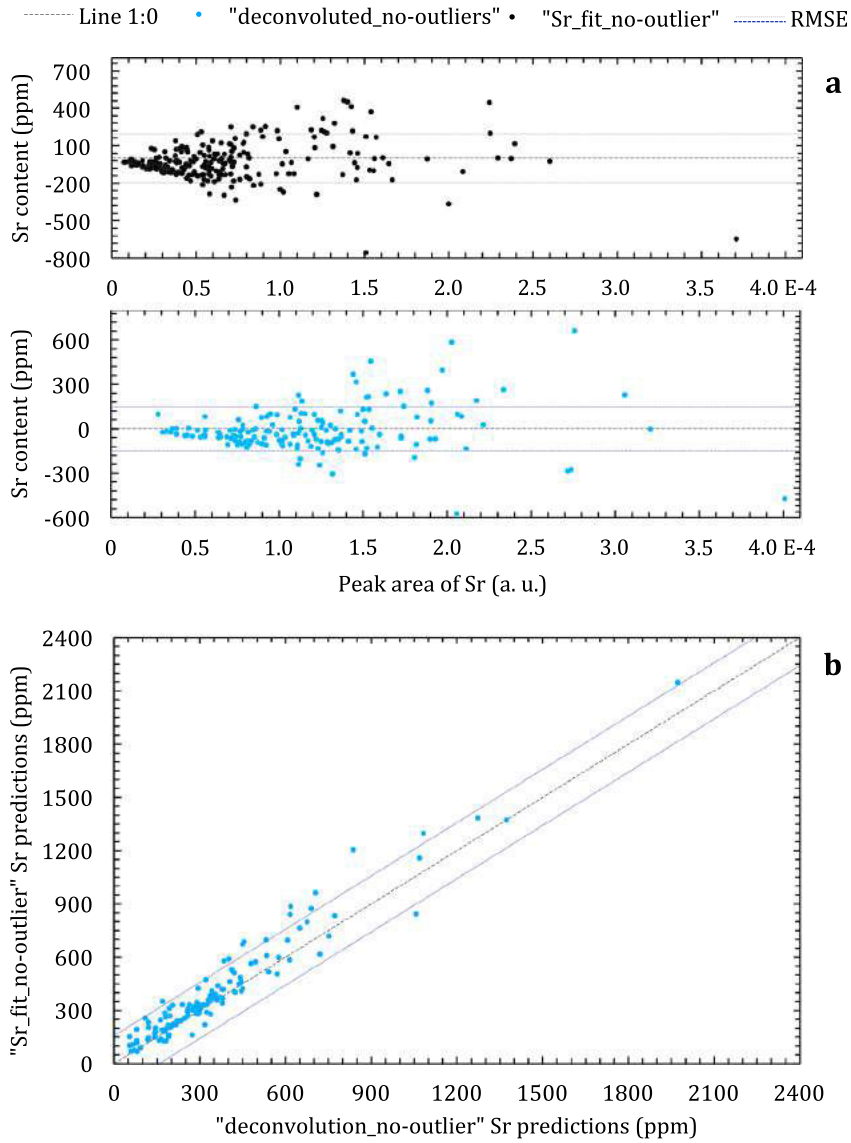


Figure 7. (a) Residuals of Sr_fit_no-outlier predictions (black dots) and "deconvoluted_no-outliers" (blue dots). The black dashed line is the 0:1 line. The dashed gray line is ±root-mean-square error (RMSE) of the Sr_fit_no-outlier model, while the dark blue dashed line is ±RMSE of the deconvoluted_no-outliers model. (b) Strontium predictions of the laboratory database standards using Sr_fit_no-outlier model versus deconvolution_no-outlier model. The dashed gray line is the 1:1 line; the light blue dots are the laboratory predictions, and the dashed dark blue lines are the RMSE of Sr_fit_no-outlier model (±158 ppm). The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

3.2.1.1. Simple Sr Fits

Using areas from Sr fit on a reduced range, "Sr_fit_no-outlier" calibration excludes UNSAK that is too far from the calibration curve (Figure 6a). The Sr-richest sample is then MO7 with 1745 ppm of strontium. A linear function is the best fit, and the RMSE is 158 ppm. Using the whole database (i.e., including UNSAK), "Sr_fit_outlier," we can define a calibration curve by using a second-order polynomial regression. The RMSE is significantly higher, 184 ppm, but this regression predicts high values better than Sr_fit_no-outlier as shown in Figure 6a. We can observe that models using the restricted database, with or without outliers, tend to overestimate values lower than 200 ppm (Figure 6a).

3.2.1.2. Sr and Ca Peak Deconvolution

Here Ca and Sr peaks have been deconvolved, and we exclude the outlier sample UNSAK ("deconvolution_no-outliers"). The best fit is a second-order polynomial function. The RMSE of 150 ppm is significantly lower than the previous attempt (see Figure 6b, solid line).

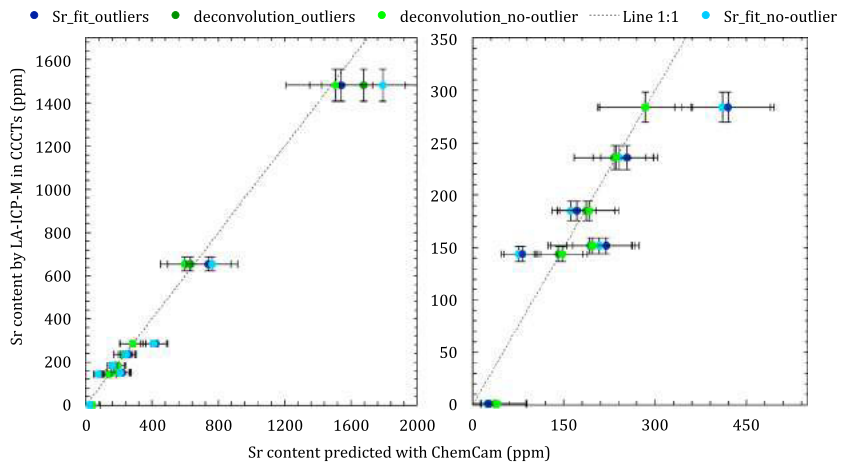


Figure 8. CCCT Sr content measured with LA-ICP-MS versus the averaged Sr predictions using the various calibrations. The graph on the right side is a zoom of Sr < 350 ppm. The *x* axis error bars are the standard deviations of the strontium predictions, and the *y* axis error bars are the standard deviations of the strontium compositions analyzed by LA-ICP-MS.

Using the entire database ("deconvolution_outliers"), including UNSAK, we obtain a second-order polynomial regression with a relatively high RMSE, at 194 ppm, but this calibration overestimates less than deconvolution_no-outliers for values lower than 300 ppm and also predicts the higher Sr abundances better (see Figure 6b, dashed line). Therefore, fitting the data by using peak deconvolution enables us to build calibration curves that are more accurate for the low values.

As presented in Figure 7a, residuals of "deconvolution_no-outlier" and Sr_fit_no-outlier calibrations increase with higher peak areas. The first model predicts the compositions better than "Sr_fit_no-outliers." Moreover, comparing Sr predictions of laboratory standards by using the deconvolution_no-outlier and Sr_fit_no-outlier models presented in Figure 7b shows that their values are very similar except some that are outside of the RMSE (158 ppm; dark blue dashed lines) due to relatively higher predictions calculated by Sr_fit_no-outlier regression.

Concerning the CCCTs, they contain a large range of strontium concentration from 1.3 ppm to 1252 ppm, covering almost the whole range of the laboratory database. These four regressions have been applied to the CCCTs onboard Curiosity. We averaged these values for each CCCT, and the predictions obtained by using the simple Sr fits yield a shift of the predicted values, especially for the silicate glasses, as they are slightly overestimated (see dark and light blue circles in Figure 8). This shows that calibrations using areas from deconvolution of Ca and Sr emission lines improve the model and are closer to actual Sr values. However, the Sr abundance in the picrite sample is overestimated by deconvolution_outliers, while deconvolution_no-outlier predicts the strontium abundance better. Thus, it is preferable to fit both the Sr and Ca lines, and database outliers should be removed (deconvolution_no-outlier). With this curve, as written in Table 2, the limit of detection is 87 ppm.

3.2.2. Comparison With Previous Study

Ollila et al. [2014] used a simple fit to the strontium line (no Ca line deconvolution) and considered a more restricted database (<59 standards). As described in Table 3, they decided to remove samples such as MHC1356 and MHC2319 which displayed high Fe and low Sr, and sedimentary samples (carbonates, sulfates, and Al-clays). This selection optimized the model in terms of agreement with the predominant geological materials encountered in Gale crater up to that point [*Ollila et al.*, 2014]. However, since then, many sulfates and clays have been analyzed [*McLennan et al.*, 2014; *Nachon et al.*, 2014]. Thus, including high-Fe standards in our models became essential in terms of representing the entire suite of sample types encountered along the mission. The RMSE obtained with this new calibration is almost the same as *Ollila et al.* [2014] (see Table 3). Moreover, considering Ollila's univariate calibration model, standards with Sr < 300 ppm are also overestimated, while their multivariate model yields higher abundances than their univariate model for low concentrations <500 ppm.

3.3. Rubidium

3.3.1. Rubidium Calibration

Three resolved Rb peaks exist in ChemCam spectra: Rb I 303.3 nm, Rb I 780.24 nm, and Rb I 794.3 nm. However, the first line is observed in only few spectra such as GUWGNA, and Rb I 794.3 nm is significantly

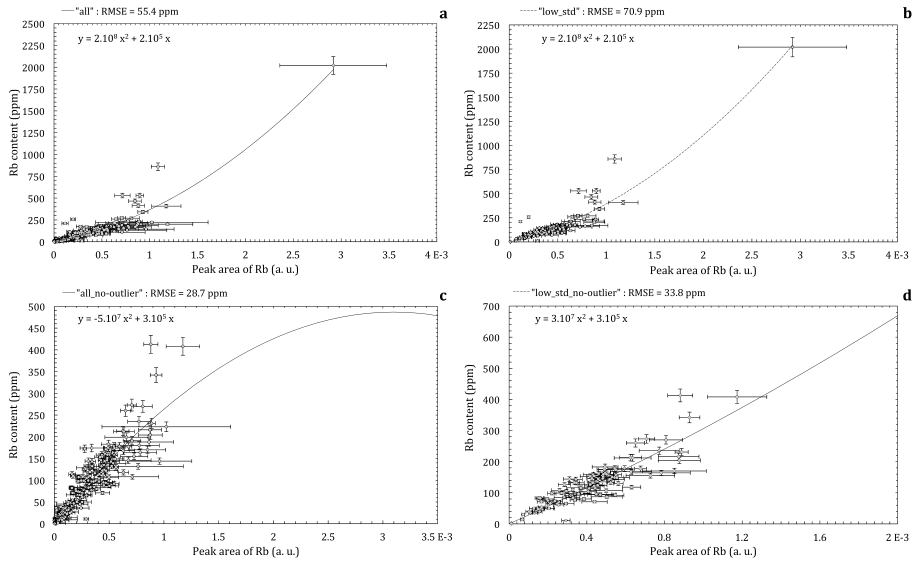


Figure 9. Calibration curves of Rb: (a) all, (b) low_std, (c) all_no-outlier, and (d) low_std_no-outlier. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

overlapped by an O line [*Ollila et al.*, 2014]. Thus, the 780.24 nm peak was selected. We normalize each spectrum to the VNIR range. This line is located on the edge of an unresolved trio of O I peaks at 777 nm. If we deconvolute Rb from these three lines, then it is not possible with our algorithms to correctly fit the emission of Rb, which is much smaller than the oxygen lines. Thus, we decided to only integrate the Rb peak on a restricted range from 779.3 to 781 nm (Figure 2c).

Four calibration curves were considered, based on the averaged emission areas: two models use the mean areas of all peaks that are at least 5 times higher than the standard deviations, and either included outlier samples ("low_std") or did not ("low_std-no_outliers"). Two other models are based on the whole standard database including outliers ("all") or not ("all-no_outliers").

Figure 1 presents the Rb abundance distribution in the database. Eighty-one standards contain between 100 and 400 ppm of Rb, and 176 are <100 ppm, i.e., 30.7% and 66.7% of the database, respectively. Five standards contain between 600 and 400 ppm. The highest Rb content is 2020 ppm in GUWGNA, followed by UNSZK with 860 ppm. Thus, out of a total of 264 samples, most of the standards have <400 ppm.

For the calibration curves using the entire data set (all and low_std), we obtain second-order polynomial regressions for the LIBS emission areas versus Rb compositions (Figures 9a and 9b). For the all calibration, the RMSE is quite good, at 55.4 ppm, but values at <150 ppm seem to be underestimated (Figure 9a).

Low-sigma selection restricted the database to 113 standards but still included high Rb samples (2020 ppm, 860 ppm, and the five with 400–600 ppm of Rb). The selection also included 53.1% of the samples in the 100–400 ppm range and 40.7% with Rb contents under 100 ppm. The RMSE is similar to the previous model, at 70.9 ppm (see Figure 9b). We notice that using only the standards that appear to be more homogeneous (with low sigma), the low Rb samples (<200 ppm) are better constrained than the all calibration curve.

Seven outliers were removed from the initial database due to their high abundances and strong deviations from the fitted curve: GUWGNA (2020 ppm) with higher Rb than the rest of the database, UNSZK (860 ppm), JSC1387 and JSC1388 (529.2 ppm), GBWO7103 (466 ppm), JR1 (257 ppm), and JSC1374 (210.41 ppm). Even if the peak areas of these standards fit the curve well we would still consider these samples as outliers, as they are poorly constrained for at least one of the other elements studied in this paper. Therefore, the remaining highest Rb content considered in this restricted database is JSC1425 with 412.7 ppm. Fitting Martian data, only 22 locations corresponding to 0.66% of the data, have a peak area higher than the maximal area in the laboratory database. Based on this, we conclude that removing these outliers is reasonable. We just need to note that these 22 targets may be poorly estimated in terms of rubidium content. The two following models, "all-no_outlier" and "low_std_no-outlier," exclude these outliers.

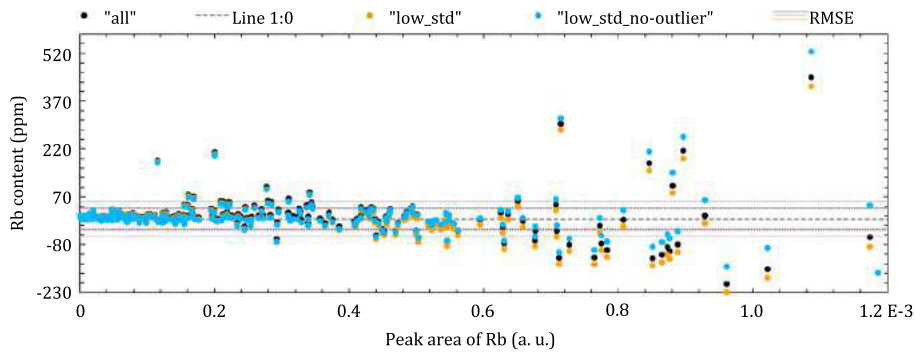


Figure 10. Residuals of all (black dots), low_std (orange dots) and low_std_no-outlier (blue dots) models. The dashed gray lines are the RMSE of the first calibration, the dashed orange lines are the RMSE of the second calibration, and the dashed dark blue lines are the RMSE of the latter calibration. The black dashed line is the 1:0 line. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Considering this database (all-no_outlier), a second-order polynomial regression fit yields better agreement to all of this set of data. The calculated RMSE of 28.7 ppm is better than those obtained with all standards (all) (see Figure 9c). We notice that the lowest values are better constrained than by the previous models, in contrast to high Rb abundances, which appear to be underestimated. The major issue with this model is that the polynomial function turns over, with the maximum being located around an area of 3.10^{-3} as shown in Figure 9c. This calibration curve should therefore not be used for lines intensities above $\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$.

If we use only standards with average abundances that are 5 times lower than the standard deviations (low_std_no-outlier), a second-order polynomial law is preferred over a linear one. This final RMSE reaches 33.8 ppm (see Figure 9d). However, the expected values at $<$100 ppm are not well constrained in comparison with those of the "all_no-outlier" model. The lack of standards at these low values may explain this scatter. Yet standards with high Rb contents are better constrained than previously in that the polynomial function is continuously increasing.

The residuals of all versus low_std_no-outlier and low_std versus low_std_no-outlier are plotted in Figure 10. Low values are well predicted in all models. Yet low_std predictions from areas of 4.10^{-4} to 6.10^{-4} are poorly constrained in comparison with low_std_no-outlier. High-abundance data are not well estimated, but the model excluding the outliers seems to result in better predicted values.

Thus, the low and high values are better constrained when using only standards with low standard deviations and removing outliers from the database: e.g., the best model is the low_std_no-outlier model (see Table 2 for more information). Therefore, this regression is used to predict Martian data, giving a limit of detection of 26 ppm.

3.3.2. Comparison With Previous Study

As described in Table 3, *Ollila et al*. [2014] preferred using PLS, reducing the wavelength range to only 10 channels around Rb I 303.28 nm and Rb I 780.24 nm, since this model appeared more accurate than the univariate model. Their RMSE is similar to ours (Table 3).

Moreover, *Ollila et al*. [2014] calibrations focused on laboratory data with lower Rb than our study, while actual targets encountered in Gale present values are higher than this limit (see Table 3). As a result, their two models of calibration would need to be more often extrapolated than ours for some Mars targets. The univariate calibration used by *Ollila et al*. [2014] tends to overestimate predicted laboratory data up to ~300 ppm in comparison with our regression. As they observed that this model underestimates samples with abundances $<$100 ppm in comparison with PLS, this multivariate algorithm overestimates the laboratory data even more. Thus, it appears that our new model fits standards better than previous models.

3.4. Barium

3.4.1. Barium Calibration

Five Ba lines can be detected: Ba II 455.53 nm, Ba II 493.55 nm, Ba II 614.34 nm, Ba I 650.06 nm, and Ba I 728.23 nm. However, in contrast to the study of *Essington et al*. [2009], the most sensitive line for barium using the LANL test bed under Martian conditions is Ba II 455.5 nm, which can be observed down to

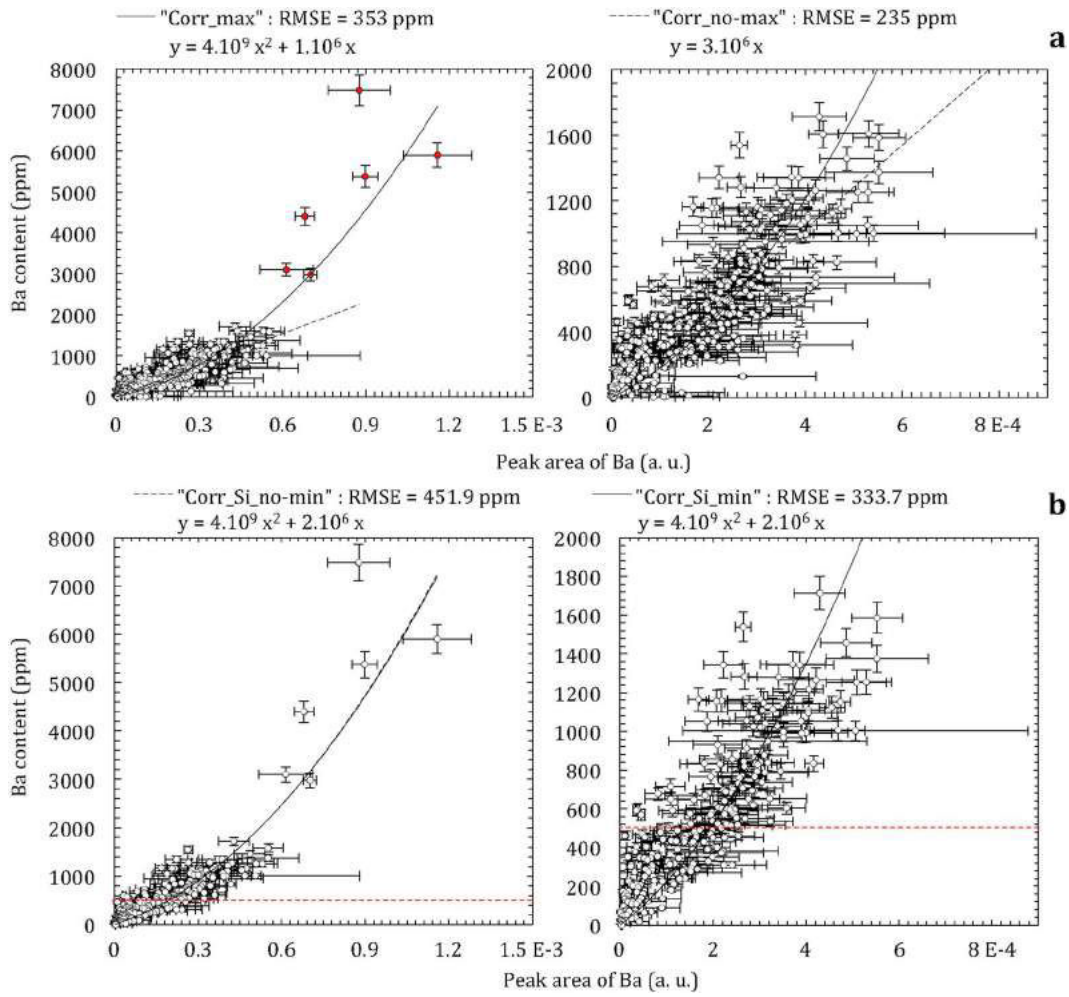


Figure 11. Calibration curves of barium considering (a) the entire corrected database and (b) the corrected database without Si-rich outliers. The red dots in Figures 11a and 11c are the samples higher than 2000 ppm not considered in Corr_no-max nor "No-Corr_no-max" calibrations. The dashed red line in Figure 11b separates samples with Ba lower than 500 ppm that are not considered in Corr_Si_no-min model. Graphs on the right side are zooms of Ba < 2000 ppm. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

100 ppm [*Ollila et al*., 2014]. We normalize each spectrum to the VIO range. This emission line is surrounded by five peaks: Ti III 454.597 nm, Ti II 455.23 nm, Ti I 455.34 nm, Si III 455.40 nm, and Ti I 455.785 nm. This Ba line is present as a bump on the descending part of a combined Ti-Si peak in typical spectra of silicate rocks. All of these emission lines are deconvolved (see Figure 2e), but the close proximity of the multiple interfering peaks complicates the fitting as already described in *Ollila et al*. [2014].

For Ba calibration, we consider the entire new database with 307 standards. Its distribution is presented in Figure 1. Eighty-nine standards are in the 500–1000 ppm range, and 167 are <500 ppm. Forty-five are between 1000 and 2000 ppm, while six contain more than 2000 ppm of Ba. IGS29 and SARM16 samples have 5900 ppm and 5374 ppm, respectively, and the highest Ba is observed for standard MO7 with 7480 ppm. Here we present four calibrations: two of them are based on this whole database including high Ba contents "Corr_max" and removing them "Corr_no-max," and two others are calculated without Si-rich standards ($SiO_2 > 70$ wt %) including data lower than 500 ppm "Corr_Si_min" and removing them "Corr_Si_no-min."

Concerning the whole laboratory database, a first calibration curve called Corr_max was constructed with a second-order polynomial function passing through zero. As observed in Figure 11a (the solid line), standards are widespread below 2000 ppm, while above this value, they are poorly predicted. The RMSE is 353.4 ppm. Considering only Ba abundances at <2000 ppm, a linear function Corr_no-max fits the standards quite well.

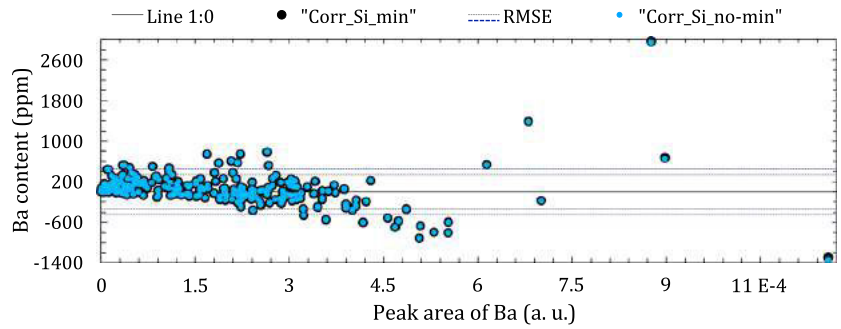


Figure 12. Residuals of Corr_Si_no-min (blue dots) and Corr_Si_min (black dots) models. The dashed dark blue lines are the RMSE of the first calibration while the dashed gray lines are the RMSE of the latter calibration. The black dashed line is the 1 by 0 line. The area unit is presented in arbitrary unit (a. u.).

Figure 11a shows that this calibration applied to laboratory data predicts lower values than Corr_max estimations above 700 ppm. There is a scattering of values in this range (see the dashed line in Figure 11a). Even so, the accuracy is better, with a RMSE of 235 ppm. This large scattering of values may be due to interferences between the barium emission line and silica and/or titanium emission lines, which are nearly on top of each other. Removing samples with high Ti content ($TiO_2 > 2.6$ wt %) does not change the calibration curve significantly, whereas excluding Si-rich standards ($SiO_2 > 70$ wt %) results in less scattered regressions (see Figure 11b). The Si emission line clearly modifies the Ba predictions at high Si abundances.

Considering this restricted database, a second-order polynomial regression Corr_Si_min is deduced with a RMSE that is higher than Corr_no-max but lower than Corr_max (333.7 ppm). Intermediate values between 600 and 1600 ppm are better constrained with Corr_Si_min than the two previous models (Figures 11a and 11b). However, values at <500 ppm are badly constrained for every model. This is true even if Ba lines are well fitted. Corr_Si_no-min is a model where these values are removed (i.e., data below the dashed red line in Figure 11b are not used for this model). A second-order polynomial regression is the best fit with a RMSE of 451.9 ppm (see the gray dashed line in Figure 11b). Yet this model and Corr_Si_min are close. Figure 12 shows their residuals with the real Ba compositions of the silica-restricted laboratory database. Again, both are very similar. We notice that the RMSE is higher in Corr_Si_no-min since only higher-abundance standards are considered. Therefore, since both calibrations predict almost the same values, we decided to focus on the regression by using a more complete Si-restricted database, i.e., Corr_Si_min.

Excluding high silica samples tends to improve predictions of Ba concentrations. Indeed, Ba integrated emissions are often overestimated due to the Si line influence, and thus, the slope of the calibration curves increases when this spurious influence is removed. In each case, applying these regressions to CCCTs analyzed on Mars with ChemCam and averaging these barium concentrations for each CCCT shows relatively good predictions for low values, i.e., norite and ceramic standards. However, high Ba contents in picrite and shergottite are underestimated (see Figure 13a). Calculating the RMSEPs on CCCTs, the most accurate calibration would be Corr_Si_min with 179 ppm against 234 and 224 ppm for Corr_max and Corr_no-max, respectively. Indeed, predicted Ba contents in picrite and shergottite are closer to their actual compositions, but they are still underestimated, with 805 and 705 ppm, respectively, versus 1283 and 1158 ppm actual abundances. However, looking at their barium contents predicted from laboratory LIBS observations, Ba in picrite and shergottite is also underestimated, while their Si and Ti contents are similar to other standards. This may be due to a coupling issue. Therefore, even if the accuracy is worse than Corr_no-max, including samples with high Ba content and excluding outliers with high Si give a calibration that increases predicted values at high concentrations. Thus, CCCTs are better constrained, but still underestimated for picrite and shergottite. Since Corr_Si_min predicts the low and high Ba abundances in CCCTs better, this model is preferable, with a LOD of 120 ppm (see Table 2).

3.4.2. Comparison With Previous Study

As described in Table 3, *Ollila et al.* [2014] PLS method focused on a restricted number of channels covering the Ba peaks. Since their univariate model displayed relatively similar results, both models were used to yield abundances of Mars targets. Looking at Ollila's predictions of the CCCT Ba abundances, both models dramatically underestimated barium concentrations in picrite and shergottite silicate glasses (predictions

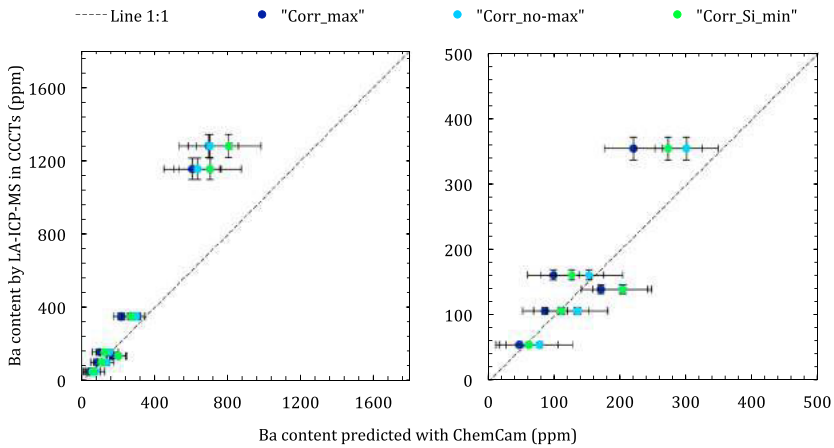


Figure 13. Comparison of Ba content measured in CCCTs with LA-ICP-MS and the averaged predictions using the various models. The graph on the right side is a zoom of Ba < 500 ppm. The *x* axis error bars are the standard deviations of the barium predictions, and the *y* axis error bars are the standard deviations of the barium compositions analyzed by LA-ICP-MS.

of ~790 and 780 ppm, respectively, against real values of 1283 and 1158, respectively), but norite and ceramics were quite well predicted. In this paper, our univariate predictions undertaken on onboard CCCTs are improved. Moreover, considering Ollila's calibration curve [*Ollila et al*., 2014], we notice an overestimation for low values (<1000 ppm).

Ollila et al. [2014] PLS and univariate models both predict some negative values, while we use calibration regressions passing through the origin to avoid this discrepancy. We also note larger RMSEs than ours (see Table 3).

3.5. Summary of Li, Sr, Rb, and Ba Calibration Models

In conclusion, we have quantified Li, Sr, Rb, and Ba abundances by using univariate models based on second-order polynomial regressions passing through the origin. All these calibrations are based on standards containing trace amounts that cover the ranges of Martian peak areas well. Lithium, strontium, and rubidium models exclude outliers. Indeed, models with outliers are less accurate and give poorer CCCT predictions. Li and Rb models focus on standards with low standard deviations, and Sr calibration is better constrained when fitting both Sr and Ca line in spectra. Barium is calibrated with standards containing $SiO_2 < 70$ wt % since the strong Si line interferes too much with the Ba line.

Applying these regressions to Martian data enable us to predict their concentration. The method is summarized in Table 2. As shown in Table 3, these models predict similar values as *Ollila et al*. [2014] except a few lower abundances predicted with our regression for barium, but remaining within the RMSEPs (e.g., Akaitcho 7: 670 ppm using their univariate calibration, 570 ppm using PLS and 409 ppm with our model).

4. Trace Element Enriched Targets: Geological Implications

Using the calibrations of Li, Sr, Rb, and Ba described above, we apply the quantification models to ChemCam data corresponding to the first 1000 sols. We can note that the accuracy of these values is obtained from the previously calculated RMSE shown in Table 2. These quantifications enable the study of trace element variations along Curiosity's traverse and their possible mineralogical associations or geological processes that may explain their abundances. As a reminder, each ChemCam target is sampled by several LIBS observation points, each point being analyzed by 30–50 shots. LIBS spot size varies from 350 μm to 550 μm depending on the distance to the target [*Maurice et al*., 2012]. As a result, larger minerals can be analyzed as nearly pure phases, while smaller minerals would be sampled along with the matrix and/or other phases. Numerous LIBS points contain more elevated amounts of Li, Sr, Rb, and Ba than most ChemCam data and are considered as outliers (all data higher than 3 times the interquartile ranges). The averaged trace element composition for each target shows that outliers correspond to materials with averages of Li > 38 ppm, Sr > 280 ppm, Rb > 207 ppm, and Ba > 459 ppm. These enrichments are associated with specific minerals within igneous and sedimentary rocks and are the results of magmatic phenomena referring to the partitioning of

Table 4. Summary Table for Each Point and Target Containing Elevated Amounts of Trace Elements

	Target	Nature of the Target	Minor Enrichment	Classification	Rationale
Magmatic targets	Becraft	Float rocks	Ba, Rb	Trachyte	K substitutions within whitish alkali feldspar
	Chakonipeau		Ba		
	Sledgers				
	MeetingHouse_2				
	Wilkinson			Quartz-diorite	
Sedimentary targets	Mc Sherry no. 5	Coarse-grained sandstone	Li	K-Mg-Sandstone	Association with alkali feldspar
	Carrara	Fine-grained sandstone	Sr	K-Sandstone	Ca/K substitutions within clay mineral
	Perdido				
	Frome_Rock nos. 3, 5, and 6	Pebbles	Rb, Li (no. 5)	K-Mg-Pebbles	Association with Mg-mica
	Egan no. 4	Pebbly sandstone	Rb	Conglomerate	
	Kalumburo no. 3	Pebble	Rb, Sr, Ba	Feldspathic Pebble	K substitutions within sanidine

preferential trace elements during partial melting and fractional crystallization, and/or secondary processes such as erosion [*Heier and Billings*, 1970; *Wedepohl*, 1978; *Ure and Berrow*, 1982; *Lyons and Welch*, 1997; *Deer et al*., 2001]. The following sections focus on these targets by identifying which mineral(s) or other phase(s) host such trace elements and investigating processes that may have led to their enrichments. Table 4 summarizes these associations for each point and target subsequently described. Some of these points are poorly constrained since their peak area is higher than the maximum area used for calibration (see Table 2), and are indicated by one or two asterisks in Table S1 in the supporting information.

4.1. Trace Enrichments in Igneous Rocks

Lithium, strontium, rubidium, and barium enrichments are mainly related to their compatibility during magmatic processes. Here we discuss these enrichments and their implications.

The highest whole rock Rb content (230 ppm) is observed in Becraft, analyzed on sol 421. This rock is apparently a vesicular float rock located in the Cooperstown area consisting of millimeter and micrometer white crystals within a grayish matrix interpreted as a trachyte [*Sautter et al*., 2015; *Cousin et al*., 2017] (Figure 14). Note that the LIBS spot size is often smaller than these crystals, enabling almost-pure mineral analysis, like in point 5. Becraft's averaged composition reveals particularly high SiO_2 and K_2O reaching 76.8 and 4.2 wt %, respectively, in point 3 where barium is the most elevated, with 1000 ppm (see Table S1). Al_2O_3 and Na_2O are also moderate to high in comparison with most ChemCam data (see Table S1). These elevated values, along with appearance of the target point as a light-toned mineral, suggest the occurrence of Na-K-rich feldspar, confirmed by a Cross, Iddings, Pirsson, and Washington (CIPW) norm suggesting approximately 40% plagioclase and 25% orthoclase. Rubidium and barium may be related to these potassic minerals. This is in agreement with higher K_2O contents when Rb is elevated. In addition, positive trends between Ba and orthoclase abundances calculated from the CIPW norm, support their occurrence within these feldspars. Moreover, point 5 is the highest in rubidium, with 443 ppm (where the abundance is relatively uncertain due to a lack of standards in this abundance range). Looking at the RMI mosaics taken before and after LIBS shots

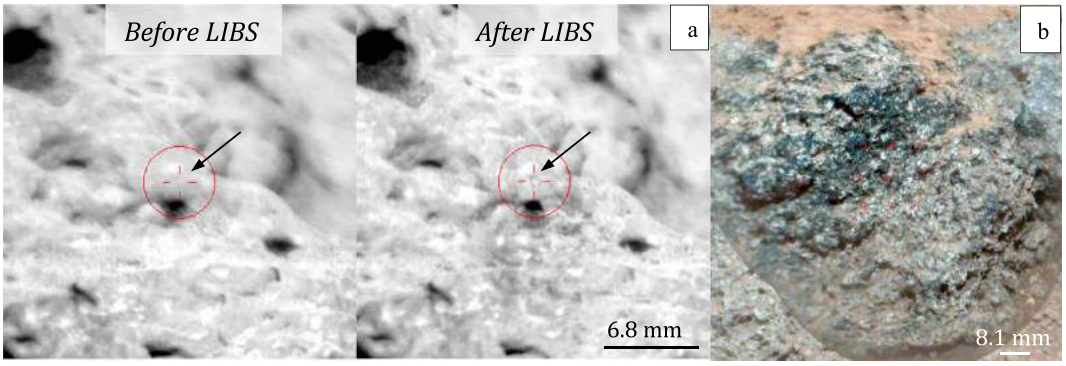


Figure 14. RMI image of (a) Becraft point 5 before and after LIBS shot. The black arrows are the location of the laser shot and show the appearance of a whitish grain after LIBS. (b) RMI image merged with a colored Mastcam image of Wilkinson.

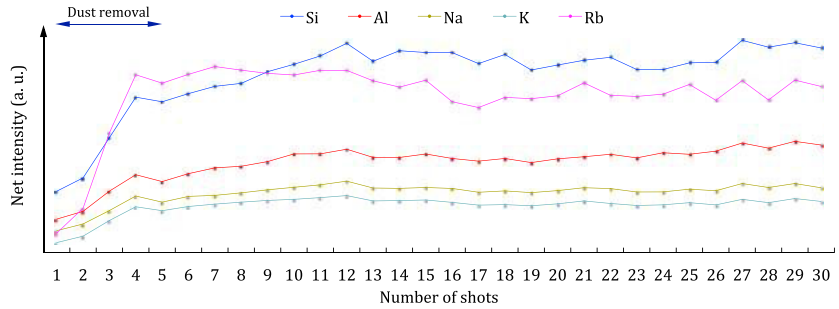


Figure 15. Elemental peak intensity trends with depth in point 5 of Becraft.

(Figure 14a), the grayish material has been removed, and a white crystal measuring around 470 μm, i.e., slightly larger than the LIBS spot size, appears at the surface. This mineral is interpreted as an alkali feldspar regarding elevated SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, and K_2O contents. Since FeO and MgO contents are depleted but not equal to zero (4.19 wt % and 1.49 wt %, respectively), it is likely that the feldspar sampled by ChemCam is slightly contaminated by the grayish matrix. Depth profiles in Figure 15 reveal increases of Rb, Al, K, Si, and Na intensities for the first five shots, while remaining shots display quite constant intensities. This suggests that immediately after dust removal, the laser probed an alkali-alumina-rich silicate, i.e., a light-toned alkali feldspar as inferred by the RMI mosaic. Therefore, we suggest that rubidium is associated with alkali feldspars in this trachyte. This is in agreement with an enrichment of barium often seen in terrestrial K-bearing minerals [*Deer et al*., 2001]. As observed on Earth in *Deer et al*. [2001], elevated amounts of Rb and Ba in this target along with high alkali, silica, and aluminum contents relative to most ChemCam data reinforce the idea of a high degree of differentiation in the source magmatic system or a low degree melting of the Martian mantle in agreement with *Sautter et al*. [2016].

The highest Ba targets detected by ChemCam are encountered in Chakonipau, Sledgers, and MeetingHouse_2 float rocks, located in the Hummocky Plains and observed on sols 338, 381, and 653, respectively. These rocks have been classified as cryptocrystalline trachytes [*Sautter et al*., 2015; *Cousin et al*., 2017]. Note that the barium concentration in Sledgers no. 4 may be poorly estimated, but remains elevated. The LIBS spot being larger than the grain size in these fine-grained felsic targets, each LIBS point sampled a mixture between the matrix and minerals (RMI available on NASA's Planetary Data System).

All three targets are in average Ba-rich, SiO_2-rich (>60 wt %), and alkali-rich ($Na_2O + K_2O$ >7 wt %), see Table S1). As described earlier, the Ba emission line of choice is spectrally close to an interfering Si line, but in this case an asymmetric Si peak displaying a large bump on its right side validates the occurrence of a significant Ba peak. Al_2O_3 is elevated (>15 wt %), while CaO is low (mainly <4 wt %). Lithium, strontium, and rubidium compositions are moderate to low in comparison with most of the ChemCam. A CIPW norm calculation performed on ChemCam major element compositions reveals high amounts of felsic materials such as plagioclase: 45% in Chakonipau, 28.5% in Sledgers, and 45.5% in MeetingHouse_2, and orthoclase: >14% in all of these samples. This suggests that Ba is associated with these potassic minerals.

Besides point 2 that contains the lowest Ba concentration, Chakonipau barium contents display a strong positive correlation with aluminum and a slight positive trend with an orthoclase component calculated from the CIPW norm. This supports Ba association within these minerals. In addition to elevated Ba concentrations, Sledgers contains three points, nos. 1, 5, and 8, which also have high Sr contents. Interestingly, Sr, Ba, Al_2O_3, and Na_2O are strongly positively correlated, and so are Ba and K_2O contents. This also suggests the occurrence of these elements within alkali phases, specifically their correlations with plagioclase and orthoclase abundances calculated from CIPW. As a result, Sr and Ba would be mainly hosted within these two types of minerals mixed within the matrix. MeetingHouse_2 points display positive correlations between Rb and Ba, and Sr and Ba. This suggests their occurrence in the same phase. In addition, Ba and K_2O contents display positive trends with the orthoclase component from the CIPW calculations (except point 1 containing lower Ba). Hence, barium would be mostly contained within these potassic minerals.

Wilkinson (observed sol 365) is another rock encountered in the Hummocky plains and enriched in barium, with an average of 495 ppm. Note that the barium content in point 7 may be poorly estimated due to a lack of

standards in this abundance range. Unlike the previous target, it is a coarse-grained rock with granoblastic texture showing micrometer-size white crystals interpreted as feldspars and classified as a quartz-diorite/granodiorite by *Cousin et al*. [2017] (Figure 14b). Indeed, the high averages of SiO_2 (62.3 wt %) and alkali contents (>7 wt %) are associated with high alumina content (19.8 wt %). The CIPW norm suggests 68% plagioclase and 21% orthoclase. The Li content is low, with moderate Sr and Rb concentrations (35 and 132 ppm, respectively). We can observe that Rb, Ba, SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, and K_2O concentrations are positively correlated, suggesting their occurrence within an alkali-alumina-rich silicate phase. This is supported by strong positive trends of Rb and Ba with orthoclase abundances and slighter correlations with plagioclase abundances calculated from the CIPW norm. Therefore, barium and rubidium are likely mainly hosted within these light-toned felsic minerals.

In conclusion, alkali feldspars are the main source of Sr, Rb, and Ba in these evolved igneous rocks. This has been observed on Earth within a wide range of alkali-rich rocks. For instance, in unaltered alkali basalts from the Mid-Atlantic ridge at 43°N, the bulk barium and strontium concentrations are more elevated in rocks containing the highest bulk potassium content and the highest orthoclase abundances from the CIPW calculations (Sr = 1240 ppm, Ba = 500 ppm, K_2O = 1.59 wt %, and Or = 9.4 % in rocks 3–10) [*Shibata et al*., 1979]. Indeed, these elements tend to easily replace potassium in these crystals and behave incompatibly: they were likely concentrated along with K, Al, and Si during partial melting or late-stage differentiation of a magmatic system [*Deer et al*., 2001].

4.2. Trace Enrichments in Sedimentary Rocks

Lithium, strontium, rubidium, and barium enrichments in sedimentary rocks are usually related to source materials, sedimentary deposition, and/or erosion. Below we discuss the observed enrichments of these elements in Gale sedimentary targets. All but two of them are located in the Kimberley region, which is characterized by potassic sandstones. The other two were found in a nearby soil-filled depression informally called Hidden Valley (sols 705–720).

Most of the Li-rich targets are analyzed in rocks containing high alkali contents: (1) Rocknest_3_2, a vuggy layered outcrop analyzed at sol 83 at Yellowknife Bay, with point 8 containing up to 102 ppm; (2) Frome Rocks, millimeter-size pebbles and soil with micrometer-size white minerals smaller than the LIBS spot size within a darker matrix in a few pebbles, located on sol 584, with point 5 reaching 119 ppm; and (3) McSherrys point 5, a millimeter-size white grain that appeared homogeneous in the RMI image, in a sandstone encountered in the Liga member in the Eastern Kimberley on sol 594, with 77 ppm of lithium. Note that Li contents in Frome_Rocks no. 5 and McSherry no. 5 may be poorly estimated due to the lack of standards in this abundance range. Rocknest_3_2 lithium enrichment has been already discussed by *Ollila et al*. [2014] and is thought to be associated with an Al-rich silicate that has a detrital origin. We will thus focus on the other targets.

Frome_Rocks consists of three points, nos. 3, 5, and 6, located on pebbles. According to the RMI, LIBS points have sampled the whitish minerals and the darker matrix. They are high in magnesium, potassium, and rubidium and moderate to high in lithium (see Table S1). Point 5 has the highest lithium content measured by ChemCam, with 119 ppm, and displays the highest potassium (K_2O = 5.6 wt %), magnesium (MgO = 18.3 wt %), and rubidium (Rb = 586 ppm) contents in this target. Note that Rb content may be poorly estimated. Shot by shot analysis in point 5 shows an increase of Li with depth and strong correlations with Mg, K, Al, and Si, with similar slopes and slight positive trends with Na and Rb (Figure 16a). Ca is inversely correlated with Li. Moreover, a strong CaF signature is observed [*Forni et al*., 2015]. ChemCam's detection limit for fluorine is about 0.2 wt %, and this element has been already found in Gale crater as Ca-depleted Al-rich silicates and fluoroapatites and/or fluorites [*Forni et al*., 2015]. This minimal amount of F and positive correlations between Mg, K, Al, Si, Rb, and Li in point 5 support the occurrence of a Li-F-bearing Mg-K-Al-rich silicate like mica [*Foster*, 1960; *Ure and Berrow*, 1982]. In addition, a few clay minerals like illite can also include F, Li, and Rb within their structure [*Millot*, 2013]. As a result, one of these phases may be the host of lithium: the capacity of Li to substitute for Mg and Al can explain the positive correlations observed between those elements [*Kogel*, 2006]. Mica is not observed by CheMin in the Windjana drill sample, located at Kimberley [*Treiman et al*., 2016]. This is completely consistent with our results, as ChemCam showed no fluorine within the Windjana drill hole itself even though F was observed in nearby targets. We must conclude that the presence of mica is variable in these sediments. Weathering of micas produces illite and then smectite

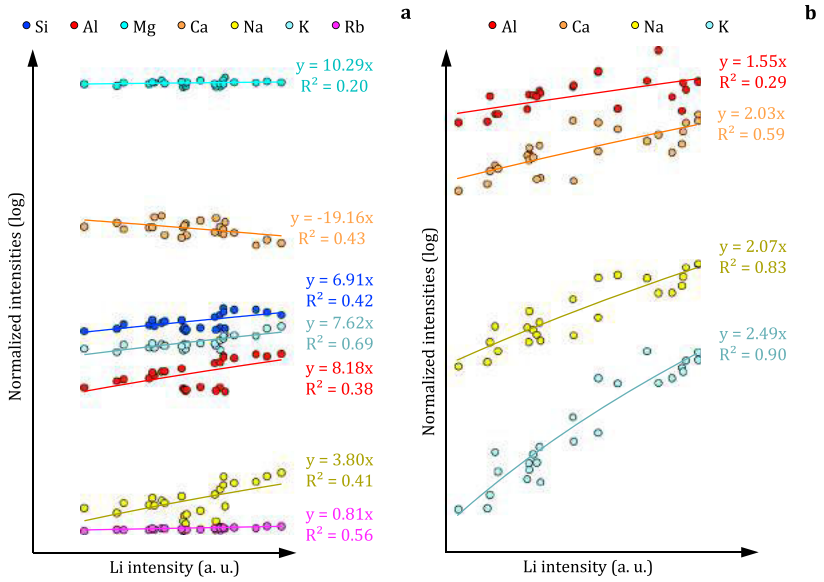


Figure 16. Li I 671 nm peak intensity variations versus elemental intensity trends without dust contribution in (a) Frome Rock point 5 and in (b) Mc Sherrys point 5. Correlation coefficients and slopes of each lineary trend are indicated.

[*Deer et al*., 2001], which are identified by CheMin. In addition, Martian meteorite magmatic inclusions contain some of this phase [*Johnson et al*., 1991; *Brearley*, 1998]. Therefore, the presence of micas as a source of lithium seems very reasonable [*Forni et al*., 2015]. The occurrence of Li within a F-bearing Mg-alkali-rich clay like illite, as observed in several locations on Earth, is also conceivable [*Millot*, 2013]. An alternative is the incorporation of lithium within a Mg-rich amorphous phase, as the amorphous component inferred by CheMin and APXS in the Windjana sample (MgO ~ 21.6 ± 9.6 wt %) [*Treiman et al*., 2016].

The homogeneous light grain McSherrys (point 5) displays the highest lithium content in this target with 77 ppm (Li in points 1–4 and 6–10 are <11 ppm). It is likely LIBS sampled a single phase or a mix of micrometer-size minerals smaller than the RMI resolution and a whitish matrix. In contrast to other locations, this point is particularly enriched in Al_2O_3, with 28.2 wt %, and in K_2O, with 2.8 wt %, and is MgO-poor, with 0.9 wt %. Shot by shot analysis reveals various trends in Li intensity with depth as shown in Figure 17: the Li signal increases during the first five shots corresponding to the dust removal [*Meslin et al*., 2013] and is constant until shot no. 14, where Li intensity starts decreasing. This suggests that LIBS analyzed a specific grain enriched in lithium, located at the surface between shot 6 and 13. Li is strongly correlated with K, Ca, Na, and Al, as inferred by similar high slopes in Figure 16b. Thus, a feldspar grain could have been sampled by LIBS from shot nos. 6 to 13 and would be a potential source of lithium. This pebble grain displaying a distinct composition in comparison with the other McSherry points supports an inherited chemistry from its source, and thus a detrital origin in agreement with *Le Deit et al*. [2016].

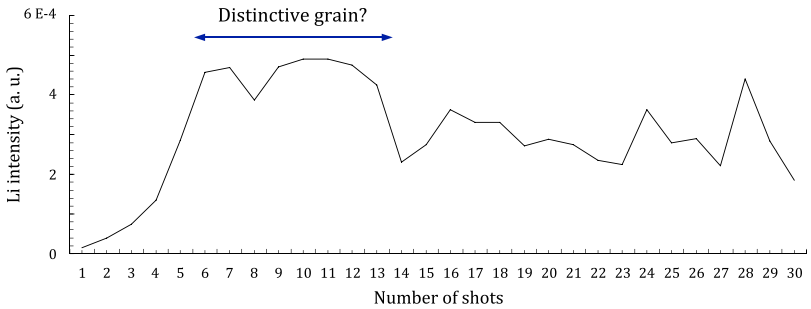


Figure 17. Li 671 nm peak intensity trends with depth in point 5 of Mc Sherrys.

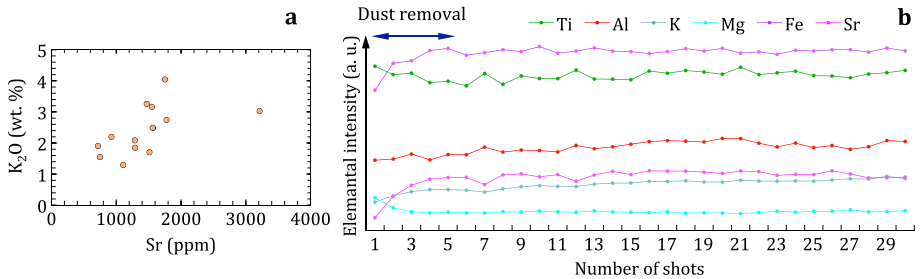


Figure 18. (a) Strontium content versus potassium in Perdido and (b) elemental peak intensity trends with depth in point 7 of Perdido.

In conclusion, lithium is mainly associated with K-bearing phases in alkali grains. At Kimberley, *Le Deit et al.* [2016] suggested that potassic minerals have primarily a detrital origin, with at least two major sources, one being K-rich igneous rocks and the other low-alkali basaltic rocks providing mafic minerals [*Treiman et al.*, 2016]. The feldspar in McSherry point 5 would be the source of lithium and is the most elevated in K_2O content in this target. It could thus come from potassic igneous rocks. In Frome_Rock point 5, the occurrence of potassic micas or other phyllosilicates as lithium-fluorine-rubidium hosts may have a similar origin. As well documented on Earth by *Lyons and Welch* [1997], lithium that is mobile at low pH may have originated within these minerals due to strong K-Li (-F) affinity. This type of acidic environment has been already described by *Nachon et al.* [2016] for the formation of dendritic aggregates and the occurrence of ferric sulfates at Pahrump Hills. Another hypothesis is that Li may have been liberated by the weathering of primary igneous minerals and incorporated in potassic minerals like phyllosilicates and feldspars prior to sedimentation.

Most of the Sr-rich targets are encountered in rocks containing high alkali contents: (1) Soledad_Pass, a Fe-K-rich filled fracture observed on sol 794, with 2695 ppm with a standard deviation σ of 8211 ppm (due to a unique point displaying a very high Sr content, described below); (2) in Link, a felsic conglomerate with millimeter-size white, grayish, and dark grains observed on sol 27, with 1424 ppm ($\sigma = 460$ ppm); (3) in Carrara, a K-rich float rock with hundreds to few micrometer-size white grains within a darker matrix containing 1690 ppm ($\sigma = 475$ ppm) (points 1, 2, and 3 only, the others are located in the soil); and (4) in Perdido on sol 725 with very similar texture, with 740 ppm ($\sigma = 430$ ppm) of strontium. Note that strontium concentrations in Carrara no. 3 and Perdido no. 13 may be poorly estimated due to the lack of standards in this abundance range. These elevated Sr values are measured in all points for each target. Therefore, these enrichments are not local and may suggest alteration processes. As strontium enrichments in Link and in Soledad_Pass have been already discussed in *Ollila et al.* [2014] and *Nachon et al.* [2014] and related to strontium association with feldspar phases and Fe-K-rich phases, respectively, we will focus on the other targets.

Carrara and Perdido are particularly enriched in potassium (see Table S1). According to the RMI images, LIBS sampled generally dark-toned surfaces rather than a single whitish grain as might be indicative of a felsic clast. Their CaO contents are similar, at ~5 wt %. They have an intermediate compositions for Gale rocks, with Al_2O_3 ~10 wt % and FeO ~21 wt %. Figure 18a shows that the Perdido observation points have a strong positive correlation between Sr and K_2O contents, considering the Sr-rich locations. Strontium is thus associated with potassic phases. Depth profiles of point 7 show a constant Sr, K, Fe, and Mg composition, as presented in Figure 18b. According to the RMI image, point 7 analyzed the dark matrix, containing potassium, iron, and magnesium as well as strontium. This is consistent with higher Sr contents in the Cooperstown and Kimberley areas, where Fe-rich felsic sandstones were encountered [*Le Deit et al.*, 2016]. This illustrates K-Sr substitutions and possibly also strontium adsorption on clay minerals in sandstones, as typically observed on Earth [*Short*, 1961; *Bilgin et al.*, 2001].

Calcium is not generally well correlated with Sr for Gale rocks, but correlations can occur in a few targets such as in calcium sulfate veins (e.g., Deep_Spring point 9), as it has been shown for many Ca-sulfate veins displaying Sr content of 300–400 ppm [*Nachon et al.*, 2014]. High strontium abundances reveal Ca/K substitutions in plagioclases such as albites and anorthites (e.g., Link [*Ollila et al.*, 2014]) and/or adsorption on clay minerals. The occurrence of these latter supports aqueous alteration processes. As observed on Earth,

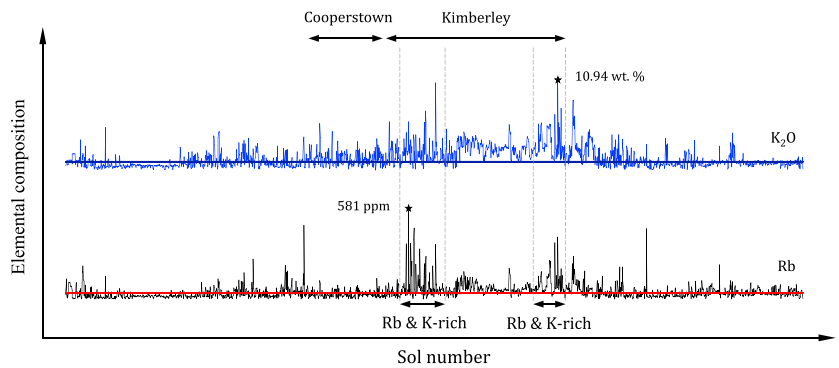


Figure 19. Rb distribution in Gale crater for ChemCam targets up to sol 1000 (black line) and Rb average (red line), and K_2O distribution in Gale crater for ChemCam targets to sol 1000 (light blue line) and its average (dark blue line). The maximum values are indicated by the black stars.

strontium could have been leached from the host rock by acidic and oxidizing fluids or simply by fluid circulation [*Short*, 1961]. Sr sorption on clays is then enhanced in more alkaline streams. These kinds of circum-neutral oxidizing environments have been already observed in Gale crater by *Lanza et al*. [2016] with the precipitation of manganese oxides in fracture fills at Kimberley.

Most of the Rb-rich targets contain elevated potassium values and are mainly concentrated at Kimberley, as shown in Figure 19: (1) Frome Rocks, discussed above in the context of Li, with 210 ppm; (2) Egan point 4, a pebbly sandstone enriched in Si, Al, Na, K, and Sr encountered in the Liga member in the northern part of Kimberley on sol 581, with 505 ppm; and (3) Kalumburo point 3, a feldspathic 2 mm size pebble cemented within a bedrock located in the Liga member in the southern Kimberley on sol 632, with 392 ppm (see Table S1) [*Le Deit et al*., 2016]. Note that their Rb contents may be poorly estimated due to the lack of standards in this abundance range.

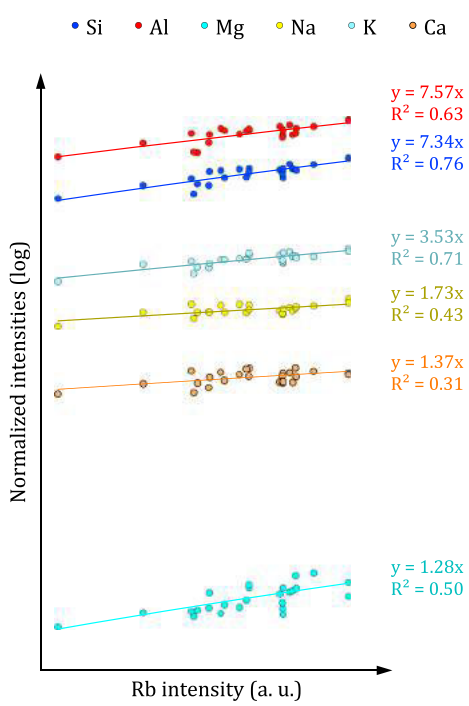


Figure 20. Rb I 780.24 nm peak intensity variations versus elemental intensity trends without dust contribution in (a) Frome Rock point 5 and (b) Egan point 4. Correlation coefficients R^2 and slopes of each lineary trend are indicated.

Point 4 probed a white pebble as part of the Egan target. According to the RMI image, the laser ablated the left part of this pebble, enabling the analysis of the grain itself. It is silica-, alumina-, and alkali-rich. Magnesium is also moderately high in this target (MgO = 6.5 wt %). Depth profiles of point 4 reveal an increase of rubidium, correlated with Si, Al, Mg, Ca, K, and Na as shown in Figure 20. A high CaF signal is also observed. This is in agreement with an association with alkali and Mg-Al-rich silicates such as clay or mica, but an apatite grain or a feldspar mixed with another phase should not be ruled out.

The highest potassium content analyzed by ChemCam is Kalumburo point 3 and displays 10.94 wt % of K_2O and a sanidine-like composition [*Le Deit et al*., 2016]. The RMI image shows that ChemCam sampled the whole whitish grain. As shown in Table S1, silica, alumina, and alkali concentrations are elevated, and iron and magnesium contents are close to zero. As a result,

the image and its composition suggest that a pure feldspar such as sanidine has been analyzed. In addition, this point is elevated in Rb, Sr, and Ba with 392, 1105, and 1178 ppm, respectively. Its depth profile reveals increasing Rb and Sr intensities with depth and positive correlations with Si, Al, Na, and K, and negative correlations with Fe and Mn. It is likely that Rb, Sr, and Ba are located in a K-bearing grain such as sanidine.

Therefore, rubidium is enriched in rocks presenting K-bearing Al-rich silicates like micas, clays, or sanidine. This suggests K-Rb substitutions as observed on Earth [*Deer et al*., 2001].

In conclusion, enrichments in trace elements in these sedimentary targets are mainly related to potassic alumina-rich silicates such as feldspars. As summarized in Table 4, most of these minerals are likely coming from K-rich igneous rocks and were transported into Gale crater as part of the sediment load and other Kimberley felsic detrital minerals [*Treiman et al*., 2016; *Le Deit et al*., 2016]. Enrichments are also due to clay minerals, which are likely authigenic, but could be detrital. Rubidium and its host phase may have originated from the same K-rich igneous rock sources [*Treiman et al*., 2016; *Le Deit et al*., 2016] since this trace element has low mobility due to its strong affinity for K-bearing phases [*Heier and Billings*, 1970; *Wedepohl*, 1978]. However, strontium and lithium are relatively mobile at low pH and could have been liberated by weathering from host minerals. In this scenario, Sr would have been adsorbed on K-phyllosilicates. Li enrichments in the potassic alumina-rich silicates can be mainly related to two processes: either the lithium originates from these minerals, or else it has been incorporated during secondary processes in these phases where the strong K-Li and/or Li-F affinities prevent the later release of these elements from these phases. Indeed, lithium is relatively immobile since fluoride compounds have low solubility especially at circum-neutral and basic pH [*Stubblefield and Bach*, 1972; *Lyons and Welch*, 1997].

5. Gale Crater Viewed by ChemCam

5.1. Bimodal Composition in Gale Crater

As described in previous studies, one of the main striking features at Gale crater so far is the discovery of silica- and alkali-rich rocks, such as feldspathic pebbles, K-rich sandstones at Kimberley, and felsic igneous rocks, together with a variety of basaltic material along Curiosity's traverse prior to arriving at the base of Mount Sharp [*Cousin et al*., 2014, 2015; *Le Deit et al*., 2016; *Sautter et al*., 2014, 2015, 2016]. As presented in *Cousin et al*. [2017], mafic rocks mainly identified as basalts and gabbros contain low silica contents ($SiO_2 < 52$ wt %). In addition, the main group of sedimentary rocks has a basaltic composition comparable to mafic igneous rocks with $SiO_2 < 52$ wt % and would originate from erosion and relithification of these basaltic materials [*Bridges et al*., 2016]. The previous section showed that Li, Sr, Rb, and Ba tend to be incorporated within potassic alumina-bearing silicates, rather than mafic minerals. As a result, in order to study their distributions in Gale's surface materials, we focus on an observed bimodal distribution of whole-rock compositions: silica-poor rocks ($SiO_2 < 52$ wt %) and silica-rich rocks ($SiO_2 > 52$ wt %).

The compositional distribution of major and trace elements is presented in the boxplots in Figure 21. Their averages are listed in Table 5. Materials with high silica reflect low iron and magnesium targets with high alkali concentrations (4.0–8.1 wt % in 75% of the data, see the boxes in Figure 21), while low silica targets are more depleted in alkali contents varying between 2.5 and 4.6 wt % in most points. Calcium is equally distributed in both groups (i.e., Ca-pyroxenes, plagioclases, and apatites and/or Ca-sulfates mixed within the host rock).

Most of the soluble incompatible trace elements, Sr, Rb, and Ba, are higher in alkali-Si-rich materials than Si-poor materials with averages of 157 ppm versus 64 ppm, 74 ppm versus 57 ppm, and 194 ppm versus 75 ppm, respectively. This is consistent with their association with alkali minerals such as alkali feldspars and K-phyllosilicates (see section 1.3). However, lithium content is quite constant in both materials. Indeed, as described in section 1.3, Li is usually associated with magnesian phases like pyroxene and Mg-micas, and with more alkali-rich minerals such as K-feldspars.

5.2. Gale Crater Composition Compared to Martian Meteorite Compositions

In this section, the previously described Gale materials are compared to Martian meteorites. The vast majority of Martian meteorites are igneous and rarely include soils; soils were therefore excluded from ChemCam data for comparison [*Rao et al*., 1999; *Barrat et al*., 2014].

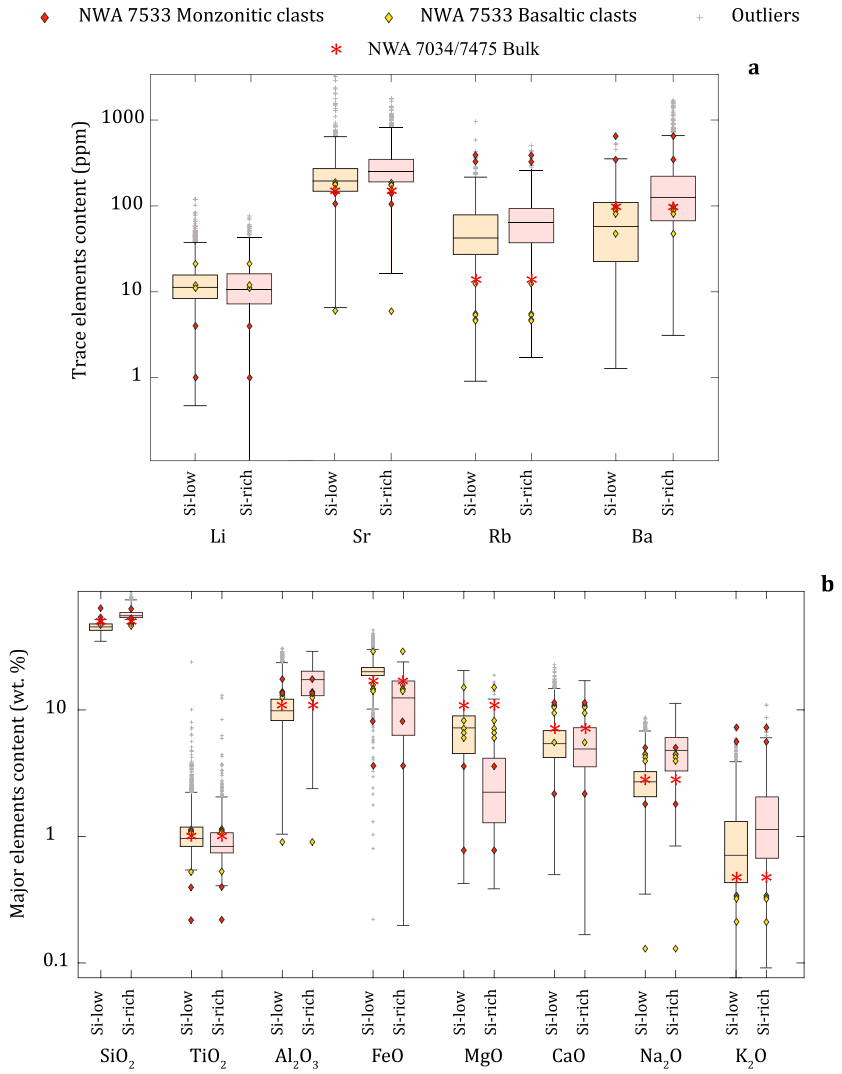


Figure 21. Box plots of (a) Li, Sr, Rb, and Ba and (b) major element abundances in silica-low (orange boxes) and silica-rich (red boxes) materials observed by ChemCam in Gale crater. The Gale median is the line in the middle of the box, the lower edge of the box is the first quartile, and the upper edge is the third quartile. The black lines on each side extend to the most extreme values except the outliers (gray crosses). The red diamonds represent the composition of the monzonitic clasts from NWA 7533, and the yellow ones show the composition of its basaltic clasts.

Around 150 Martian meteorites have been collected on Earth up to now, and most of them have been precisely analyzed [*Meyer*, 2015]. Among these Martian meteorites, ~82% are classified as shergottites, ~14% as clinopyroxenites (nakhlites), 3% as dunites (chassignites), and 1% is considered as orthopyroxenite. Most of them were found in desert surroundings such as Northern Africa and Antarctica. Their terrestrial exposure age can be important, as terrestrial contamination may occur, and the enrichment of strontium and barium contents can be considered as an evidence of such weathering. Therefore, Sr and/or Ba-rich meteorites need to be studied with caution.

Nakhlites and chassignites are coarse-grained ultramafic cumulate rocks with relatively young crystallization ages, ~1.3 Gyr, thus representing Middle Amazonian crust. Shergottites are mafic to ultramafic rocks with a wide range of Mg number (from ~15 to 75) with even younger crystallization ages, <600 Myr, thus sampling Late Amazonian crust [*Nyquist et al.*, 2001]. Therefore, the age distribution of these mafic and ultramafic SNCs is not representative of the surface age distribution observed in the Southern hemisphere (>3 Gyr) corresponding to Noachian and Hesperian ages, and in Gale crater, which most likely formed during the Early Hesperian period, 3.5–3.8 Gyr [*Tanaka et al.*, 2014]. Moreover, looking at the average compositions of these

Table 5. Average of Major Element Compositions in Oxide Weight Percent and of Trace Element Compositions in ppm in Gale for Silica-Rich and Silica-Poor ChemCam Targets Without Considering Soils, and Compositions of the Martian Meteorite NWA7533 Bulk Clasts Analyzed by *Humayun et al.* [2013][a]

	Gale ChemCam Average				NWA7533 Clast Compositions							
	Si-Poor Materials		Si-Rich Materials									
	AVG	STD	AVG	STD	Monzonitic Clast I	Monzonitic Clast II	Microbasalt Clast VI	Microbasalt Clast VI	Microbasalt Clast VI	Microbasalt Clast VI	Noritic Clast IX	Bulk[b]
SiO_2	45.2	3.6	57.3	5.2	63	53	46.7	46.5	47.6	46.6	48.2	48.3
TiO_2	1.1	0.6	1.0	0.8	0.22	0.4	1.08	1.1	1.11	1.14	0.53	1.02
Al_2O_3	10.8	3.8	16.7	4.9	17.5	13.6	12.5	13.1	13.67	13.9	0.9	10.7
FeO	20.6	4.1	11.6	6.0	3.59	8.05	15.6	14.4	13.9	14.6	28.7	16.6
MgO	7.1	3.3	3.0	2.4	0.78	3.6	8.18	7.17	6.6	6	15	10.9
CaO	5.8	2.5	5.3	2.6	2.16	11.4	9.4	10.5	10.6	10.9	5.5	7.04
Na_2O	2.8	1.1	4.8	1.7	5.01	1.81	3.92	4.22	4.4	4.5	0.13	2.8
K_2O	1.0	0.9	1.6	1.3	7.19	5.58	0.33	0.34	0.32	0.33	0.21	0.47
Total	94.1	4.9	99.8	3.7	99.5	97.4	97.7	97.3	98.2	98.0	99.2	97.8
Li	13	8	13	9	1	4	11	11	12	12	21	n.d.[c]
Sr	64	108	157	154	105	142	157	177	180	190	6	152
Rb	57	50	74	56	387	326.5	5.5	5.3	4.6	4.7	12.3	13
Ba	75	67	194	237	345	644	82	92	89	98	47	98

[a]Average composition (AVG) and standard deviation (STD) for 3701 Si-poor and 1001 Si-rich Gale points are shown.
[b]The bulk composition has been analyzed by *Wittmann et al.* [2015].
[c]n.d. for nondetermined concentration.

meteorites, most incompatible element contents (Li, Sr, Rb, Na_2O, K_2O, and Al_2O_3) are particularly low, even more depleted than low-silica ChemCam targets. This is consistent with most SNCs being mafic-ultramafic basalts and cumulates. These meteorites are neither representative of Noachian-Hesperian terrain in terms of age, nor of Gale materials in terms of chemical composition [*Nyquist et al.*, 2001; *Taylor and McLennan*, 2009].

In contrast, the recently found regolith breccia NWA 7034 [*Agee et al.*, 2013] paired with NWA 7533 [*Humayun et al.*, 2013] and NWA 7475 [*Wittmann et al.*, 2015], dated at ~4.44 Ga for the components of the breccia [*Nyquist et al.*, 2016], may be more typical example of the Noachian crust [*Wittmann et al.*, 2015; *Hewins et al.*, 2017]. While Gale crater is early Hesperian in age, the igneous basement rocks at the rim of the crater, which is the source for the clasts and sedimentary rocks in the crater, are Noachian, and so are likely to be similar in age to the Martian meteorite breccia. It is a polymict breccia consisting of a fine-grained interclast matrix with various clasts of igneous rocks including leucocratic feldspathic clasts and impact melt rocks [*Humayun et al.*, 2013]. It contains leucocratic monzonitic clasts (clast types I and II) predominantly consisting of orthoclase, Na-rich plagioclase, augite, chlorapatite, and ilmenite, along with fine-grained (20–100 μm) basalts called microbasalts and noritic clasts (clast types VI and IX) consisting of orthopyroxene, pigeonite with augite, plagioclase, minor chloroapatite, and Cr-rich magnetite. The breccia meteorite compositions are reported in Table 5 [*Humayun et al.*, 2013; *Wittmann et al.*, 2015]. The bulk composition is mafic (see Table 5) [*Agee et al.*, 2013; *Wittmann et al.*, 2015]. The boxplots in Figures 21a and 21b present their minor and major element contents divided into mafic (clast types VI and IX, yellow diamonds), felsic (clast types I and II, orange diamonds), and bulk compositions (red stars). The elemental abundances of most magnesian rocks in Gale crater are relatively similar to the bulk abundances of the breccia except for lower Rb and FeO, and higher MgO concentrations. In addition, microbasalt and noritic clast compositions are consistent with most of the low-Si Gale rocks, except for higher Rb and K. Overall, this suggests that the low-silica group from Gale has a mafic-like composition. By contrast, the high silica group contains higher SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, Sr, and Rb contents than the Martian breccia bulk composition, while FeO, MgO, and CaO are more depleted. Moreover, in term of silica, aluminum, magnesium, iron, sodium, and strontium most alkali-rich targets are closer in composition to monzonitic clasts. However, Gale alkaline rocks have significantly lower K_2O, Rb, and Ba concentrations, and higher Li, in comparison with these evolved meteoritic clasts. We can note that 25% of Li data (black line below the box in Figure 21a), and K, Rb, and Ba outliers (crosses in Figures 21a and 21b), overlap well with these monzonitic phases. Hence, the high silica group composition is close to a felsic-like composition. This Martian meteorite described as "a geological field conveniently aggregated

in one rock" [*Agee et al*., 2013] shares some striking similarities with Gale crater rock compositions, especially between magnesian materials as seen by ChemCam and mafic basaltic and noritic clasts. Alkali materials have a composition fairly comparable to monzonitic clasts enriched in incompatible elements, except notable lower potassium and trace element abundances. These differences between Gale rocks and the breccia compositions are likely due to distinct mineralogical assemblages: for example, no sedimentary amorphous phase was found in the meteorite [*Wittmann et al*., 2015]. In addition, we considered both sedimentary and igneous rocks in Gale while we focused on igneous clasts from the Martian meteorite: these two types of materials have distinct chemical compositions. Indeed, the abundances of major and trace elements in sedimentary rocks are affected by diverse secondary processes that are mainly dependent on host rock compositions and environmental conditions, while unaltered igneous phase compositions are driven by magmatic processes, e.g., as described in section 4.1. However, the affinity of Sr, Rb, and Ba for K-bearing minerals is strong enough to display coherent trends to the monzonitic clasts from the Martian meteorite, with more elevated amounts in alkaline materials. In conclusion, the chemical behavior of these trace elements in sedimentary and igneous rocks from Gale crater is comparable with that of the Noachian breccia.

6. Conclusion

Trace element quantification using ChemCam has been updated since *Ollila et al*. [2014] with an expanded set of standards that provides a better representation of the compositional ranges observed at Gale crater, on Mars. Univariate models were favored in this study to quantify minor elements since this straightforward method gives results as good as the multivariate calibrations sometimes used previously for these elements. The results are improved by better accuracies for Li and Ba, evidenced by the more accurate abundances provided by the calibration models for the onboard standards with known abundances. Mars target values are still consistent with the previous Mars calibrations.

ChemCam sampled materials that have a bimodal composition, being silica-poor ferro-magnesian and silica-rich alkaline, similar to the Martian breccia meteorite NWA 7533. Monzonitic clasts from this meteorite and Gale alkali rocks are both enriched in incompatible elements. However, potassium and trace element abundances are more depleted in Gale crater. The basaltic clasts from NWA 7533 and Gale magnesian rocks are both enriched in compatible elements. Li, Sr, Rb, and Ba quantified in the first 1000 sols in Gale crater on Mars are in agreement with the soluble incompatible major elements (Si, Al, Na, and K) enriched in alkali materials and depleted in more magnesian materials, similar to their composition in the meteoritic clasts. As a result, the chemical behaviors of trace elements including strontium, rubidium, and barium within the Noachian meteorite NWA 7533 and Gale crater rocks are fairly comparable, certainly due to their affinity with potassium [*Farley et al*., 2014; *Sautter et al*., 2016].

Finally, enriched lithium, strontium, rubidium, and/or barium targets have been encountered in Gale, especially in the Kimberley area where K-rich sandstones have been found, as described in *Le Deit et al*. [2016]. These enrichments are mainly related to the presence of alkali materials, particularly the K-bearing minerals groups: mica, feldspar, and K-phyllosilicate. They are mainly associated with minerals that underwent secondary processes like erosion and/or weathering (occurrence of clay minerals and detrital feldspars, for example) or that come from evolved magmatic systems or low partial melting. This provides more evidence of a complex magmatic history as described in *Stolper et al*. [2013] and *Sautter et al*. [2015, 2016], and potential surface aqueous alteration in Gale crater.

Acknowledgments
The major element compositions, LIBS spectra, and RMI images from ChemCam are listed in the tables and the supplementary table and can be found in http://pds-geosciences.wustl.edu/missions/msl/chemcam.htm. The teams supporting development, flight, and Mars operation of the *Curiosity* rover and the ChemCam instrument are thanked for their part in this work. We also thank our reviewers, editor in chief, and Associate Editor for their useful and thoughtful comments that improved the manuscript. This work was supported by CNRS in France and by NASA's Mars Exploration Program in the US.

References

Agee, C. B., et al. (2013), Unique meteorite from early Amazonian Mars: Water-rich basaltic breccia Northwest Africa 7034, *Science*, *339*(6121), 780–785.

Anderson, R., et al. (2015), ChemCam results from the Shaler outcrop in Gale crater, Mars, *Icarus*, *249*, 2–21.

Barrat, J. A., A. Jambon, L. Ferrière, C. Bollinger, J. A. Langlade, C. Liorzou, O. Boudouma, and M. Fialin (2014), No Martian soil component in shergottite meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *125*, 23–33.

Beck, P., et al. (2016), Carbon detection with ChemCam: Laboratory studies and Mars results, paper presented at 47th Lunar and Planet. Sci. Conf., Lunar Planet. Inst., The Woodlands, Tex.

Bilgin, B., G. Atun, and G. Keçeli (2001), Adsorption of strontium on illite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, *250*(2), 323–328.

Brearley, A. J. (1998), Rare K-bearing mica in Allan Hills 84001: Additional constraints on carbonate formation, *LPI Contribution No 956*, 6, Houston, Tex.

Bridges, J. C., et al. (2016), Igneous differentiation on Mars: Trachybasalts in Gale crater, paper presented at 47th Lunar and Planet. Sci. Conf., Lunar Planet. Inst., The Woodlands, Tex.

Campbell, J. L. (2012), The instrumental blank of the Mars Science Laboratory alpha particle X-ray spectrometer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, *288*, 102–110.
Clegg, S. M., et al. (2017), Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database, *Spectrochim. Acta, Part B*, *129*, 64–85.
Cousin, A., O. Forni, S. Maurice, O. Gasnault, C. Fabre, V. Sautter, R. C. Wiens, and J. Mazoyera (2011), Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment, *Spectrochim. Acta, Part B*, *66*(11), 805–814.
Cousin, A., et al. (2014), Chemistry of coarse particles in soils and their relationship with local rocks, paper presented at 8th Int. Conf. on Mars, LPI Contributions, 1791, 1095, Pasadena, Calif.
Cousin, A., et al. (2015), Igneous rock classification at Gale (sols 13–800), paper presented at 46th Lunar and Planet. Sci. Conf., Lunar Planet. Inst., The Woodlands, Tex.
Cousin, C., et al. (2017). Classification of igneous rocks analyzed by ChemCam at Gale Crater, Mars. *Icarus*, doi:10.1016/j.icarus.2017.01.014, in press.
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, Hoboken, N. J.
Deer, W. A., R. A. Howie, and J. Zussman (Eds.) (2001), Feldspars, in *An Introduction to the Rock-forming Minerals*, vol. 4A, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London, U. K.
Elliott, J. C. (1994), *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, vol. 18, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
Eppler, A. S., D. A. Cremers, D. D. Hickmott, M. J. Ferris, and A. C. Koskelo (1996), Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, *50*(9), 1175–1181.
Essington, M. E., G. V. Melnichenko, M. A. Stewart, and R. A. Hull (2009), Soil metals analysis using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *73*(5), 1469–1478.
Fabre, C., M. C. Boiron, J. Dubessy, A. Chabiron, B. Charoy, and T. M. Crespo (2002), Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: An exploratory study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *66*(8), 1401–1407.
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*, *66*(3), 280–289.
Fabre, C., et al. (2014), In situ calibration using univariate analyses based on the onboard ChemCam targets: First prediction of Martian rock and soil compositions, *Spectrochim. Acta, Part B*, *99*, 34–51.
Farley, K. A., et al. (2014), In situ radiometric and exposure age dating of the Martian surface, *Science*, *343*(6169, 1247166).
Forni, O., et al. (2015), First detection of fluorine on Mars: Implications for Gale Crater's geochemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *42*, 1020–1028, doi:10.1002/2014GL062742.
Foster, M. D. (1960), *Interpretation of the Composition of Lithium Micas*, vol. 354-E, pp. 115–147, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., Washington, D. C.
Grotzinger, J. P., et al. (2015), Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, Gale crater, Mars, *Science*, *350*(6257), aac7575.
Hark, R. R., and R. S. Harmon (2014), Geochemical fingerprinting using LIBS, in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, pp. 309–348, Springer, Berlin.
Heier, K. S., and G. K. Billings (1970), Rubidium, in *Handbook of Geochemistry*, vol. 2, pp. 2, Springer, Berlin.
Hewins, R. H., et al. (2017), Regolith breccia Northwest Africa 7533: Mineralogy and petrology with implications for early Mars, *Meteorit. Planet. Sci.*, *52*(1), 89–124.
Humayun, M., et al. (2013), Origin and age of the earliest Martian crust from meteorite NWA [thinsp] 7533, *Nature*, *503*(7477), 513–516.
Johnson, M. C., M. J. Rutherford, and P. C. Hess (1991), Chassigny petrogenesis: Melt compositions, intensive parameters and water contents of Martian (?) magmas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *55*(1), 349–366.
Kabata, A., and H. Pendias (2010), *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC, Boca Raton, Fla.
Kogel, J. E. (Ed) (2006), *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, SME, Littleton, Colo.
Lanza, N. L., et al. (2015), Understanding the signature of rock coatings in laser-induced breakdown spectroscopy data, *Icarus*, *249*, 62–73.
Lanza, N. L., et al. (2016), Oxidation of manganese in an ancient aquifer, Kimberley formation, Gale crater, Mars, *Geophys. Res. Lett.*, *43*, 7398–7407, doi:10.1002/2016GL069109.
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 (2012), Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration, *J. Geophys. Res.*, *117*, E01002, doi:10.1029/2011JE003898.
Lasue, J., et al. (2016), Observation of >5 wt% zinc at the Kimberley outcrop, Gale crater, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, *121*, 338–352, doi:10.1002/2015JE004946.
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*, 784–804, 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.
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*, 2398–2415, doi:10.1002/2014JE004620.
Lyons, W. B., and K. A. Welch (1997), Lithium in waters of a polar desert, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *61*(20), 4309–4319.
Mansoori, A., B. Roshanzadeh, M. Khalaji, and S. H. Tavassoli (2011), Quantitative analysis of cement powder by laser induced breakdown spectroscopy, *Opt. Lasers Eng.*, *49*(3), 318–323.
Martin, M. Z., S. Allman, D. J. Brice, R. C. Martin, and N. O. Andre (2012), Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications, *Spectrochim. Acta, Part B*, *74*, 177–183.
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.
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.
McLennan, S. M., et al. (2014), Elemental geochemistry of sedimentary rocks at Yellowknife Bay, Gale crater, Mars, *Science*, *343*(6169, 1244734).
Meslin, P. Y., et al. (2013), Soil diversity and hydration as observed by ChemCam at Gale Crater, Mars, *Science*, *341*(6153), 1,238,670.
Meslin, P. Y., et al. (2016), Calibration of the fluorine, chlorine, and hydrogen content of apatites with the ChemCam LIBS instrument, presented at 47th Lunar and Planetary Science Conference, Lunar Planetary Institute, The Woodlands, Tex.
Meyer, C. (2015), *The Martian Meteorite Compendium*, Astromaterials Research & Exploration Science (ARES). [Available at http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/mmc/.]

Millot, G. (2013), *Geology of Clays: Weathering, Sedimentology, Geochemistry*, Springer Science & Business Media, Berlin.
Miziolek, A. W., V. Palleschi, and I. Schechter (Eds.) (2006), *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.
Nachon, M., et al. (2014), Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, *119*, 1991–2016, doi:10.1002/2013JE004588.
Nachon, M., et al. (2016), Chemistry of diagenetic features analyzed by ChemCam at Pahrump Hills, Gale crater, Mars, *Icarus*, *281*, 121–136.
Nyquist, L. E., D. D. Bogard, C. Y. Shih, A. Greshake, D. Stöffler, and O. Eugster (2001), Ages and geologic histories of Martian meteorites, in *Chronology and Evolution of Mars*, pp. 105–164, Springer, Netherlands.
Nyquist, L. E., C.-Y. Shih, F. M. McCubbin, A. R. Santos, C. K. Shearer, Z. X. Peng, P. V. Burger, and C. B. Agee (2016), Rb-Sr and Sm-Nd isotopic and REE studies of igneous components in the bulk matrix domain of Martian breccia Northwest Africa 7034, *Meteorit. Planet. Sci.*, *51*, 483–498.
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*, 255–285, doi:10.1002/2013JE004517.
Palucis, M. C., W. E. Dietrich, A. G. Hayes, R. M. E. Williams, S. Gupta, N. Mangold, H. Newsom, C. Hardgrove, F. Calef III, and D. Y. Sumner (2014), The origin and evolution of the Peace Vallis fan system that drains to the Curiosity landing area, Gale Crater, Mars, *J. Geophys. Res. Planets*, *119*, 705–728, doi:10.1002/2013JE004583.
Payré, V., et al. (2016), Copper abundances in Gale Crater: First ChemCam calibration and quantification, paper presented at 47th Lunar and Planet. Sci. Conf., Lunar Planet. Inst., The Woodlands, Tex.
Rao, M. N., L. E. Borg, D. S. McKay, and S. J. Wentworth (1999), Martian soil component in impact glasses in a Martian meteorite, *Geophys. Res. Lett.*, *26*(21), 3265–3268, doi:10.1029/1999GL005388.
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.
Sautter, V., et al. (2014), Igneous mineralogy at Bradbury Rise: The first ChemCam campaign at Gale crater, *J. Geophys. Res. Planets*, *119*, 30–46, doi:10.1002/2013JE004472.
Sautter, V., et al. (2015), In situ evidence for continental crust on early Mars, *Nat. Geosci.*, *8*(8), 605–609.
Sautter, V., et al. (2016), Magmatic complexity on early Mars as seen through a combination of orbital, in-situ and meteorite data, *Lithos*, *254*, 36–52.
Schröder, S., et al. (2015), Hydrogen detection with ChemCam at Gale crater, *Icarus*, *249*, 43–61.
Shibata, T., G. Thompson, and F. A. Frey (1979), Tholeiitic and alkali basalts from the Mid-Atlantic Ridge at 43 N, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *70*(2), 127–141.
Short, N. M. (1961), Geochemical variations in four residual soils, *J. Geol.*, *69*(5), 534–571.
Simmons, E. C. (1999), Strontium: Element and Geochemistry, in *Encyclopedia of Geochemistry*, edited by C. P. Marschall and R. W. Fairbridge, pp. 598–599, Kluwer Acad., Dordrecht, Netherlands.
Stolper, E. M., et al. (2013), The petrochemistry of Jake_M: A Martian mugearite, *Science*, *341*(6153, 1239463).
Stubblefield, C. B., and R. O. Bach (1972), Solubility of lithium fluoride in water, *J. Chem. Eng. Data*, *17*(4), 491–492.
Sweetapple, M. T., and S. Tassios (2015), Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for in situ mapping and textural interpretation of lithium in pegmatite minerals, *Am. Mineral.*, *100*(10), 2141–2151.
Tanaka, K. L., S. J. Robbins, C. M. Fortezzo, J. A. Skinner, and T. M. Hare (2014), The digital global geologic map of Mars: Chronostratigraphic ages, topographic and crater morphologic characteristics, and updated resurfacing history, *Planet. Space Sci.*, *95*, 11–24.
Taylor, S. R., and S. McLennan (2009), *Planetary Crusts: Their Composition, Origin and Evolution*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U. K.
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*, 75–106, doi:10.1002/2015JE004932.
Ure, A., and M. Berrow (1982), Chapter 3. The elemental constituents of soils, in *Environmental Chemistry. Royal Society of Chemistry*, edited by H. J. M. Bowen, pp. 94–203, London, U. K.
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.
Wedepohl, K. H. (1978), *Handbook of Geochemistry*, vol. 11, Springer, Berlin.
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.
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*, *82*, 1–27.
Wiens, R. C., et al. (2015), Major-element compositional diversity observed by ChemCam along the MSL traverse: The first three years, paper presented at 2015 Fall Meeting, AGU, San Francisco, Calif.
Wittmann, A., R. L. Korotev, B. L. Jolliff, A. J. Irving, D. E. Moser, I. Barker, and D. Rumble (2015), Petrography and composition of Martian regolith breccia meteorite Northwest Africa 7475, *Meteorit. Planet. Sci.*, *50*(2), 326–352.

Icarus 288 (2017) 265–283

Contents lists available at ScienceDirect

Icarus

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

Classification of igneous rocks analyzed by ChemCam at Gale crater, Mars

Agnes Cousin[a,*], Violaine Sautter[b], Valérie Payré[c], Olivier Forni[a], Nicolas Mangold[d], Olivier Gasnault[a], Laetitia Le Deit[d], Jeff Johnson[e], Sylvestre Maurice[a], Mark Salvatore[f], Roger C Wiens[g], Patrick Gasda[g], William Rapin[a]

[a] Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, IRAP, 31028 Toulouse, France
[b] Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 75005 Paris, France
[c] Université de Lorraine, 54000 Nancy, France
[d] Laboratoire de Planétologie et Géophysique de Nantes, Université de Nantes, 44300 Nantes, France
[e] Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory, 11101 Johns Hopkins Road 200-W230, Laurel, MD 20723-6005, USA
[f] University of Michigan-Dearborn, 4901 Evergreen Road, Dearborn, MI 48128, USA
[g] Los Alamos National Laboratory, LANL, Los Alamos 87545, NM, USA

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 August 2016
Revised 5 January 2017
Accepted 17 January 2017
Available online 9 February 2017

ABSTRACT

Several recent studies have revealed that Mars is not a simple basalt-covered planet, but has a more complex geological history. In Gale crater on Mars, the Curiosity rover discovered 59 igneous rocks. This paper focuses on their textures (acquired from the cameras such as MAHLI and MastCam) and their geochemical compositions that have been obtained using the ChemCam instrument. Light-toned crystals have been observed in most of the rocks. They correspond to feldspars ranging from andesines/oligoclases to anorthoclases and sanidines in the leucocratic vesiculated rocks. Darker crystals observed in all igneous rocks (except the leucocratic vesiculated ones) were analyzed by LIBS and mainly identified as Fe-rich pigeonites and Fe-augites. Iron oxides have been observed in all groups whereas F-bearing minerals have been detected only in few of them. From their textural analysis and their whole-rock compositions, all these 59 igneous rocks have been classified in five different groups; from primitive rocks i.e. dark aphanitic basalts/basanites, trachybasalts, tephrites and fine/coarse-grained gabbros/norites to more evolved materials i.e. porphyritic trachyandesites, leucocratic trachytes and quartz-diorites. The basalts and gabbros are found all along the traverse of the rover, whereas the felsic rocks are located before the Kimberley formation, i.e. close to the Peace Vallis alluvial fan deposits. This suggests that these alkali rocks have been transported by fluvial activity and could come from the Northern rim of the crater, and may correspond to deeper strata buried under basaltic regolith (Sautter et al., 2015). Some of the basaltic igneous rocks are surprisingly enriched in iron, presenting low Mg# similar to the nakhlite parental melt that cannot be produced by direct melting of the Dreibus and Wanke (1986) martian primitive mantle. The basaltic rocks at Gale are thus different from Gusev basalts. They could originate from different mantle reservoirs, or they could have undergone a more extensive fractional crystallization. Gale basaltic rocks could have been the parental magma of residual liquid extending into alkali field towards trachyte composition as magma fractionated under anhydrous condition on its way to the surface before sub adiabatic ascent.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The chemistry and mineralogy of the Martian surface are increasingly well constrained thanks to a combination of orbital spectroscopy (e.g. Mars Odyssey, Mars Reconnaissance Orbiter, Mars Express), study of the Martian meteorites and *in situ* analyses (landers and rovers such as Pathfinder, Spirit, Opportunity, Phoenix and Curiosity). All of these lines of evidence point to a primary magmatic crust that is globally basaltic (McSween et al., 2003, 2009). However, this vision is evolving based on recent observations. In particular, rocks of the ancient Noachian period appear to include a variety of felsic igneous rocks. From orbit, the combination of TES and THEMIS data indicated the rare occurrence of quartzo-feldspathic material excavated from depth (Bandfield et al., 2004; Bandfield, 2006). More recently, the improved spatial resolution of the Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) visible/near-infrared (VNIR)

* Corresponding author.
E-mail address: agnes.cousin@irap.omp.eu (A. Cousin).

http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2017.01.014
0019-1035/© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

spectrometer (<20 m per pixel) has led to the identification of several localities that are particularly rich in anorthosite in the southern highlands (Carter and Poulet, 2013; Wray et al., 2013). The recently discovered Martian regolith breccia 7034 and paired samples document for the first time magmatic diversity during the Noachian period, as they contain highly differentiated felsic clasts, orthopyroxene-dominated mafic lithologies, strong evidence for impacts (melt spherule, vitrophyres), lithic and mineral clasts of all sizes including 4.43 Ga old zircons (Agee et al., 2013; Humayun et al., 2014; Nyquist et al., 2016). This meteorite may be the first representative sampling of the Noachian Martian crust.

The Mars Science Laboratory (MSL) rover Curiosity, which landed in Gale crater in 2012 at the northern edge of the heavily cratered Noachian highlands, discovered evidence supporting such a magmatic diversity (Stolper et al., 2013; Sautter et al., 2014, 2015, 2016; Schmidt et al., 2014). These observations of igneous targets are of great interest as they provide a unique window into the planetary interior (mantle partial melt, magma fractionation or crystal accumulation). Curiosity's drive began at Bradbury Landing, on a plain at a distal portion of the alluvial fan derived from Peace Vallis, a fluvial channel cutting through the northern rim of Gale crater. The rover crossed these hummocky plains during the first 60 sols (Martian days). Then, the rover entered into a region named Yellowknife Bay where exposed sedimentary rocks, namely mudstones and sandstones, were interpreted as fluvial and lacustrine deposits (Grotzinger et al., 2014; McLennan et al., 2014). After leaving Yellowknife Bay, the rover started the traverse to the main mission objective, the basal layers of Aeolis Mons, colloquially referred to as Mt. Sharp (as will be used throughout this manuscript) that were reached at Pahrump Hills, on sol 750 (Grotzinger et al., 2015). Overall, in 4 years, the rover has driven > 13 km; during the first 800 sols it characterized ~150 rocks with distinct igneous and sedimentary textures (Sautter et al., 2014, 2015; Schmidt et al., 2014; Mangold et al., 2016b).

The Curiosity rover has the ability to characterize rock textures and compositions at a variety of distances with its sophisticated payload. Two remote instruments are located on the top of the rover mast. The MastCam instrument (Malin et al., 2010; Bell et al., 2012) is a set of 2 cameras mounted on the rover mast that provides critical contextual images. ChemCam is a Laser Induced Breakdown Spectrometer (LIBS) combined with a high-resolution imager (Remote Micro Imager "RMI" - Wiens et al., 2012; Maurice et al., 2012). Two complementary instruments that constrain mineralogy and chemistry are also onboard: CheMin, an X-ray diffractometer (Blake et al., 2012); the arm-mounted Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS) providing contact analyzes of rocks and soils over a ~1.7 cm in diameter surface (Campbell et al., 2012).

Among these instruments, only Mastcam and ChemCam were used for extensive characterization of igneous rocks. Most of these targets were analyzed by opportunistic science, i.e., analyses were made during the traverse without stopping the rover for contact science or drilling, both of which require deployment of the ~200 kg rover arm. The drill (and hence also CheMin) has not been used on igneous rocks because organics – a major goal of Curiosity - are not expected to be stored easily in such rocks, and also these igneous rocks present other challenges: they are generally float rather than bedrocks (may tend to move when being drilled) and relatively hard (leading to more rapid drill bit wear).

The objective of this study is to classify and review the wide range of igneous rocks observed during the traverse to Mt Sharp from sol 20 to sol 800 (Fig. 1) using the ChemCam instrument. This instrument gives access to the chemistry of rocks and soils at the sub-millimeter scale and is widely used on Mars due to its tactical ease, as targets can be analyzed up to 7 m away from the rover. On average more than two targets are sampled every operational day. Therefore, ChemCam has, by far, analyzed a much larger number of samples than any instrument onboard the rover, with more than 1000 sampled Martian targets, corresponding to >300,000 individual spectra, >6000 images, and many passive spectra providing a unique statistical sampling along the rover traverse (Maurice et al., 2016).

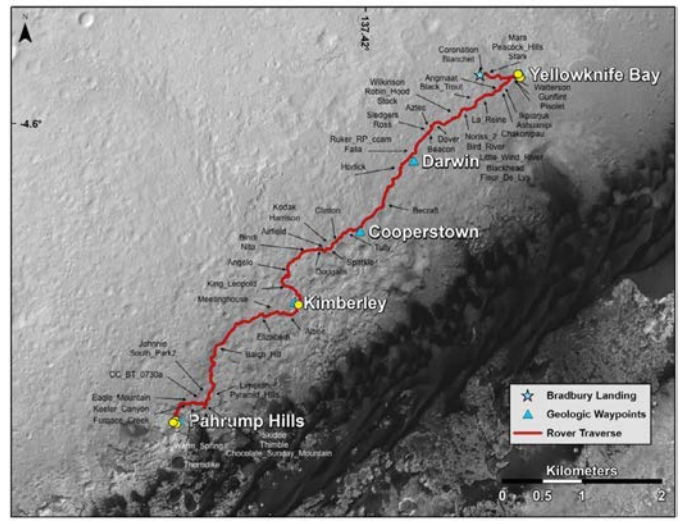


Fig. 1. Curiosity's traverse up to sol 800. All igneous rocks observed by ChemCam are noted in black. Yellow circles correspond to CheMin analyses. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

In the present paper, we first describe the textures of the igneous targets using the large number of images acquired by the rover, as a means of differentiating intrusive from extrusive rocks. Next, when possible, sub-millimeter scale chemical analyses are superposed with RMI images to characterize the chemistry and then infer the mineralogy of these samples. In tandem, these textural and chemical analyses are used for a petrological assessment of the selected rocks. Finally, the geographical and statistical distributions of the different rock types are discussed on the scale of the crater as a whole.

2. Methodology

The primary classification of igneous rocks should be based on mineral size and modal distribution. Volcanic rocks range from aphanitic to phaneritic textures. For aphanitic rocks including glass or when crystals are smaller than the lower limit of grain detection of the Curiosity remote cameras (~0.3 mm - Mangold et al., 2016b), textural characterization requires additional qualitative observations. Glassy textures are identified by their shiny surface, vesicular and conchoidal appearance. On phaneritic rocks (grain size > 0.3 mm) preliminary mineral estimates are done based on shape and color, allowing at least the discrimination of felsic phases from mafic ones. This allows an evaluation of their respective modal proportions. Then, point-by-point measurements of elemental chemistry at sub-millimeter spatial scales are analyzed using multivariate techniques (Wiens et al., 2013; Clegg et al., 2017) that allow classification of spectra from a mineral perspective. Finally, whole rock composition is estimated for targets with sufficient sampling (i-e large 2-D rasters, at least 9 observation points). For fine-grained rocks that show equigranular textures (typically where grain size is smaller than the beam size), whole rock composition is obtained by averaging all of the individual analyses on that sample. When rocks are heterogeneous, such as when they exhibit phenocrysts in a cryptocrystalline matrix, we

Table 1
Characteristics of the Curiosity's scientific cameras.

Camera	IFOV	Resolution	Focus range
MAHLI	34° to 38.4° (diagonal) or 402/346 microrad	Min 15 µm/pix	2.1 cm to infinity
MastCam	M-100: 7.4×10^{-5} rad M-34: 2.2×10^{-4} rad	450 µm/pix (left), 150 µm/pix (right)	2.1 m to infinity
RMI	20 mrad	19 µrad/pix	1.2 m to infinity

combine modal proportion with average compositions obtained on both felsic and mafic points (Sautter et al., 2015).

2.1. Images

The three cameras onboard Curiosity used in this study are MastCam, MAHLI, and ChemCam RMI. Each has its own unique yet complementary imaging capabilities (Table 1).

MastCam (Malin et al., 2010; Bell et al., 2012) is a combination of two cameras, located on top of the mast just below the ChemCam instrument. Their main objective is to acquire multispectral images and panoramas to provide geologic context. Given their imaging capabilities, they can distinguish grains with sizes larger than 500 μm at 3 m distance. Mastcam is widely used and is of particular interest to study the morphology and texture of rocks.

MAHLI ("Mars Hand Lens Imager") is a high-resolution camera located on the arm of the rover. It has the capability to focus from 2.1 cm up to infinity, which gives the opportunity to access the textures of rocks in detail (it can distinguish grains as small as 45 μm in size at 2 cm distance; Edgett and Yingst, 2013). Unfortunately, this camera cannot be used at its greatest spatial resolution for each target that is sampled by ChemCam, as its mobility is constrained by its position on the arm. Therefore, MAHLI images of rocks investigated in this paper are quite rare, or have already been discussed in previous papers.

RMI ("Remote Micro Imager") is part of the ChemCam instrument. It is a black and white camera able to distinguish grains as small as 80 μm (at 2 m distance) or 120 μm (at 3 m distance) (Langevin et al., 2013; Le Mouélic et al., 2015). RMI field of view is 20 mrad. It is used both before and after ChemCam LIBS analyses on each target in order to give a detailed context of each point analysis. The resulting data allow for careful description of the rocks, including dust cover, compaction etc.

2.2. Elemental composition

Chemical analyses used in the present study have been obtained exclusively from the ChemCam instrument, which is the most used thanks to its remote sensing technique. This instrument is located on top of the mast of the rover and uses the LIBS technique (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), which focuses a laser on a target to create plasma containing the elemental species present in this target. The analysis of the plasma light by spectroscopy yields the chemical composition of the rock. Targets can be sampled without preparation and at distances up to 7 m from the instrument.

The small, 350–550 μm footprint of the analysis (Maurice et al., 2012) cannot be increased in size to generate bulk rock compositions, as a high laser power density is needed to create a plasma. Instead, multiple observation points can be used on each target and aggregated to estimate bulk compositions. Standard observations include 5 observation points up to 25 observation points on each target either collected in lines or in grid patterns. Each observation point typically corresponds to 30 laser shots (i.e., 30 spectra) with each shot coring slightly deeper into the sample, allowing for the possibility to investigate compositional variability with depth. ChemCam's sub-millimeter footprint provides a great opportunity to access the composition of individual crystals in a rock, as point-to-point variations in chemistry often reflect variations in individual grains.

The chemical heterogeneity of a given rock target can be assessed by using a statistical tool called the "Gini index" (Gini, 1921; Eliazar et al., 2010). This index is calculated using the dispersion around the average value. At least 9 observation points in the same target have to be available in order to perform this calculation. The Gini index ranges from 0 to 1: the smaller it is, the more homogeneous the target is, and vice-versa. Mangold et al. (2016b) have validated this index by comparing it to the actual grain size deduced from MAHLI image analyses. They are quite well correlated: homogeneous chemistry and small grain size (less than 300 μm) give $G < 0.25$; chemical heterogeneity observed for G between 0.25 and 0.5 corresponds to grain sizes close to and slightly larger than the laser beam size (between 250 μm and 1 mm); heterogeneous chemistry is observed for $G > 0.5$ and correspond to grain sizes larger than 1 mm. Such a parameter should be used cautiously, as rocks with coarse grains of similar composition (e.g., a coarse-grained monomineralic rock in the extreme case) would not show high variability.

2.3. Major element compositions

In order to quantify the major element abundances (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO_T, MgO, CaO, Na_2O, and K_2O) the ChemCam team is using a combination of two multivariate techniques: the "Partial Least Squares" (PLS) and the "Independent Component Analysis" (ICA). Recalibration was completed in 2015, expanding the standard database from 65 to 450 standards enabling a better determination of major elements (Wiens et al., 2015; Clegg et al., 2017). The PLS method uses different emission lines of a given element and compares them to known standards analyzed in a test bed on Earth (Clegg et al., 2009; Wiens et al., 2013). This technique has been updated by using sub-models depending on the range of compositions for each element (Anderson et al., 2017). The ICA technique used to classify ChemCam data (Forni et al., 2009, 2013; Lasue et al., 2011) is derived from blind source separation research (Hyvarinen, 2001) and identifies different statistically independent components and allowing spectra to be sorted from these components. Regression laws have been performed for each element, between the ICA score and the known-compositions of the reference spectra.

The accuracy of ChemCam predictions is estimated by calculating the root mean squared error of prediction (RMSEP) for a representative test set of geostandards for each major element. This RMSEP varies as a function of elemental abundance, and is calculated by creating a look-up table using a test-set. The precision of ChemCam is determined from the standard deviations of multiple observations of homogeneous targets. The Yellowknife Bay mudstone (Mangold et al., 2015) provides an upper limit for the precision, allowing for some slight variation in the mudstone compositions. These are generally consistent with precision determined from observations of the onboard calibration targets, which yielded precisions for SiO_2 (1.5 wt.%), TiO_2 (0.14 wt.%), Al_2O_3 (0.57 wt.%), FeO_T (1.8 wt.%), MgO (0.49 wt.%), CaO (0.42 wt.%), Na_2O (0.49 wt.%), and K_2O (0.14 wt.%) (Blaney et al., 2014). It should be noted that pub-

lished errors for APXS typically only represent precision and not accuracy. The precisions obtained by ChemCam are just slightly higher than those of the APXS. For more details on accuracy and precision of ChemCam data, see Clegg et al. (2017).

2.4. Minor and trace-element compositions

Minor and trace elements such as Mn, Sr, Li, Ba, Rb and F have been quantified using a univariate. This quantification has been developed on the new database using more than 400 samples for specific elements such as Ba, Sr and Rb (Payré et al., 2016). Mn has been quantified using the regression law defined from a dedicated suite of samples by Lanza et al (2016). A dedicated suite of twelve mixtures of F-bearing materials was used to quantify F abundance through the development of a univariate regression law (Forni et al., 2015).

3. Textural analysis

Images from MastCam, RMI and MAHLI have been used to determine the context of the targets, their morphology and texture. Throughout Gale crater, hard rocks occur either as float or as discontinuous outcrops. Distinguishing igneous rocks from sedimentary rocks is particularly difficult for rocks with grain sizes less than 100 μm where textures and chemical variations related to individual grains become impossible to untangle. In order to differentiate lavas from fine-grained sandstones or pyroclastic flows, other morphological criteria are used such as scoriaceous or vesicular surface features and conchoidal fracturing. Stratified outcrops that show layering with local cross-bedding features are potentially observed in volcanoclastic sediments such as distal tephra deposits (Manville et al., 2009). The present study focuses solely on effusive and intrusive igneous rocks, excluding any putative volcanoclastic rocks. Therefore, samples with layered structure cross-stratification or any kind of sedimentary features such as pebbles were discarded, in agreement with their predominant interpretation as fluvial and lacustrine origin (Grotzinger et al., 2014, 2015), with exception of individual pebble analyses. Also, rocks with undefined textures (Mangold et al., 2016b) such as Jake_M (Stolper at al., 2013) have been eliminated for this study. More details on rock classification can be found in Mangold et al. (2016b).

Igneous rocks encountered along the traverse to sol 800 have been observed as clasts in conglomerates or float rocks lying on soils or partly buried in them. They are heterogeneous in texture, grade in color from dark grey to light-toned and often present facets due to wind erosion (ventifacts). The morphology and texture of igneous rocks, which vary significantly due to variations in grain size, allow for the distinction between effusive and intrusive rocks.

Targets considered as igneous rocks are listed in Table 2, with the sol number when they were analyzed and the number of ChemCam observation points for each target. We were able to characterize 59 hard targets totalizing 419 observation points consisting of more than 12,500 individual LIBS spectra.

3.1. Effusive rocks

Effusive rocks can be classified in three different groups depending on their color, morphology and texture:

Group 1 (20 rocks – Fig. 2a,b) corresponds to dark-toned rocks, with an aphanitic texture, i.e. relatively fine-grained (<0.3 mm) rocks in which most of the individual crystals cannot be distinguished on RMI images. Most of these rocks contain some light-toned microliths that are predominantly smaller than the laser beam (~350 μm) although locally up to 2.5 mm in length for microliths in Aztec and Warm_Spring. Dark-toned crystals such as olivine phenocrysts described in Adirondack-class basalts from Gusev crater and analyzed by the Spirit rover (McSween et al., 2003, 2006a,b) have not been observed in these dark rocks at Gale. Some of these rocks are shiny with no visible grains and exhibiting local conchoidal fractures, which is typical of glassy or extremely fine-grained material. One rock (Laurens) shows a scoriaceous/vesicular texture. These rocks have been encountered as float rocks and increase in number after sol 400.

Group 2 (10 rocks – Fig. 2c,d) consists of porphyritic rocks with large light-toned euhedral phenocrysts set in a dark grey fine-grained mesostasis with no resolved individual grains. Where possible given image quality, a detailed modal analysis was performed to obtain the proportion of the phenocrysts in the whole rock. Modal abundances based on the RMI images were analyzed with ImageJ software. The RMI image was first converted to a binary image in which feldspar crystals appear in white and dark crystals in black. Areas of the image were then analyzed to determine the percentage of leucocratic material. Such estimates have been performed on four rocks: Horlick, Robin_Hood, Harrison and Bindi. In Horlick, Robin_Hood and Harrison, the phenocrysts represent between 45 and 57% of the rock, whereas Bindi appears to be a cumulate with the phenocrysts representing around 80% of the rock. Harrison contains the biggest phenocrysts, up to 20 mm in length and between 1 and 3 mm width. The other porphyritic rocks contain phenocrysts around 2 mm in size. Some of the float rocks of this group have been identified as trachyandesites by Sautter et al. (2015). These rocks have been seen as float rocks or clasts in conglomerates (such as Harrison). The sub-rounded morphology of some of them suggests that they could be ancient clasts in conglomerates that are now disaggregated (Sautter et al., 2016).

Group 3 (6 rocks - Fig. 2e,f) contains light-toned rocks (called "leucocratic rocks" throughout the manuscript) with almost no visible grains (some of them such as Stark contain a few light-toned microliths), sometimes showing conchoidal fractures and having a vesiculated or pumiceous appearance. Some of the rocks of this group have been identified as trachytes by Sautter et al. (2015). All of these rocks have been encountered as float, but also in some cases forming slabs covered by dust (Sledgers). Vesicles are rounded in shape (Blanchet, Stark and Becraft) or stretched forming flutes showing evidence for magmatic flow (Meeting_House).

3.2. Intrusive rocks

Two groups of intrusive rocks have been identified based largely on color and grain size.

Group 4 (10 rocks – Fig. 3a,b) comprises dark rocks that are either fine-grained (< 1 mm but still larger than the laser beam: Beacon, Coronation) or coarse-grained (up to 3 mm: La Reine, Black_Trout, Mara) with the same proportion of dark and light euhedral crystals. This equigranular texture and the ratio close to 1 between mafic and felsic crystals are typical of intrusive rocks. These rocks in Group 4 are always observed as floats and have largely rounded edges with flat or curved facets.

Group 5 (13 rocks - Fig. 3c,d) includes leucocratic coarse intrusive (> 5 mm) rocks. Light-toned anhedral crystals represent up to 80% of the rock. Some of these rocks show rectangular translucent grey grains (~ 1 mm) intergrown within coarse, pearly pink crystals (e.g. Clinton target). Secondary minerals gathered within dark material correspond to ~20% of the rock. These rocks are either pristine and sometimes in contact with darker fine-grained rocks (Nita) or fragmented and weathered (Angmaat, Bird_River, Little_Wind _River, Wikinson, Kodak and Dougalls). Some of these rocks were characterized as quartz-diorites/granodiorites by Sautter et al. (2015). They occur mainly as float but some have unknown settings because they are partially buried (Ross). These

Table 2
List of all igneous rocks observed with ChemCam, based on textural analysis. Sol of acquisition as well as raster type are provided. Raster type gives the number of observation points performed on the target, as well as the grid shape. For example, a raster type of « 3 × 3 » corresponds to a grid of 3 observation points/row with 3 rows, « 1 × 5 » corresponds to a vertical transect of 5 observation points and in contrary « 5 × 1 » corresponds to a horizontal transect of the same number of observation points.

Group 1 Aphanitic effusive dark-toned rocks				Group 2 Porphyritic effusive rocks				Group 3 Aphanitic effusive light-toned rocks				Group 4 Intrusive fine-grained rocks				Group 5 Intrusive coarse-grained rocks			
Name	Sol Number	Raster type	GiniIndex	Name	Sol Number	Raster type	GiniIndex	Name	Sol Number	Raster type	GiniIndex	Name	Sol Number	Raster type	GiniIndex	Name	Sol Number	Raster type	GiniIndex
Watterson	329	1 × 10	0.5	Peacock_Hills	19	1 × 1	NA	Blanchet	13	1 image	NA	Coronation	13	1 × 1	NA	Noriss_2	356	3 × 3	0.74
Gunflint	329	1 × 10	0.42	Robin_Hood	365	1 × 5	NA	Stark	19	1 × 1	NA	Mara	19/20	1 × 1;1 × 5	NA	Dover	373	1 × 5	NA
Pisolet	332	3 × 3	0.61	Stock	368	3 × 3	0.65	Chakonipau	338	5 × 1	NA	Ashuanipi	337	3 × 3	0.64	Ross	379	5 × 1	NA
Ikpiarjuk	336	1 × 5	NA	Falla	390	3 × 3	0.81	Sledgers	379	3 × 3	0.67	La_Reine	346	3 × 3	0.6	Ruker_RP_ccam	387	3 × 3	0.81
Blackhead	367	3 × 3	0.76	Horlick	407	1 × 5	NA	Becraft	421	1 × 5	NA	Black_Trout	349	3 × 3	0.67	Clinton	511	5 × 1	NA
Fleur_de_Lys	370	1 × 5	NA	Harrison	512	4 × 4	0.79	Meetinghouse	653	1 × 5; 3 × 3	0.4	Beacon	376	6 × 1	NA	Sparkle	514	4 × 4	0.83
Aztec	377	1 × 5	NA	Airfield	523	1 × 5	NA					King_Leopold	574	3 × 3	0.72	Nita	544	1 × 5	NA
Tully	465	5 × 1	NA	Bindi	544	1 × 5	NA					Elizabeth	658	1 × 5	NA	*Altered rocks*			
Pyramid_Hills	692	1 × 5	NA	Albee	654	3 × 3	0.64					Eagle_Mountain	731	3 × 3	0.2	Angmaat	337	3 × 3	0.81
Johnnie	694	1 × 5	NA													Bird_River	358	1 × 5	NA
South_Park2	694	5 × 1	NA													Little_Wind_River	358	1 image	NA
Skidoo	700	10 × 1	0.46													Wilkinson	365	3 × 3	0.84
Chocolate_Sundae_Mountain	700	10 × 1	0.59													Kodak	512	5 × 1	NA
Thimble	704	5 × 1	NA													Dougalls	522	3 × 3	0.82
Thorndike	713	1 × 5	NA																
CC_BT_0730a	730	20 × 1	0																
Keeler_Canyon	732	5 × 1	NA																
Furnace_Creek	733	3 × 3	0.66																
Warm_Spring	739	3 × 3	0.71																

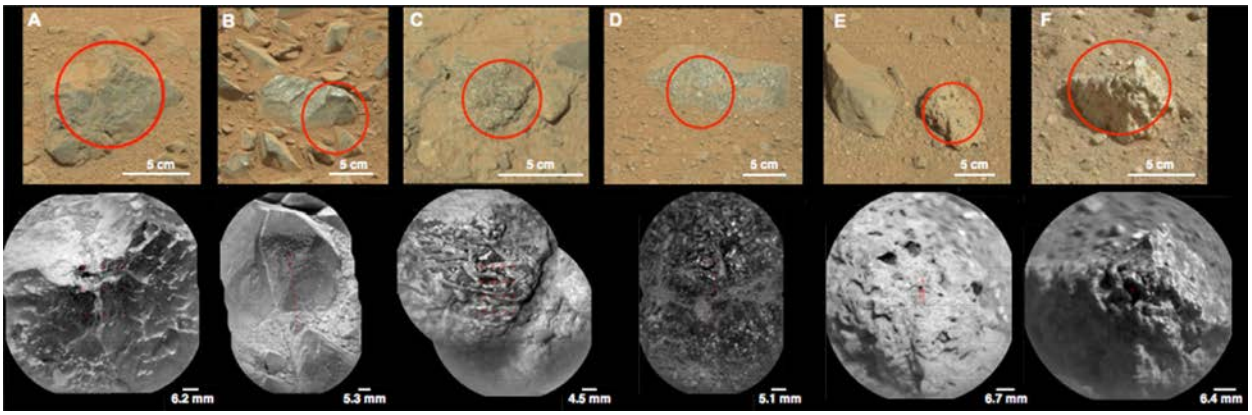


Fig. 2. MastCam and RMI images of the effusive rocks. Red circle on the MastCam image represents the location of the RMI mosaic. A. Pisolet, group 1; B. Gunflint group 1; C. Harrison, group 2; D. Robin_Hood, group 2; E. Becraft, group 3; F. Stark, group 3. White phenocrysts are easily observed on the Harrison and Robin_Hood targets (Group 2), whereas a shiny aphanitic texture is observed on Pisolet (Group 1). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

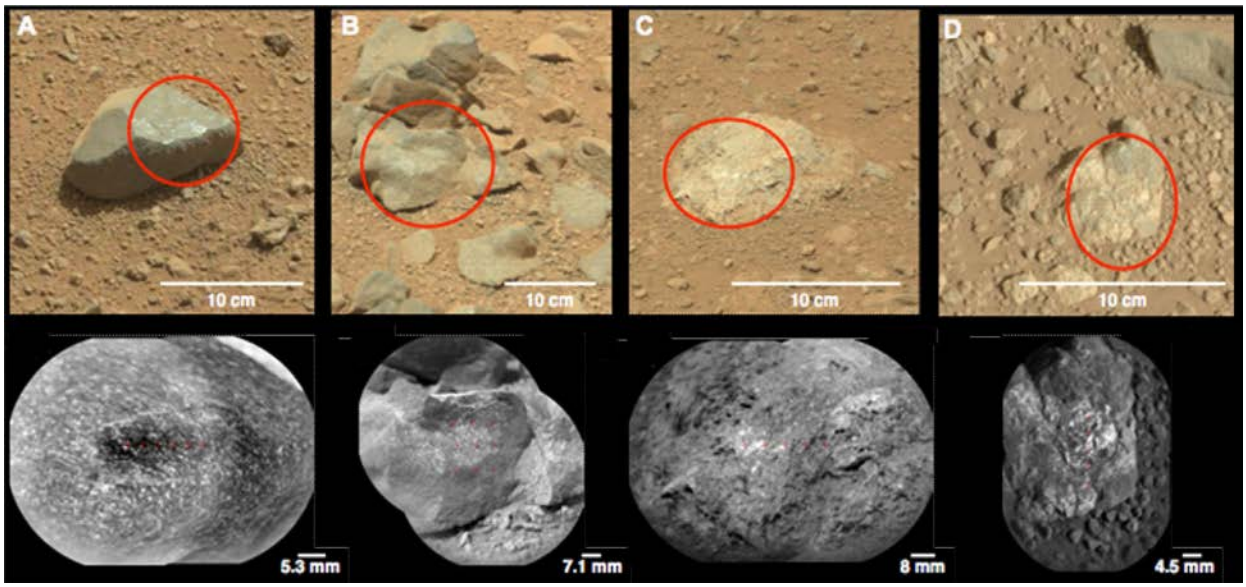


Fig. 3. MastCam and RMI images of the intrusive rocks. Red circle on the MastCam image represents the location of the RMI mosaic. A. Beacon, group 4; B. La Reine, group 4; C. Ross, group 5; D. Nita, group 5. White and dark equigranular grains are visible in Beacon (Group 4), as well as big white crystals in Nita (Group 5). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

rocks were exclusively encountered near the landing site (before sol 550).

4. Chemistry

ChemCam is the first "microprobe" sent to Mars with the potential to analyze individual minerals at rock-forming scales (Wiens et al., 2015). However, the laser beam size (300–500 μm – Maurice et al., 2012) is such that mineral mixtures are still often analyzed rather than individual crystals, especially for fine-grained rocks where grain size is less than or comparable to the beam size.

We have combined visual observations detailed in part III with the Gini index for all the possible targets (those with at least 9 observation points) for each group. The average index obtained for aphanitic dark rocks (Group 1) is relatively low, around 0.52, whereas for fine-grained rocks (Group 4) it is slightly higher (0.56). It is even more elevated, between 0.8 and 0.76, for coarse-grained and porphyritic rocks (Group 5 and Group 2, respectively). The average Gini index for rocks of Group 3 is similar to the one of Group 1 (0.53), but this has been calculated from only 2 rocks (as only 2 rocks have been sampled with at least 9 observation points). The results from the Gini index are consistent with our visual observations, aphanitic rocks being relatively homogeneous whereas crystallized rocks are heterogeneous at the scale of LIBS analyses.

Due to the small scale of the ChemCam analyses, we must combine the chemical data with the interpretation of the RMI images where feldspar minerals are easily observed (euhedral late-shaped whitish crystals) compared to mafic phases, before inferring any mineral composition from such analyses. Therefore this chemistry section is focusing on chemical diagrams that are useful to decipher between several mineralogical phases. Such diagrams showing shot to shot variations in composition with depth (25 spectra per observation point, the first 5 points being removed to avoid dust contamination) are used in a complementary way to display both mafic and felsic phases (e.g., plots of FeO_T versus SiO_2, lacking Mossbauer instrument on Curiosity, all iron is taken as Fe^{2+}) and to differentiate between feldspars (Al_2O_3 versus $Na_2O + K_2O$). Fig. 4 displays the results obtained for one representative rock of each group.

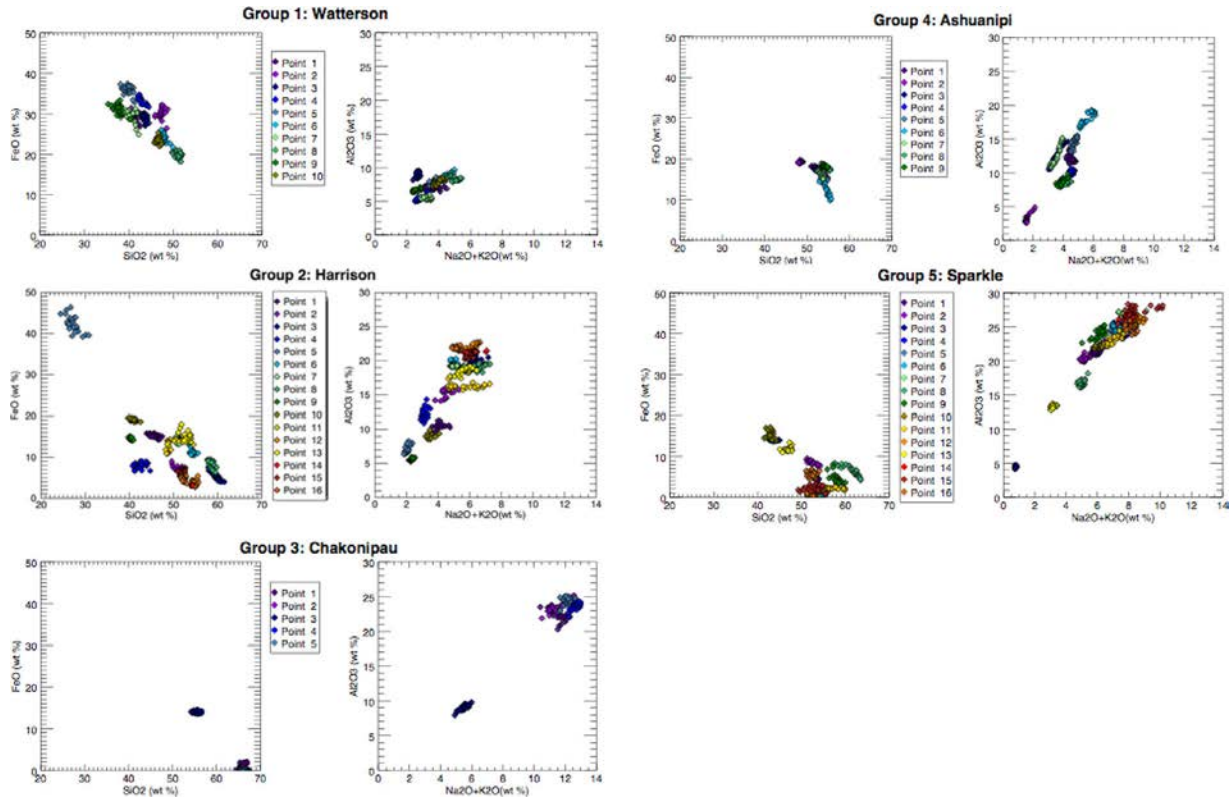


Fig. 4. FeO vs SiO_2 and Al_2O_3 vs (Na_2O+K_2O) for one representative target for each group. Each color-coded point corresponds to one observation point, and therefore to 25 shots (first 5 shots being removed to avoid dust contamination). (a) Group 1 Watterson FeO vs SiO_2, (b) Watterson Al_2O_3 vs (Na_2O+K_2O); (c) Group 2 Harrison FeO vs SiO_2, (d) Harrison Al_2O_3 vs (Na_2O+K_2O); (e) Group 3 Chakonipau FeO vs SiO_2, (f) Chakonipau Al_2O_3 vs (Na_2O+K_2O); (g) Group 4 Ashuanipi FeO vs SiO_2, (h) Ashuanipi Al_2O_3 vs (Na_2O+K_2O); (i) Group 5 Sparkle FeO vs SiO_2, (j) Sparkle Al_2O_3 vs (Na_2O+K_2O). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

As suggested in the textural description above, aphanitic dark rocks (Group 1) do not show any crystals with the exception of a few occasional light-toned microliths that are generally smaller than the beam size. From RMI images and chemical diagrams such as Fig. 4a,b, a limited number of LIBS points have sampled a combination of these microliths and the surrounding matrix (Points #6, #8 and #10). The corresponding chemical compositions are the most alkali, aluminum-rich of these rocks, providing evidence of some felsic phase (Fig. 4a-b, # 6). Nevertheless, all the points plot close to each other as a cluster, which shows that these types of targets are homogeneous, as observed with the images and quantified by the Gini index in the previous paragraph.

Group 2 targets, with their porphyritic texture, include a large amount of elongated light-toned minerals (see part III.1 and Fig. 2c, d) with a grain size larger than the beam size. Therefore, ChemCam was able to sample relatively clean light-toned crystals (without or with very low contributions from the mafic matrix, i.e. $FeO_T < 10\%$). For example, in the sample Harrison, leucocratic phenocrysts clearly stand out chemically from the mafic component (Fig. 4c) and the zoning typically seen in elongated light-toned minerals (Sautter et al., 2016) is easily observed; the laser sampled light grey cores (Fig. 4d points # 12, 14, 15, and 16, with SiO_2 50–55% and $Al_2O_3 > 20\%$) and whitish rims (points # 3 and # 8, SiO_2 ~60% and Al_2O_3 ~19%). Point #5 is especially enriched in FeO_T (>40 wt.%) and low in SiO_2 (<30 wt.%).

In Fig. 4e,f, all but one point of the Group 3 rocks correspond to a light-toned phase that is K-feldspar-rich ($SiO_2 > 65\%$ and $Na_2O + K_2O$ around 12%). The unique point, #3, contains ~ 13% FeO_T and a smaller amount of SiO_2 (< 60%). It seems to be a mixture between an oxide and a felsic-rich matrix, which is consistent with visual analyses.

In intrusive fine-grained rocks (Group 4), small light-toned crystals and dark crystals are distinguished from each other both texturally and chemically (negative FeO_T vs SiO_2 trends and positive Al_2O_3 vs $Na_2O + K_2O$ trends, respectively, in Fig. 4g,h). Point #6 from Ashuanipi exemplifies a rather clean plagioclase composition whereas points #4, #8 and #9 present a more mafic trend, with point #2 particularly low in SiO_2, Al_2O_3 and alkali.

For intrusive targets of Group 5 (Fig. 4i,j), 80% of the points display higher silica than the mean martian crust derived from soil composition (SiO_2 50–65%) (Taylor and McLennan et al., 2009), combined with low Fe abundance ($FeO_T < 10\%$), and relatively high aluminum ($Al_2O_3 > 20\%$) and calcium (CaO~10%) abundances, thus suggesting rocks dominated by plagioclase phases.

These chemical trends are useful for such small-scale analyses as performed by ChemCam in order to chemically decipher between mafic and felsic phases. This is complementary to the visual observations, and a necessary first step before inferring the mineralogy of the sampled targets. From this part we can conclude that Group 1 corresponds to mafic-dominated rocks whereas Group 2, Group 3 & Group 5 are felsic-dominated rocks, while Group 4 is intermediate.

5. Mineralogy

Assessing the mineralogy of the sampled targets is then possible using the ChemCam data by combining the visual and chemical observations. If a white rectangular-shaped crystal is Fe-Mg-poor, then a feldspar crystal is likely to have been probed and projection in an Ab-An-Or triangle becomes possible. Mafic compositions are trickier, as it is difficult to distinguish pyroxenes, oxide phases, olivine and amphiboles in the RMI images within the dark portions

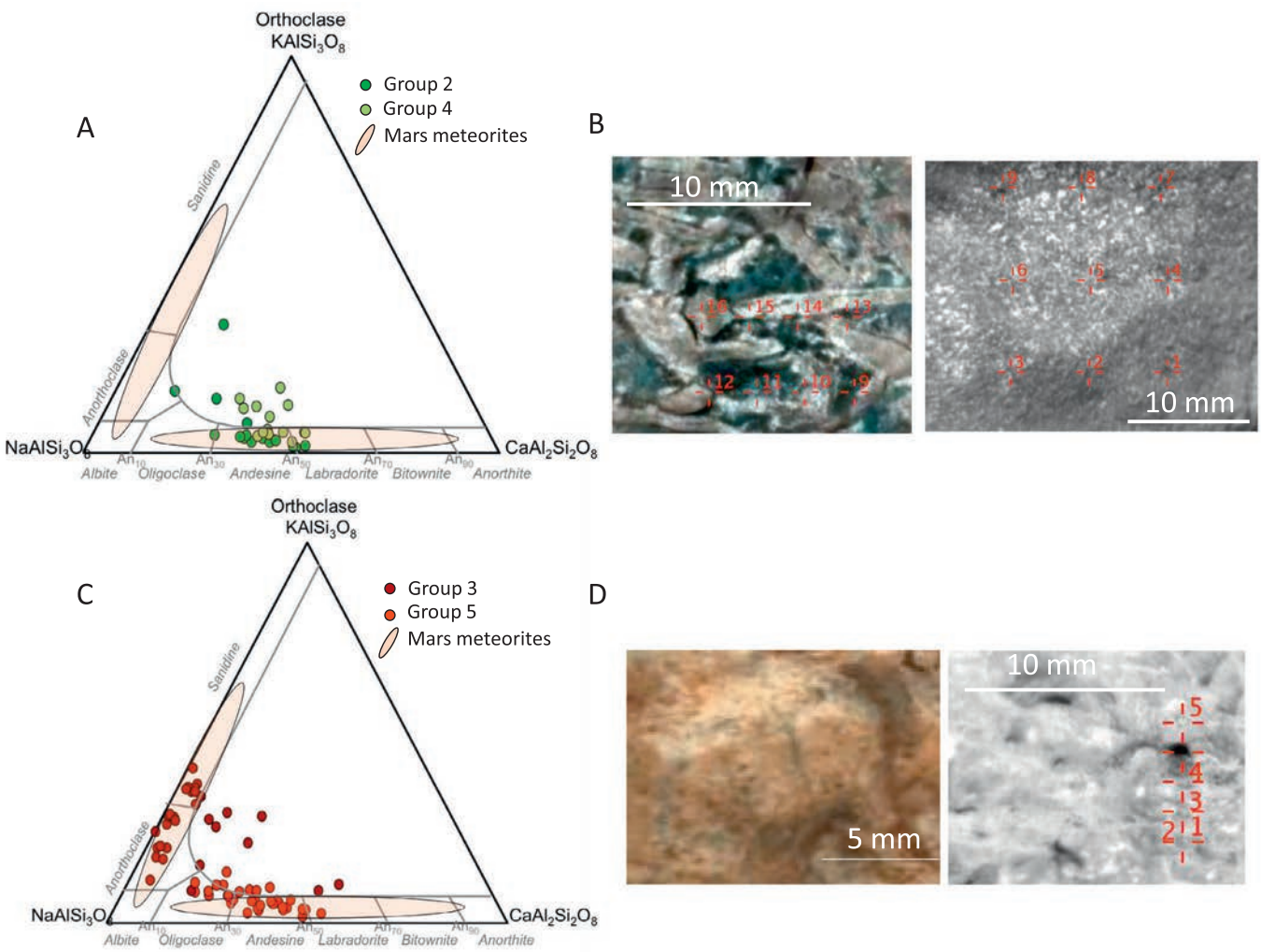


Fig. 5. (a) Ternary diagram (Ab-An-Or) for rocks of Group 2 trachyandesites and of Group 4. Martian meteorite feldspars envelope is superimposed for comparison (from Santos et al., 2015, Meyer et al., 2015). Feldspars sampled in these rocks are mainly andesines. (b) Left: Close up of elongated light-toned minerals of Harrison (Group 2). Among the visible points of this close-up, only points #12 and #16 are included in the ternary diagram on the left, the other points are either sampling a darker phase, or show a chemistry not consistent with feldspars. Right: close up of La_Reine (group 4) - no points are clearly sampling a light-toned phase on this rock. (c) Ternary diagram (Ab-An-Or) for felsic rocks of Group 3 and quartz-Diorite (Group 5). Martian meteorite feldspars envelope is superimposed for comparison (from Santos et al., 2015, Mars Meteorite Compendium. Feldspars sampled in Group 3 are mainly anorthoclase with few sanidines whereas Group 5 feldspars correspond to andesines. (d) Left: MAHLI image of Clinton (Group 5) – no LIBS observation point has been made on this light-toned mineral. Right: close-up of Becraft with visible light-toned microliths (Group 3). Point #5 has sampled one of them.

of rocks. However, Fig. 4 showed that we can still easily texturally distinguish the mafic phases based on the chemical data.

5.1. 1-Feldspar phases

As suggested in the textural description, aphanitic dark rocks (Group 1) do not show any crystals, with the exception of a few occasional light-toned microliths that are generally smaller than the beam size. However, as shown in Fig. 4a,b, these rocks are really homogeneous, with a mafic composition even for points that may have sampled a microlith (see part IV). Therefore no points from Group 1 can be plotted on a feldspar ternary diagram (Or-Ab-An).

All of the selected LIBS points that sampled a light-toned phase for all the other groups of rocks have been plotted in a ternary diagram (Fig. 5). For clarity, points from dark-toned (Groups 2 and 4) and light-toned rocks (Groups 3 and 5) are shown in two distinct diagrams.

Plagioclases observed in dark-toned rocks correspond to andesine (Fig. 5a) with only a few exceptions, mainly in the Harrison target where phenocryst rim compositions plot closer to the alkali end-member due to the zoning mentioned above (Fig. 5b). Several points from the intrusive rocks of Group 4 plot at the interface with the immiscibility gap (Fig. 5a). This is due either to mixing between different feldspar compositions, suggesting exsolution lamellae (Gasda et al., 2016), or sampling between different phases (therefore not a pure feldspar), due to the small grain size (Fig. 5b, ~ 1 mm) compared to the laser beam size.

Rocks of Group 3 contain alkali-feldspars, mainly anorthoclase but some sanidine as well (Fig. 5c). Some light-toned needles are observed in Fig. 5d (right). These rocks are the only ones with K-feldspars (Fig. 5c), consistent with their significantly higher Rb and Ba content (Fig. 6) compared to other measured igneous rocks. Indeed, this merely reflects the frequent substitutions between K, Rb and Ba during crystallization.

In the felsic intrusive rocks of Group 5, anorthite content ranges from 25 to 50%, corresponding to oligoclase-andesine (Fig. 5c), with the majority of points within the andesine field (Table 3). All LIBS analyses from the target Ross have sampled a

Table 3
Representative compositions of the cleanest feldspars for each group containing feldspar crystals. Calculations are made on the basis of 8 oxygen atoms.

	Group 2		Group 3	Group 4	Group 5
Target	Harrison #12	Harrison #8	Sledgers #5	Elizabeth #1	Sparkle #7
SiO2	54.67	58.64	64.79	57.89	53.41
TiO2	0.69	0.82	0.56	0.77	0.21
Al2O3	21.93	18.82	23.60	19.09	26.48
FeO	3.46	7.98	0.00	3.69	0.13
MgO	1.05	1.97	0.57	1.42	0.32
CaO	8.77	2.10	0.72	8.09	9.67
Na2O	5.76	3.26	8.28	6.58	7.05
K2O	0.47	3.23	2.76	2.23	1.22
Sum	96.80	96.82	101.28	99.77	98.48
Si	*2.6*	2.7	2.8	2.7	2.5
Ti	*0.0*	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	*1.2*	1.0	1.2	1.0	1.5
Fe3+ (total Fe)	*0.1*	0.3	0.0	0.1	0.0
Mn	*0.0*	0.0	0.0	0.0	0.0
Mg	*0.1*	0.1	0.0	0.1	0.0
Ca	*0.4*	0.1	0.0	0.4	0.5
Na	*0.5*	0.3	0.7	0.6	0.6
K	*0.0*	0.2	0.2	0.1	0.1
Sum	*5.0*	*4.8*	*5.0*	*5.1*	*5.1*
Or	2.8	32.4	17.3	11.7	6.1
Ab	53.7	50.0	78.9	52.6	54.5
An	43.4	17.6	3.8	35.7	39.5

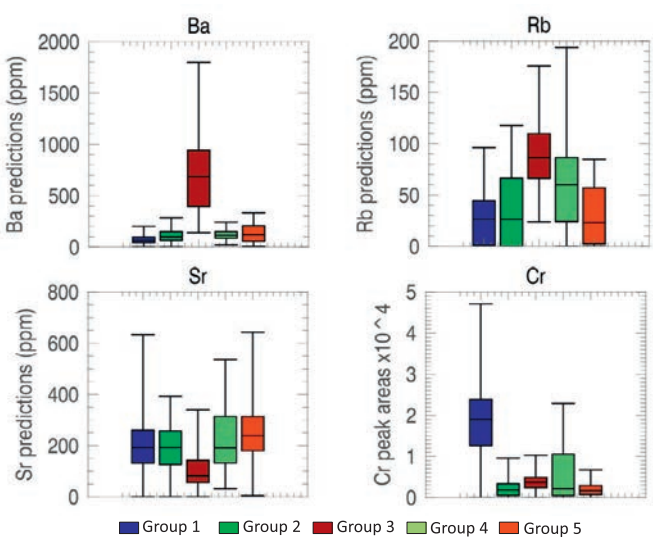


Fig. 6. Boxplot distributions of Rb, Sr, and Ba predictions and of Cr peak area for all igneous groups. Cr is not quantified yet with the ChemCam instrument and therefore we are showing here peak areas only. The boxplot distribution gives access to three different information: (1) the median is given by the line that divides the box itself; (2) 50% of the data fall into the box. The lower line of the box represents the lower quartile, and the upper line of the box represents the upper quartile; (3) Each box is composed of "whiskers" that represent the data points that are outside the middle 50%. This figure shows that Group 3 rocks are significantly enriched in Ba and Rb (median is above the upper quartile of the other groups of rocks) consistent with the presence of K-feldspars, whereas Group 1 is significantly enriched in Cr, due to more mafic phases.

felsic component, ranging from andesine (point 1) to oligoclase (points 2 to 5). Compared to the other groups, rocks from Group 5 present the highest average content in Sr, due to substitutions between Ca and Sr in plagioclase (Fig. 6). Fig. 5d shows an example of the plagioclase-rich Clinton target, as imaged by the MAHLI instrument. This image shows plagioclase crystals as big as 5 mm that are cut by a dark vein. Grey translucent grains are also observed and may correspond to quartz crystals (Sautter et al., 2015) intergrown with coarse plagioclase grains.

Overall, the main feldspars observed in igneous rocks correspond to andesine, anorthoclase and some sanidine. It is noteworthy that sanidine was also identified in coarse-grained sedimentary rocks analyzed by ChemCam (Le Deit et al., 2016; Mangold et al., 2016a) as well as by CheMin XRD analyses performed at the Kimberley field site in the Windjana fine-grained sandstone (Treiman et al., 2016), which suggests integration of these mineral phases into the sediments.

5.2. 2-Mafic phases and other phases

Mafic phases are difficult to identify from RMI and MAHLI images, as they have similar color, do not show clear mineral shapes and are usually smaller than light-toned minerals. Therefore, all of the points that did not sample a light-toned crystal (from visual and chemical data) may have probed mafic mixtures of minerals such as pyroxene, olivine, amphibole and oxides with/without trace amounts of feldspar. Corresponding major-element compositions were first broadly filtered to identify mafic mineral candidates, using diagrams such as Fig. 4, for all the targets. We first discarded observation points with high Al_2O_3 (>10%) and K_2O (>1.5%) contents (empirical cutoffs) to screen out any possible contamination from a felsic component. We then selected analyses with SiO_2 values ranging from 40 to 56 wt.%, consistent with pyroxene composition. We finally kept the remaining analyses with decent major-element totals (our guideline is 90–105 wt.%).

For this survey of mafic minerals, we excluded Group 3 corresponding to glassy to cryptocrystalline material without any visible dark grains (Fig. 4e,f). We then selected all points from Group 2, Group 4 and Group 5 that hit dark phases and/or mesostasis. In the specific case of aphanitic dark-toned rocks of Group 1, it is assumed that pyroxene is the most abundant ferromagnesian phase (Fig. 4a), as their crystal structure accommodates all the major elements that occur in basalt with the exception of potassium.

If we assume that the remaining points correspond to relatively "pure" pyroxenes, these points plot strikingly towards the Fe-rich end of the pyroxene quadrilateral (Fig. 7 Fs: 0.5-0.9). Ferro-augites

Table 4
Representative targets with the cleanest pyroxene analyses for each group where a pyroxene has been sampled. Calculations are made on the basis of 6 oxygens, except for Ruker #6 (24 oxygen atoms).

	Group 1		Group 2		Group 4		Group 5	
	Pisolet #2	Skidoo #6	Stock #7	Horlick #5	Ashuanipi #9	Elizabeth #4	Sparkle #3	Ruker_RP_ccam #6
SiO2	45.33	48.37	44.6	48.1	48.3	46.1	43.6	47.4
TiO2	0.96	0.94	1.0	1.2	0.8	0.7	0.6	1.0
Al2O3	7.53	9.45	6.1	8.6	3.3	7.0	4.4	6.9
FeO	20.46	18.71	20.9	19.8	19.4	15.9	14.2	18.3
MgO	13.75	5.96	6.7	4.2	17.9	5.5	6.4	4.4
CaO	3.74	11.44	8.9	7.6	7.0	14.7	20.1	13.8
Na2O	2.70	3.08	1.8	4.0	1.2	1.9	0.7	1.5
K2O	0.68	0.73	0.2	1.1	0.4	0.4	0.0	0.2
Sum	95.14	98.69	90.2	94.6	98.3	92.2	90.1	93.5
Si	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	7.7
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
Al	0.4	0.4	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	1.3
Cr3+	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe2+	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.5	0.5	2.6
Mn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mg	0.8	0.3	0.4	0.3	1.0	0.3	0.4	1.0
Ca	0.2	0.5	0.4	0.3	0.3	0.7	0.9	2.5
Na	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2
K	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Sum	4.1	4.0	4.0	4.0	4.1	4.0	4.0	15.4
Wo-*CaSiO3*	0.1	0.3	0.3	0.3	0.1	0.4	0.5	0.4
En-*MgSiO3*	0.5	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2
Fs-*FeSiO3*	0.4	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.3	0.4
Pyroxene	*Mg-Pigeonite*	*Ferro-Augite*	*Ferro-Augite*	*Ferro-Augite*	*Mg-Pigeonite*	*Ferro-Augite*	*Ferro-Augite*	*Amphibole*

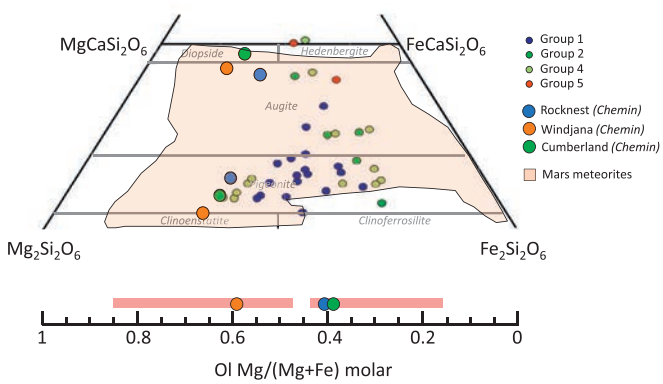


Fig. 7. Pyroxene quadrilateral where only points from dark-toned material are plotted, after chemical sorting. Martian meteorite pyroxene envelope is shown for comparison (From Udry et al., 2014b; Santos et al., 2015; Mikouchi, 2001; Mikouchi et al., 2003). Pyroxenes sampled in igneous rocks at Gale contain more iron than sedimentary rocks analyzed by CheMin, but are comparable to pyroxenes in meteorites such as Los Angeles and QUE 94,201.

are found in trachyandesites of Group 2 (such as Stock #7 and Horlick #5), quartz-diorites of group 5 (Sparkle #3) and rocks of Group 4 (Elizabeth #4) (Table 4), but a majority of the points plot in the pigeonite field and span a wide range of Mg content between 65 and 25%. This wide range of variation characterizes essentially mafic aphanitic rocks of Group 1 and mafic rocks of Group 4 (Table 4) while Group 2 rocks seem to contain ferro-pigeonites exclusively. Apart from the two ferro-augites observed in Group 5 (Fig. 7), mafic analyses in these quartz-diorite rocks (Group 5) generally include some Na and K (<2% and <0.3%, resp.), present a low major-element total (90–94%) and show a hydrogen signal. Such compositions have been tentatively recalculated into amphibole for Ruker #6. Nevertheless, hydrogen quantification with ChemCam is still in progress (Rapin et al., 2017; Thomas et al., 2016; Schröder et al., 2015), and the confidence in sampling an amphibole is not yet firmly established. Note that the CheMin instrument used on sedimentary rocks did not observe such Fe-enrichment in pyroxenes (Fig. 7), but rather detected Mg-rich augite minerals, as well as Mg-rich pigeonites (Mg# 0.66 and 0.68, respectively, with Mg# corresponding to Mg/Mg+Fe^{2+}) and iron oxides (Treiman et al., 2016). Therefore, igneous pyroxenes at Gale seem to be iron-rich (Table 4) when compared to sediments analyzed by CheMin during the rover traverse.

Johnson et al. (2015) focused on the passive spectra from ChemCam. Some of their data points correspond to igneous targets that are included in our study, such as Ashuanipi and La_Reine, from Group 4. From their study, it is interesting to note that they attributed the downturn observed in the spectra after 750 nm to the possible presence of orthopyroxenes or other low-Ca pyroxenes. Our pyroxene analysis of Ashuanipi (Fig. 7, Table 4) points toward low-calcium pyroxene, consistent with the overall interpretation of Johnson et al. (2015).

Analyses that are left over after this screening have low totals (lower than 90%) and low SiO_2 contents (usually < 40%), and correspond to potential mixtures of oxides and olivine that are hard to untangle. As mentioned above, if olivine precipitated in these rocks, it should have formed tiny crystals that would be invisible at the RMI scale (in contrast to the macroscopic olivine grains found in Bagnold Dunes; e.g., Ehlmann et al., 2016; Cousin et al., 2016). Such oxide-dominated mixtures (Table 5) have been detected within the five rock types described in the present paper. In Group 1, they correspond to analyses depleted in SiO_2 (SiO_2 < 40 wt.%) compared to the other analyses within this group, but enriched in TiO_2 (1.2 < TiO_2 < 1.5 wt.%) with high FeO_T contents (24 < FeO_T < 36 wt.%) and low MgO (< 3 wt.%), such as in Watterson #9. They could represent ilmenite-dominated mixtures. These points also show enrichment in Cr (Fig. 6). Similar mixtures have been observed in Group 2 rocks such as Horlick #4, and in intrusive fine-grained rocks of Group 4 such as Beacon #6. Their SiO_2 content is lower than 41 wt.%, TiO_2 ranges from 1.2 to 4 wt.% and FeO_T varies from 20 to 28 wt.%. Harrison #5 is somewhat special with very high FeO_T (40 wt.%) correlated with a high Mn signal (corresponding to ~ 40 wt.% MnO), both decreasing with depth. This point

Table 5
Representative target points of cleanest oxide crystals analyzed in each group of igneous rocks.

	Group 1 Watterson #9	Group 2 Horlick #4	Group 3 Chakonipau #3	Group 4 Beacon #6	Group 5 Noriss_2 #6
SiO2	38.49	37.35	55.46	41.52	38.97
TiO2	1.42	3.80	13.05	2.47	2.81
Al2O3	6.68	6.98	9.02	6.61	4.69
FeO	31.73	28.77	14.11	19.21	20.44
MgO	2.58	2.69	2.89	3.45	3.58
CaO	6.07	4.25	4.12	7.34	9.22
Na2O	2.23	3.14	4.43	2.85	1.69
K2O	0.34	1.44	1.04	0.27	0.18
Sum	89.52	88.42	104.11	83.72	81.59

likely corresponds to a mixture with a Fe/Mn oxide coating that could be more or less hydrated (the hydrogen line also decreases with depth) (Lanza et al., 2014). A few Fe-Ti oxides have also been detected in leucocratic aphanitic Group 3 rocks (Chakonipau #3, where TiO_2 goes up to 13 wt.%). Only one point from the leucocratic intrusive rocks of Group 5 seems to be an oxide mixture (Noriss_2 #6), with almost 3 wt.% TiO_2 and 20 wt.% FeO_T.

Some other accessory phases corresponding to F-bearing minerals (Forni et al., 2015) have been detected in rocks of Groups 1, 2 and 4. Among the porphyritic rocks, the dark point Harrison #4 contains approximately 1 wt.% F and is enriched in CaO (up to 16 wt.%); shot-to-shot analysis shows a correlation between the F and the CaO contents (Forni et al., 2015). This point also reveals Cl and P spectral signatures suggesting that a Cl-F apatite crystal has been sampled. Some other points contain up to 1 wt.% F, such as Blackhead #7 from Group 1 aphanitic dark rocks that also contains > 15 wt.% CaO and displays a P spectral signature, thus suggesting the presence of a F-apatite crystal. Finally, a few points in fine-grained rocks (Group 4) could contain some micas or amphibole, as the F signal is correlated with the Li, Mg & Si signatures (Black_Trout #1 and Ashuanipi #2).

To summarize the discussion on the mineralogy of the igneous rocks observed at Gale, concerning the felsic phases, rocks of Groups 1 and 4 as well as Group 2 porphyritic rocks contain mainly andesine, and rocks of Group 5 include andesine-oligoclase, whereas rocks of Group 3 are dominated by orthoclase and sanidine. Moreover, mafic minerals contained in all these groups are more Fe-rich and Mg-poor than most of the martian shergottites. Except for some points that hit nearly 'pure' pyroxene phases (Table 4), we analyzed mineral mixtures that included pyroxene, oxides, apatite, and potentially amphibole. Pyroxenes are displayed toward the Ca-Fe^{2+}– $Fe^{2+}Fe^{3+}$ (ferrosillite) side of the quadrilateral, giving rise to ferro-augite and ferro-pigeonite consistent with evolved low-temperature (900–1000 °C) host rocks (Lindsley et al. 1983), and therefore corresponding to a late stage in the crystallization sequence.

6. Petrology

All the characteristics of each group of rocks (number of observations, texture, mineralogy and rock type) are summarized in Table 7.

Groups 2, 3 and 5 being already well described in term of petrology in previous papers (Sautter et al., 2014, 2015, 2016), this study focuses on the two other groups that are newly observed on Mars: effusive aphanitic dark rocks (Group 1) and intrusive fine-grained rocks (Group 4). For the 20 rocks with aphanitic texture (Group 1), representative whole-rock estimates (Table 6) can be obtained by averaging all locations for each rock, since the grain size is smaller than the laser beam size. On the other hand, the whole rock composition of fine-grained intrusive rocks (Group 4) is more difficult to assess. These rocks have grains up to the laser beam size, but no obvious pure phases have been sampled (see part V), making the modal reconstruction difficult and not accurate. Therefore, for these rocks of Group 4, only targets with at least 9 observation points are taken into account (La Reine, Eagle Mountain, Ashuanipi and Black Trout).

On a total alkali-silica (TAS) diagram (Fig. 8(left)), the dark aphanitic rocks of Group 1 show two sub-groups depending on their alkali content. Alkali-poor rocks of Group 1 plot in the picro-basalt (Pyramid_Hills) and basalt (for example, Watterson and Gunflint) fields while alkali-rich targets of Group 1 are in the tephrite (Johnnie) and trachy-basalt (Timble) domains. Considering all the Group 1 rocks together they show variable Mg#s (Table 6) ranging from strikingly low values (Mg# 0.15 in Watterson) to high values (Mg# 0.46 in Gunflint, Mg# 0.44 in Johnnie). Such variations are highlighted by pyroxene compositions in § V.2. Even if the presence of Fe-oxides could contribute to these low Mg#s, in most cases oxides have not been obviously sampled, and the normative ilmenite/hematite components are the same for the rocks with low Mg# and for the rocks with a higher Mg# (Table 6). They all contain normative olivine, although olivine as a phenocryst phase has not yet been observed at Gale in igneous rocks. However, ferroan bulk compositions typically produce abundant fine-grained intergrowths of fayalite, hedenbergite and tridymite by breakdown of pyroxferroite, as first discovered in lunar mare basalts (Lindsley et al., 1972), and later in the most differentiated basaltic shergottites such as Los Angeles and Queen Alexandra Range (QUE 94201) (Rubin et al. 2000; Mikouchi, 2001; Warren et al., 2003). Normative olivine could merely indicate that fayalite needles are not detectable by ChemCam. Moreover, all targets of Group 1 have high contents of normative feldspars (an average of ∼ 45% plagioclases, ∼ 8% K-feldspars), which indicate an abundance of feldspar microliths that are unfortunately too small to provide clean ChemCam analyses (see §V-1). The subgroup of rocks with a higher alkali content contain up to 8% normative nepheline, which could suggest the presence of feldspathoids instead of feldspars. This would be consistent with the low Si content observed in these rocks (see part IV and Table 6).

Concerning rocks of Group 4, as in Group 1, the most variable elements are FeO_T and MgO, with Mg# (Table 6) ranging from 0.26 in Eagle-Mountain to 0.56 in La Reine. The normative composition contains ∼48% plagioclase, ∼2–10% orthoclase, ∼30–35% pyroxene (mainly low-calcium pyroxene), ∼5–19% olivine and ∼1–3% ilmenite. Such normative compositions, together with observed textures, are consistent with gabbro-norite classification.

The rocks of Group 2, also called "trachyandesites" by Sautter et al. (2015), included seven distinct samples with markedly heterogeneous compositions (Gini index). Since the grain sizes are larger than the laser beam, its composition had been estimated from the only rock sampled with a large raster (4 × 4): Harrison (Sautter et al. 2015). Yet, this present study extends this group

Table 6
Whole-rock composition (normed to 100%) of representative targets for each group, as well as whole-rock composition estimation for Nakhlite Liquid parent from *1Treiman and Goodrich (2001) and *2Stockstill et al. (2005).

	Group 1					Group 4				Group 3	Nakhla Liquid Parent	
	Watterson	Gunflint	Pyramid_Hills	Thimble	Johnnie	La_Reine	Eagle_Mountain	Ashuanipi	Black_Trout	Meetinghouse	NK01*1	NAO3*2
SiO2	48.06	48.42	48.29	48.79	44.86	50.33	52.67	51.05	51.23	64.99	50.35	48.03
TiO2	1.13	1.41	1.29	1.23	1.24	0.92	2.41	1.19	0.97	0.90	0.81	0.90
Al2O3	8.15	7.92	6.42	14.50	9.03	11.18	11.14	10.77	15.58	15.44	7.58	6.00
FeO	31.34	22.62	22.28	19.08	25.52	16.83	20.37	16.24	16.44	5.34	22.55	27.37
MgO	2.99	10.76	12.39	4.70	11.04	11.91	3.94	11.54	3.56	1.71	4.65	4.68
CaO	4.41	5.17	5.74	5.38	4.56	5.73	4.44	5.33	6.72	2.76	10.52	10.28
Na2O	3.23	2.53	2.45	4.62	2.77	2.80	3.59	3.09	4.48	5.26	1.11	2.34
K2O	0.68	1.17	1.14	1.68	0.97	0.30	1.44	0.78	1.01	3.61	2.43	0.40
Sum (norm. to 100 %)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
CIPW norm												
Quartz	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.00	0.00
Plagioclase	41.7	34.5	29.6	46.5	35.6	47.8	47.5	46.0	62.8	54.6	21.60	31.06
Orthoclase	5.3	8.7	8.6	11.9	7.3	2.2	10.4	5.6	8.1	22.9	18.20	3.10
Nepheline	0.0	0.0	0.0	8.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00
Diopside	13.5	15.1	20.4	9.7	10.7	8.8	9.3	10.1	10.4	4.0	35.20	38.63
Hypersthene	14.7	11.4	7.2	0.0	0.0	21.2	25.6	17.2	0.0	7.6	14.80	4.65
Olivine	23.4	28.6	32.6	22.4	42.1	19.0	4.2	19.5	17.6	0.0	9.15	21.35
Ilmenite	1.5	1.8	1.7	1.5	1.6	1.2	3.0	1.5	1.2	1.0	1.05	1.21
Density	2.91	2.84	3.26	3.06	3.27	3.14	3.12	3.12	3.01	2.75	3.24	3.36
Mg Number	0.15	0.46	0.5	0.31	0.44	0.56	0.26	0.56	0.28	0.36	0.27	0.23
Rock type	*basalt*	*basalt*	*Picro-basalt*	*Trachy-basalt*	*tephrite*	*gabbro norite*	*gabbro norite*	*gabbro norite*	*gabbro norite*	*Trachyte*	*basalt*	*basalt*

Table 7
Textural and Chemical summary table for each group.

	Group #	# of rocks	Texture				Mineralogical phases			Rock type
			Shape	*Color*	*Grains size*	*Crystals*	*Mafic phases*	*Feldspars*	*Other*	
Effusive rocks	*Group 1*	20	- Conchoidal fractures - Glassy material	Dark & shiny	Aphanitic (< 0.3 mm)	Most with light-toned microliths	- Pigeonites (Mg# = 0.2–0.65)	No clean analysis	- Fe/Ti oxides - F-bearing minerals	Basalt, basanite
	Group 2	10		Dark	Porphyritic (up to 2 cm long)	- Light-toned euhedral phenocrysts - Up to 80% of the rock	- Ferro-pigeonites - Few ferro-augites	- Andesines - Harrison with zonations: andesine core / K-feldspar rim	- Fe-Ti-Cr oxides - F-bearing minerals and possible apatite (Harrison #4)	Trachy-andesite
	Group 3	6	- Conchoidal fractures - Vesiculated or pumiceous	Leucocratic	Very fine-grained to aphanitic 0.3 −1 mm	None visible	No dark minerals visible	- Anorthoclases - Sanidines	- Fe/Ti oxides with possible Cl enrichments	Trachyte
Intrusive rocks	*Group 4*	10	- Rounded edge - Flat or curved facets	Grey	Fine to coarse grained (< 3 mm)	- 1/2 dark + 1/2 light equigranular anhedral crystals	- Pigeonites (Mg# = 20–65%) - Few ferro-augites	Andesines	- Fe/Ti/Cr oxides - F-bearing minerals	Gabbro, Norite
	Group 5	13		Leucocratic	Coarse-grained (> 5 mm)	- Light-toned anhedral: 80% of the rock - Rectangular translucent grey grains - Pinky coarse crystals - Secondary minerals	- Pigeonites (Mg# = 20–65%) - Few ferro-augites	- Andesines - Oligoclases	- Amphiboles? - Quartz intergrown with plagioclases - Fe/Ti oxides	Quartzodiorite Granodiorite

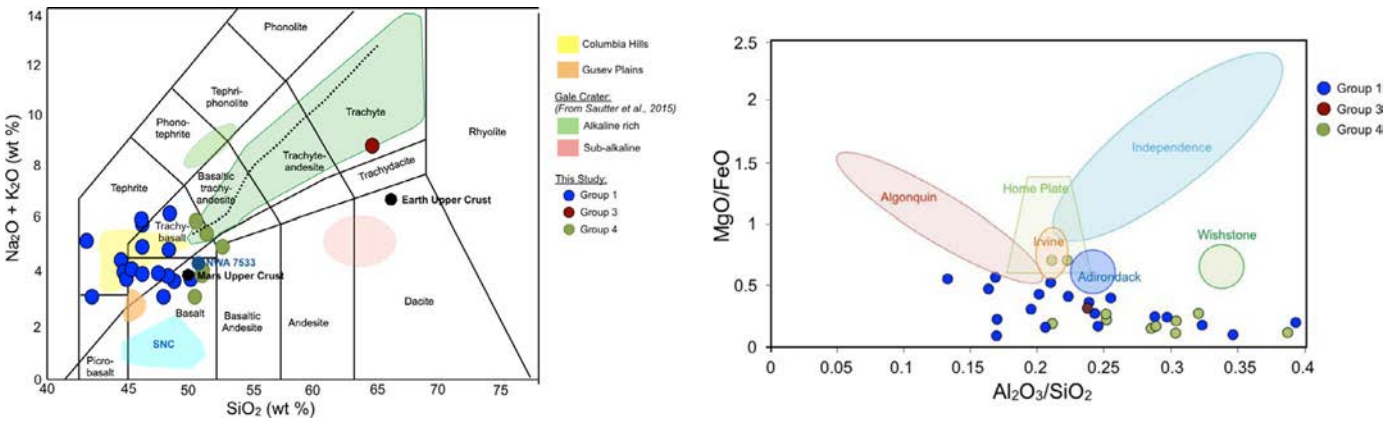


Fig. 8. (Left) TAS diagram modified from Sautter et al. (2015). The dashed black line is a calculated fractional crystallization trend of a primary liquid produced by 6% partial melting at a pressure of 1 GPa of an anhydrous primitive mantle composition (Sautter et al., 2015 in SOM §4); (right) MgO/FeO vs Al_2O_3/SiO_2, with MER APXS superimposed to Groups 1, 3, & 4. All the data presented in this figure are normalized to 100%. In this figure are reported only Groups 1 and 4 that are new compared to previous studies, as well as Meeting_House from Group 3.

with two new porphyritic rocks: Airfield and Albee. Nevertheless, only five points were observed on Airfield, and all nine points from Albee sampled the plagioclase phenocrysts, precluding whole-rock compositional assessment. These porphyritic rocks are well represented in Gale (17% of the igneous rocks observed by ChemCam), but unfortunately their heterogeneous textures make their analyses difficult by rasters with limited numbers of points.

This present study expands Group 3 described as "trachytes" in Sautter et al. (2015), with one rock called Meeting House. The normative composition gives 10% quartz, 55% plagioclase (An < 10), 23% orthoclase, 4% diopside and 8% hypersthene, with 1% ilmenite, consistent with previously described trachytic rocks (Group 3: Sledgers, Chakonipau and Becraft). Whole-rock calculations for Blanchet and Stark are not possible, as no analyses have been acquired for Blanchet and only one for Stark.

Note that in the present survey we did not find any new rocks after sol 500 belonging to Group 5 described as quartz-diorite rocks in Sautter et al. (2015), indicating that these rocks are concentrated in the vicinity of the alluvial fan deposit below the Peace Vallis channel.

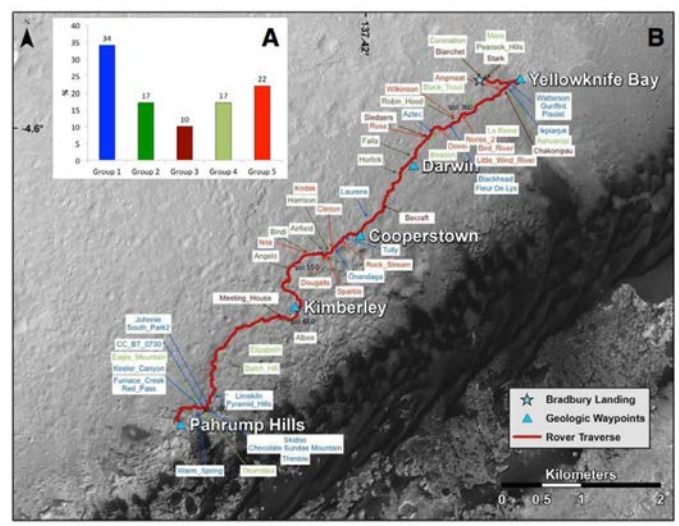


Fig. 9. Statistics (A) on igneous rocks (in %) and their distribution (B) along the traverse.

7. Discussion

Gale crater rocks expand the diversity of igneous rocks that make up the Martian crust beyond the composition at any other landing site as well as the composition of the vast majority of Martian meteorites excepted the polymict breccia NWA 7034 (Santos et al. 2015; McCubin et al. 2016) and its paired samples (NWA 7533 – Humayun et al. 2014, Hewins et al. 2016).

7.1. Igneous composition through the MSL traverse

Basaltic rocks are very well represented (34% of the igneous rocks - Fig. 9a) and include iron-rich and magnesium-poor specimens. The second most common group of rocks corresponds to the dioritic rocks of Group 5 (up to 20%). Gabbro together with trachyandesites, are the third most abundant types of igneous rocks observed along the traverse, representing each 17% of the total. Finally trachyte contribution is 10%. If we gather all the rocks with more than 50 wt.% feldspar crystals (diorites, trachytes and trachyandesites), they correspond to 49% of all the igneous rocks, which means that feldspar-rich lithologies are widespread at Gale crater. Interestingly potassium-rich and silica-rich sediments have been found at Gale crater, respectively at Kimberley (LeDeit et al., 2016) and Maria Pass (Morris et al., 2016).

Felsic and mafic rocks do not seem however to be distributed randomly on the crater floor along the Curiosity traverse (Fig. 9b). Felsic rocks (diorites, trachytes and trachyandesites) have been observed mostly close to the Bradbury landing site during the first 20 months of the mission (sols 13 to 552). The landing site is located to the south of the alluvial fan at the mouth of Peace Vallis (Palucis et al., 2014), a river channel that cuts through the northern rim of Gale crater. This felsic component has also been observed among the conglomerates near the landing site (Mangold et al., 2016a). The occurrence of felsic rocks as rounded float rocks associated with conglomerates, or forming distinctive clasts within them along with felsic pebbles and coarse grains of similar composition (Meslin et al., 2013; Cousin et al., 2014; Cousin et al., 2015), indicate that they are the product of mechanical weathering of conglomerates. Felsic rocks would have been sampled initially by the Peace Vallis river within an evolved magmatic sequence through a vertical section on the order of 3 km thick exposed in Gale crater's walls. Then they would accumulate as alluvial deposit on Gale crater floor (Sautter et al. 2015, 2016). Note that such a deep crustal sequence remain hidden from remote orbital optical and infrared spectroscopy which analyze exclusively the upper most part of the basaltic regolith (Bibring et al. 2001, Christensen et al. 2001).

Mafic and intermediate rocks (basalts and gabbros) have been observed all along the traverse up to sol 800, but they increase in number after the Kimberley outcrop (after sol ~ 630) as the rover drove away from the alluvial fan and approached Mount Sharp. Consequently these mafic lithologies do not seem directly related to the Peace Vallis alluvial fan deposit, but appear to be the most common igneous rock type analyzed so far at Gale. As the mafic rocks are float without clear stratigraphic context, their exact location within the complex sedimentary stratification on Gale crater's floor or in the regional geologic landscape is difficult to assess. However, these mafic rocks have been interpreted as having been formed before the sedimentary sequence described in the literature (Grotzinger et al., 2015; Anderson, 2013; Le Deit et al. 2016; Vaniman et al., 2014; Treiman et al., 2016). Interestingly, the main sedimentary groups have Mg 's number varying between 15 and 60 (Bridges et al. 2016) similar to mafic igneous rock compositions (14–50 for Group 1 and 26–56 for Group 4) and thus could represent their erosional and relithified product (Bridges et al., 2016). However, K-rich sediments at Kimberley (Treiman et al., 2016; Le Deit et al. 2016) and detrital (high-temperature) tridymite at Marias Pass in the Murray formation (sol 991-993, Morris et al., 2016) have been observed, which indicate potentially complex sedimentary histories that are not directly related to this simplistic hypothesis of erosion, deposition, and lithification of mafic materials in a lacustrine environment. This indicates different volcanic sources, potassic and silica-rich, at or near Gale crater.

What is the relationship if any, between these basaltic rocks (Group 1–4) and the alkaline suite (Group 2–3)? The alkali trend described in Sautter et al. (2015), indicated by the black dashed line in Fig. 8(left), was interpreted as fractionated liquids at 1 bar of a primary melt with Black-Trout (Group 4) composition (Mg# 0.28) produced at 1 GPa from a low degree of partial melting (6%) of primitive Martian mantle using Dreibus and Wanke (1985) composition. The present survey of mafic rocks (Groups 1 & 4) in Gale shows however a wide range of textures and compositions varying from alkali-poor to alkali-rich end-members, with iron-rich compositions and variable Mg#. Given the lack of olivine phenocrysts and variable Mg number between 15 and 50 (Table 6), they cannot be all primary basalts derived from the primitive mantle.

7.2. Comparison with MER igneous rocks compositions

The new rock types of the basanite/basalt group (Group 1) and micro gabbro and norite (Group 4), when plotted in a TAS diagram (Fig. 8(left)), are within the fields of Columbia Hills alkali basalts and basaltic rocks from Gusev crater. However Group 1 basalts do not contain olivine phenocrysts and are more iron-rich (Mg# <0.5 between 0.15 and 0.5, Table 6) compared to the vast majority of basaltic rocks analyzed by Spirit and Opportunity. Adirondack class olivine-rich basalts have a Mg# between 0.51 and 0.55, while the relatively unaltered alkaline rocks from Columbia Hills (Backstay, Irvine and Wishstone) have Mg#s of 0.53, 0.46 and 0.40, respectively (McSween et al., 2006a,b; Squyres et al., 2006). This difference is highlighted in a MgO/FeO_T vs. Al_2O_3/SiO_2 diagram in Fig. 8(right) where 70% of the mafic rocks analyzed at Gale have MgO/FeO_T less than 0.4 while Gusev rocks plot above this value. Another observation is that for a given value of MgO/FeO_T around 0.2, Al_2O_3/SiO_2 ratios in Gale are scattered between 0.17 and 0.4. Such variations are more likely due to ChemCam's random sampling of fine-grained rocks having a heterogeneous distribution of microliths within glassy mesostasis at a scale lower than the spatial resolution of the laser beam and the RMI. High Al_2O_3/SiO_2 values (>0.25) would consequently reflect a bias due to preferential sampling of feldspar microliths in some of the rock targets rather than a genuine variation in whole-rock chemistry. If so, the nepheline-normative rocks of Group 1 may not correspond to a distinctive rock sub-class in Gale but may merely reflect this sampling bias by ChemCam.

Adirondack olivine basalts (with ~Mg# 0.53) are primary basalt thought to represent unfractionated primitive magma compositions formed by high degrees of partial melting (15–20%) of a primitive mantle source (with Mg# 0.75–0.8 from Dreibus and Wänke, 1986) at ~85 km depth and 1 GPa (McSween et al., 2006b). The different set of lithologies observed later at Columbia Hills (Wishstone, Irvine and Backstay), are mildly alkaline in composition (alkaline basalts and tephrites) and thought to be related through fractional crystallization of Adirondack magma at various depths (McSween et al. 2006a). Basaltic rocks of Group 1 are more geochemically evolved compared to Gusev basalts. They could represent parental–melt of Mg-rich pyroxene cumulates, but such rocks have never been observed at Gale. Alternatively all those basalts with variable Mg number could have sampled heterogeneous mantle i.e. compositionally distinct sources at depth, which seems unlikely, as they have been found within a very small perimeter. Also, assimilation of Iron-rich sediments cannot be excluded.

7.3. Comparison with Martian meteorites

Concerning the mineralogy of the Gale igneous rocks, the main feldspars observed correspond to andesine, anorthoclase and some sanidine, which is similar to most of the feldspars observed in the basaltic and trachyandesite clasts of NWA 7034 (Santos et al., 2015). The difference observed comes from the sanidine, which is more enriched in K in NWA 7034 compared to sanidine observed in Group 3 rocks at Gale. The pyroxene compositions observed in our study are not uncommon on Mars. They have been previously found in mars meteorites, both in a few basaltic shergottites (Los Angeles with pyroxenes $Fs_{45\text{-}95}$, NWA 480, QUE 94201 - Mikouchi, 2001; Warren et al., 2003) and in nakhlites (Mikouchi et al., 2003, Treiman, 2005). In the latter, augite phenocrysts are enriched in iron in contact with iron–rich mesostasis (including ferro-pigeonite, fayalite) (Treiman, 2005 and references therein).

Gale crater evolved basalts of Group 1 differ from the vast majority of Martian meteorites. Most of them are mafic and ultramafic cumulates and the rare shergottites that could represent primary basaltic melt are generally olivine-phyric shergottites (Y980497, NWA 5789, LAR 06319, NWA 2990) with high Mg# and olivine phenocrysts (Shirai and Ebihara, 2004; Irving et al., 2010; Shafer et al., 2009; Bunch et al., 2009). Interestingly iron-rich basaltic composition of Watterson is similar to the Nakhlite parental magma (NPM) (Stockstill et al. 2005; Sautter et al., 2012), for which the most accepted values, referred as NA03 and NPM05, have a low Mg# (~0.23). Calcium is higher in those experimentally rehomogenized melt inclusions as, during heating experiments, dissolution of some augite hosting the inclusion may have occurred (Sautter et al., 2012). The normative compositions of nakhlite parental magma and Gale iron-rich basalts (Table 6) indicate that they cannot be the product of melting of a typical, not metasomatized mantle (i.e. a mixture of dominant olivine, pyroxene and minor plagioclase). These particular melt compositions result from a strong iron enrichment in the source, which makes olivine far more fusible than in more MgO rich sources, or possibly this melt already fractionated to a significant extent. Udry et al. (2014a) performed pMELTs and MELTs fractional crystallization calculations that followed a polybaric path (fractionation at medium pressure followed by sub-adiabatic ascent) on Nakhlite parental magma compositions (NA03). Starting from 1.25 GPa and 1300–1380 °C under dry conditions, they obtained a residual liquid extending into the alkaline field toward trachyte compositions. Initially, SiO_2 and FeO_T increase followed by a decrease in FeO_T due to olivine fractionation at high and low pressures. Feldspar

crystallization is responsible for a decrease in Al_2O_3 abundance starting after 30% fractionation. The only pyroxene to crystallize is augite, so the residual liquid shows a continuous decrease in CaO. The iron-rich Watterson type of basalt could therefore be the mafic end-member of the calculated liquid line of descent (Sautter et al. 2015) passing through Black-Trout (dashed line in Fig. 8(left)) which parallels the liquid line of descent calculated by Udry et al. (Fig. 11 in Udry et al., 2014a). Consequently, fractionation at a depth of 70 km of a magma originating at 90 km depth, followed by sub-adiabatic ascent under anhydrous conditions, could have caused the magmatic evolution towards alkaline compositions observed at Gale. It is interesting to note that ferroan lunar basalt Asuka-881757 also crystallized from dry magma (Mikouchi, 2001), which could suggest similar formation conditions of these two samples, even if they come from two different planetary bodies.

Group 4 micro-gabbros with Mg# between 0.25 and 0.55 look like gabbroic shergottites such as Los Angeles, QUE 94201 (Rubin et al. 2000; McSween et al., 1999) and NWA 7320 (Udry and Howarth, 2016) which have lower Mg# than olivine-bearing shergottites. Los Angeles is the most geochemically evolved martian sample with the lowest Mg# (0.14) than any other martian meteorites. Rather than being a primary melt from a plausibly heterogeneous mantle that elsewhere generate more Mg-rich magma, Los Angeles has been interpreted as a part of shallow intrusion proceeded by an episode of fractional crystallization and /or assimilation of older crustal matter (Rubin et al. 2000). Black-Trout (Mg# 0.28) and Eagle-Montain (Mg# 0.26) intrusive micro gabbro of Group 4 could result from the same processes.

The new polymict breccia NWA 7034 and pairings so far identified NWA 7533, 7475, 7906, 7907, 8114, 8171 (Agee et al., 2013; Humayun et al., 2013; Santos et al. 2015; Hewins et al. 2016; McCubbin et al., 2016) contain basalt, trachyandesite, basaltic andesite and FTP clasts (Santos et al. 2015). However the majority of these effusive clasts have higher Mg# (Mg# >0.50) compared to Gale crater basalts. Iron rich clasts are limited to one basalt clast (clast 77) due to the Ca-Fe –rich nature of its pyroxene and a FTP clast with Mg# as low as 0.10. The latter is peculiar being pyroxene-free and rich in Fe-Ti oxides. This more likely does not correspond to a real rock composition but rather reflect preferential sampling of oxide phases in a host rock that would have very heterogenous modal repartition. All FTP clasts are very small and show variable modal composition from one clast to the other.

8. Conclusion

Overall, the *in situ* data from Gale crater provide unprecedented insights into the diversity of igneous rocks at the surface of Mars. ChemCam analyzed a total of 59 effusive and intrusive igneous rocks during the traverse up to sol 800 ranging from picritic to trachytic compositions. This variety was not expected from the results obtained during the previous *in situ* missions, but these observations are consistent with those from the new meteorite NWA 7533 (Humayun et al., 2013) and paired samples NWA 7034 (Agee et al., 2013; Santos et al. 2015) and from recent orbital observations, summarized in Sautter et al. (2016).

The Curiosity imagers allowed the distinction between intrusive and effusive igneous rocks, which is important information for petrological processes. Among the feldspars, we have sampled mainly andesine and anorthoclase, as well as some sanidine. Pyroxenes are iron-rich and rather low in calcium, consistent with passive observations as well. Secondary phases have been observed, such as Fe/Ti-oxides and apatites.

Gale basaltic rocks show distinct compositions compared to the igneous rocks analyzed by the Spirit rover in Gusev crater. Most of them show a low Mg# (<0.5), which could be explained either by a different mantle reservoir between these landing sites, or by a more extensive fractional crystallization concerning the Gale basaltic rocks. From our study, we propose that rocks from Group 1 such as Watterson basalt could be the mafic end-member of the alkaline trend observed at Gale. Magma originating at low depth followed by fractional crystallization with sub-adiabatic ascent under anhydrous conditions could have caused the magmatic evolution towards alkaline compositions observed at Gale.

These igneous rocks are not randomly distributed along Curiosity's traverse; rather, the felsic targets (trachyandesites, trachytes and quartz-diorites) have been observed near the landing site, close to the Peace Vallis alluvial fan. These targets seem to have been transported by fluvial activity and therefore represent a sampling from the crater northern rim, while the mafic targets such as the basalts and the gabbros are mainly observed later on the traverse.

Basalts represent the main type of igneous rocks sampled by ChemCam along the traverse. Nevertheless, the second most common igneous rocks correspond to the quartz-diorites. Moreover, the felsic igneous rocks all together represent up to 49% of the observed igneous rocks, meaning that feldspars are widespread at Gale crater.

While the *in situ* data from Gale crater provide unprecedented insights into the diversity of igneous rocks at Gale crater and, by extension, on the surface of Mars, a lot remains to be learned concerning the diversity of igneous rocks before it is possible to arrive at a complete understanding of the ancient Martian magmatism and its variations over time.

Acknowledgments

The engineers and scientists who developed and operated the Curiosity rover are thanked for their generous contributions to this work. This work was supported by CNES in France and by the Mars Exploration Program in the US.

Appendix – list of MCAM and RMI shown in figures

Fig. 2:

A Pisolet target: MastCam 0332MR1346001000E1 and RMI CRM_426959815_CCAM01332;
B Gunflint group 1. MastCam 0329ML__426528429EDR_S0070136MCAM01329 and RMI CRM_426697580_CCAM03329;
C Harrison, group 2. MastCam 0512MR2012000000E1 and RMI CRM_443119527_CCAM02514;
D Robin_Hood, group 2. MastCam 0364ML1481094000E1 and RMI CRM_429891264_CCAM02365;
E Becraft, group 3. MastCam 0421MR1726000000E1 and RMI CRM_434870001_CCAM04421;
F Stark, group 3. MastCam 0003ML0000095000E1 and RMI CRM_398825626_CCAM03015.

Fig. 3:

A Beacon, group 4. MastCam 0374ML1539004000E1 and RMI CRM_430865915_CCAM01376;
B La Reine, group 4. MastCam 0346MR1405000000E1 and RMI; CRM_428202685_CCAM01346;
C Ross, group 5. MastCam 0379MR1564000000E1 and RMI CRM_431133527_CCAM02379;
D Nita, group 5. MastCam 0544MR0021910010303713E01 and RMI CRM_445794952_CCAM01544.

Fig. 5:

Harrison target CRM_443119527_CCAM02514
La_Reine target CRM_428202685_CCAM01346
Clinton target - 0512MH0001630000200884R00
Becraft target CRM_434870001_CCAM04421.

References

Agee, C.B., Wilson, N.V., McCubbin, F.M., Ziegler, K., Polyak, V.J., Sharp, Z.D., Asmerom, Y., Nunn, M.H., Shaheen, R., Thiemens, M.H., Steele, A., Fogel, M.L., Bowden, R., Glamoclija, M., Zhang, Z., Elardo, S.M., 2013. Unique meteorite from early amazonian Mars: water-rich basaltic breccia Northwest Africa 7034. Science 339 (6121), 780–785. doi:10.1126/science.1228858.

Anderson, R.B., Clegg, S.M., Frydenvang, J., Wiens, R.C., McLennan, S., Morris, R.V., Ehlmann, B., Dyar, M.D., 2017. Improved accuracy in quantitative laser-induced breakdown spectroscopy using sub-model partial least squares. Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc. 129, 49–57.

Bandfield, J.L., Hamilton, V.E., Christensen, P.R., McSween, H.Y., 2004. Identification of quartzofeldspathic materials on Mars. J. Geophys. Res. 109 (E10). doi:10.1029/2004JE002290.

Bandfield, J.L., 2006. Extended surface exposures of granitoid compositions in Syrtis Major, Mars. Geophys. Res. Lett. 33 (6). doi:10.1029/2005GL025559.

Bell III, J.F., Malin, M.C., Caplinger, M.A., Ravine, M.A., Godber, A.S., Jungers, M.C., Rice, M.S., Anderson, R.B., 2012. Mastcam multispectral imaging on the Mars science laboratory rover: wavelength coverage and imaging strategies at the gale crater field site. 43th Lunar Planet. Sci. Conf. Abstract 2541.

Bibring, J.-P., Erard, S., 2001. The martian surface composition. Space Science Reviews 96 (1/4), 293–316.

Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., Bristow, T., Chen, C., Chipera, S., Crisp, J., Des Marais, D., Downs, R., Farmer, J., Feldman, S., Fonda, M., Gailhanou, M., Ma, H., Ming, D., Morris, R., Sarrazin, P., Stolper, E., Treiman, A., Yen, A., 2012. Characterization and calibration of the CheMin mineralogical instrument on mars science laboratory. Space Sci. Rev. 170, 341–399.

Blaney, D., Wiens, R.C., Maurice, S., Clegg, S.M., Anderson, R.B., Kah, L.C., Le Mouelic, S., Ollila, A., Bridges, N., Tokar, R., Berger, G., Bridges, J., Cousin, A., Clark, B., Dyar, M.D., Ehlmann, B., King, P.L., Lanza, N., Mangold, N., Meslin, P.-Y., Newsom, H., Schroeder, S., Rowland, S., Johnson, J., Edgar, L., Gasnault, O., Forni, O., the MSL Science Team, 2014. Chemistry and texture of the rocks at "Rocknest", Gale crater: Evidence for iron-rich cements. J. Geophys. Res. 119, 2109–2131. doi:10.1002/2013JE004590.

Bridges, J.C., Edwards, P.H., Anderson, R., Dyar, M.D., Fisk, M., Thompson, L., Filiberto, J., 2016. Igneous differentiation on Mars: trachybasalts in Gale crater. In: Lunar and Planetary Science Conference, 47, p. 2160.

Bunch, T.E., Irving, A.J., Wittke, J.H., Rumble, D., Korotev, R.L., Gellissen, M., Palme, H., 2009. Petrology and composition of Northwest Africa 2990: A new type of fine–grained enriched, olivine-phyric Shergottite. In: Lunar and Planetary Science Conference, 40, p. 2274.

Campbell, J.L., Perrett, G.M., Gellert, R., Andruskenko, S.M., Boyd, N.I., Maxwell, J.A., King, P.L., Schofield, C.D.M., 2012. Calibration of the Mars science laboratory alpha particle X-ray spectrometer. Space Sci. Rev. 170, 319–340.

Carter, J., Poulet, F., 2013. Ancient plutonic processes on Mars inferred from the detection of possible anorthositic terrains. Nat. Geosci. 6 (12), 1008–1012. doi:10.1038/ngeo1995.

Christensen, P.R., Hamilton, V.E., Ruff, S.W., Bandfield, J.L., Morris, R.V., Clark, R.N., 2001. The mineralogy of the martian surface: results from the MGS thermal emission spectrometer. In: American Geophysical Union, Fall Meeting, p. 2001. abstract #P41A-05.

Clegg, S.M., Sklute, E., Dyar, M.D., Barefield, J.E., Wiens, R.C., 2009. Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques. Spectrochim. Acta, Part B 64 (1), 79–88.

Clegg, S.M., Wiens, R.C., Anderson, R., Forni, O., Frydenvang, J., Lasue, J., Cousin, A., Payre, V., Boucher, T., Dyar, M.D., McLennan, S.M., Morris, R.V., Graff, T.G., Mertzman, S.A., Ehlmann, B.L., Belgacem, I., Newsom, H., Clark, B.C., Melikechi, N., Mezzacappa, A., McInroy, R.E., Martinez, R., Gasda, P., Gasnault, O., Maurice, S., 2017. Recalibration of the Mars science laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database. Spectrochimica Acta Part B 129, 64–85.

Cousin, A., Meslin, P.Y., Wiens, R.C., Rapin, W., Mangold, N., Fabre, C., Gasnault, O., Forni, O., Tokar, R., Ollila, A., Schroeder, S., Lasue, J., Maurice, S., Sautter, V., Newsom, H., Vaniman, D., Le Mouélic, S., Dyar, D., Berger, G., Blaney, D., Nachon, M., Dromart, G., Lanza, N., Clark, B., Clegg, S., Goetz, W., Berger, J., Barraclough, B., Delapp, D., 2014. Chemistry of coarse particles in soils and their relationship with local rocks. Eighth International Conference on Mars, n. 1095.

Cousin, A., Meslin, P.Y., Wiens, R.C., Rapin, W., Mangold, N., Fabre, C., Schröder, S., 2015. Compositions of coarse and fine particles in martian soils at gale: a window into the production of soils. Icarus 249, 22–42.

Cousin, A., Forni, O., Meslin, P.Y., Schroeder, S., Gasnault, O., Maurice, S., Wiens, R.C., 2016. Chemical diversity among fine-grained soils at gale (Mars): a chemical transition as the rover is approaching the Bagnold Dunes? In: Lunar and Planetary Science Conference, Vol. 47, p. 2044.

Dreibus, G., Wanke, H., 1985. Mars, a volatile-rich planet. Meteoritics 20, 367–381.

Edgett, K.S., Yingst, R.A., 2013. Curiosity's Mars Hand Lens Imager (MAHLI): Sol 0–179 activities, observations, range and scale characterization. In: European Planetary Science Congress, vol. 8, pp. EPSC2013–EPSC2246.

Ehlmann, B., Bridges, N., Fraeman, A., Lapotre, M., Edgett, K., 2016. Chemistry and mineralogy *in situ* at the Bagnold Sand Dunes: evidence for aeolian sorting and size-dependence in sand composition. In: Lunar and Planetary Science Conference, vol. 47, p. 1536.

Eliazar, I.I., Sokolov, I.M., 2010. Gini characterization of extreme-value statistics. Phys. A 389 (21), 4462–4472.

Forni, O., Clegg, S., Wiens, R.C., Maurice, S., Gasnault, O., 2009. Multivariate analysis of ChemCam first calibration samples. In: Lunar and Planetary Science Conference, vol. 40, p. 1523.

Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Wiens, R.C., Cousin, A., Clegg, S.M., Lasue, J., 2013. Independent component analysis classification of laser induced breakdown spectroscopy spectra. Spectrochim. Acta Part B 86, 31–41.

Forni, O., Gaft, M., Toplis, M.J., Clegg, S.M., Maurice, S., Wiens, R.C., Meslin, P.Y., 2015. First detection of fluorine on Mars: implications for Gale Crater's geochemistry. Geophys. Res. Lett. 42 (4), 1020–1028.

Gasda, P.J., Delapp, D.M., McInroy, R.E., Wiens, R.C., Bridges, J.C., Edwards, P.H., Clegg, S., 2016. Identification of fresh feldspars in Gale Crater using ChemCam. In: Lunar and Planetary Science Conference, Vol. 47, p. 1604.

Gini, C., 1921. Measurement of inequality of incomes. Econ. J. 31 (121), 124–126.

Grotzinger, J.P., Sumner, D.Y., Kah, L.C., Stack, K., Gupta, S., Edgar, L., Milliken, R., 2014. A habitable fluvio-lacustrine environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. Science 343 (6169), 1242777. doi:10.1126/science.1242777.

Grotzinger, J.P., Gupta, S., Malin, M.C., Rubin, D.M., Schieber, J., Siebach, K., Calef, F., 2015. Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, Gale crater, Mars. Science 350.

Hewins, R.H., Zanda, B., Humayun, M., Leroux, H., 2016. NWA 7533: an overview of melt rocks and breccia assembly history. 79th Annual Meeting of the Meteoritical Society No. 1921, id.6366.

Humayun, M., Nemchin, A., Zanda, B., Hewins, R.H., Grange, M., Kennedy, A., Lorand, J.-P., Göpel, C., Fieni, C., Pont, S., Deldicque, D., 2013. Origin and Age of the Earliest Martian Crust from Meteorite NWA 7533. Nature 503, 513–516.

Humayun, M., Hewins, R.H., Zanda, B., 2014. Weathering, transport and impact melting in the martian highlands crust viewed from martian meteorite NWA 7533. In: Mars 8th Conference, # 1791, p. 1459.

Hyvarinen, A., 2001. Blind source separation by nonstationarity of variance: a cumulant-based approach. Neural Networks, IEEE Trans. 12 (6), 1471–1474.

Irving, A.J., Kuehner, S.M., Herd, C.D.K., Gellissen, M., Korotev, R.L., Puchtel, I., Walker, R.J., Lapen, T.J., Rumble, D, 2010. Petrologic, elemental and multi-isotopic characterization of permafic olivine-phyric shergottite Northwest Africa 5789: a primitive magma derived from depleted martian mantle. In: Lunar and Planetary Science Conference, vol. 41, p. 1547.

Johnson, J.R., Bell III, J.F., Bender, S., Blaney, D., Cloutis, E., DeFlores, L., Ehlmann, B., Gasnault, O., Gondet, B., Kinch, K., Lemmon, M., Le Mouélic, S., Maurice, S., Rice, M., Wiens, R., MSL Science Team, 2015. ChemCam passive reflectance spectroscopy of surface materials at the curiosity landing site, Mars. Icarus 249, 74–92. http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2014.02.028.

Langevin, Y., Gondet, B., Le Mouélic, S., Gasnault, O., Herkenhoff, K.E., Blaney, D., Maurice, S., Wiens, R.C. MSL Science Team, 2013. Processing approaches for optimal science exploitation of the ChemCam Remote Microscopic Imager (RMI) during the first 90 days of curiosity operations. Lunar Planet. Sci. 44 Abstract 1227.

Lanza, N.L., Fische, W.W., Wiens, R.C., Grotzinger, J., Ollila, A.M., Cousin, A., Anderson, R.B., Clark, B.C., Gellert, R., Mangold, N., Maurice, S., Le Mouélic, S., Nachon, M., Schmidt, M., Berger, J., Clegg, S.M., Forni, O., Hardgrove, C., Melikechi, N., Newsom, H.E., Sautter Violaine, 2014. High manganese concentrations in rocks at Gale crater, Mars. Geophys. Res. Lett. 41 (16), 5755–5763.

Lanza, N.L., Wiens, R.C., Arvidson, R.E., Clark, B.C., Fischer, W.W., Gellert, R., Grotzinger, J.P., Hurowitz, J.A., McLennan, S.M., Morris, R.V., Rice, M.S., Bell, J.F., Berger, J.A., Blaney, D.L., Bridges, N.T., Calef, F., Campbell, J.L., Clegg, S.M., Cousin, A., Edgett, K.S., Fabre, C., Fisk, M.R., Forni, O., Frydenvang, J., Hardy, K.R., Hardgrove, C., Johnson, J.R., Lasue, J., Le Mouélic, S., Malin, M.C., Mangold, N., Martın-Torres, J., Maurice, S., McBride, M.J., Ming, D.W., Newsom, H.E., Ollila, A.M., Sautter, V., Schröder, S., Thompson, L.M., Treiman, A.H., VanBommel, S., Vaniman, D.T., Zorzano, M.-P., 2016. Oxidation of manganese in an ancient aquifer, Kimberley formation. Gale crater, Mars, Geophysical Research Letters 43 (14), 7398–7407. doi:10.1002/2016GL069109.

Lasue, J., Wiens, R.C., Stepinski, T.F., Forni, O., Clegg, S.M., Maurice, S., 2011. Nonlinear mapping technique for data visualization and clustering assessment of LIBS data: application to ChemCam data. Anal. Bioanal. Chem. 400 (10), 3247–3260.

Le Deit, L., Mangold, N., Forni, O., Cousin, A., Lasue, J., Schröder, S., Wiens, R.C., Sumner, D., Fabre, C., Stack, K.M., Anderson, R.B., Blaney, D., Clegg, S., Dromart, G., Fisk, M., Gasnault, O., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Lanza, N., Le Mouélic, S., Maurice, S., McLennan, S.M., Meslin, P.-Y., Nachon, M., Newsom, H., Payré, V., Rapin, W., Rice, M., Sautter, V., Treiman, A.H., 2016. The potassic sedimentary rocks in Gale Crater, Mars, as seen by ChemCam on board Curiosity. J. Geophys. Res. Planets 121. doi:10.1002/2015JE004987.

Le Mouélic, S., Gasnault, O., Herkenhoff, K.E., Bridges, N.T., Langevin, Y., Mangold, N., Maurice, S., Wiens, R.C., Pinet, P., Newsom, H.E., Deen, R.G., Bell, J.F., Johnson, J.R., Rapin, W., Barraclough, B., Blaney, D.L., Deflores, L., Maki, J., Malin, M.C., Pérez, R., Saccoccio, M., 2015. The ChemCam remote micro-imager at Gale crater: review of the first year of operations on Mars. Icarus 249, 93–107.

Lindsley, D.H., Andersen, D.J., 1983. A two-pyroxene thermometer. J. Geophys. Res.: Solid Earth 88 (S02).

Lindsley, D.H., Papike, J.J., Bence, A.E., 1972. Pyroxferroite: breakdwon at low pressure and high temperature. Lunar Sci. Inst. 483–485.

Malin, M.C., Caplinger, M.A., Edgett, K.S., Ghaemi, F.T., Ravine, M.A., Schaffner, J.A., Baker, J.M., Bardis, J.D., Dibiase, D.R., Maki, J.N., Willson, R.G., Bell, J.F., Dietrich, W.E., Edwards, L.J., Hallet, B., Herkenhoff, K.E., Heydari, E., Kah, L.C., Lemmon, M.T., Minitti, M.E., Olson, T.S., Parker, T.J., Rowland, S.K., Schieber, J., Sullivan, R.J., Sumner, D.Y., Thomas, P.C., Yingst, R.A., 2010. The Mars Science Laboratory (MSL) mast-mounted cameras (Mastcams) flight instruments. In: Lunar and Planetary Science Conference, vol. 41, p. 1123.

Mangold, N., Forni, O., Dromart, G., Stack, K., Wiens, R.C., Gasnault, O., Sumner, D., Nachon, M., Meslin, P.Y., Anderson, R., Barrachough, B., Bell III, J.F., Berger, G., Blaney, D.L., Bridges, J.C., Calef, F., Clark, B., Clegg, S.M., Cousin, A., Edgar, L., Edgett, K., Ehlmann, B., Fabre, C., Fisk, M., Grotzinger, J., Gupta, S., Herkenhoff, K.E., Hurowitz, J., Johnson, J.R., Kah, L.C., Lanza, N., Lasue, J., Le Mouélic, S., Léveillé, R., Lewin, E., Malin, N., McLennan, S., Maurice, S., Melikechi, N., Mezzacappa, A., Milliken, R., Newsom, H., Allila, A., Rowland, S.K., Sautter, V., Schmidt, M., Schröder, S., d'Uston, C., Vaniman, D., Williams, R., 2015. Chemical variations in Yellowknife Bay formation sedimentary rocks analyzed by ChemCam on board the Curiosity rover on Mars. J. Geophys. Res. Planets 120 (3), 452–482.

Mangold, N., Thompson, L.M., Forni, O., Williams, A.J., Fabre, C., Le Deit, L., Wiens, R.C., Williams, R., Anderson, R.B., Blaney, D.L., Calef, F., Cousin, A., Clegg, S.M., Dromart, G., Dietrich, W.E., Edgett, K.S., Fisk, M.R., Gasnault, O., Gellert, R., Grotzinger, J.P., Kah, L., Le Mouélic, S., McLennan, S.M., Maurice, S., Meslin, P.-Y., Newsom, H.E., Palucis, M.C., Rapin, W., Sautter, V., Siebach, K.L., Stack, K., Sumner, D., Yingst, A., 2016a. Composition of conglomerates analyzed by the Curiosity rover: Implications for Gale Crater crust and sediment sources. J. Geophys. Res. 121 (3), 353–387.

Mangold N., Schmidt M. E., Fisk M., Forni O., McLennan S., Ming D., Sautter V., Sumner D., Williams A., Clegg S., Cousin A., Gasnault O., Gellert R., Grotzinger J., Wiens R. (2016b) Classification scheme for sedimentary and igneous rocks un Gale crater, Mars. Submitted to Icarus, 2016b.

Manville, V., Segschneider, B., Newton, E., White, J.D.L., Houghton, B.F., Wilson, C.J.N., 2009. Environmental impact of the 1.8 Ka Taupo eruption, New Zealand: Landscape responses to a large-scale explosive rhyolite eruption. Sediment. Geol. 220, 319–336.

Maurice, S., Wiens, R.C., Saccoccio, M., Barraclough, B., Gasnault, O., Forni, O., Mangold, N., Baratoux, D., Bender, S., Berger, G., Bernardin, J., Berthé, M., Bridges, N., Blaney, D., Bouyé, M., Caïs, P., Clark, B., Clegg, S., Cousin, A., Cremers, D., Cros, A., DeFlores, L., Derycke, C., Dingler, B., Dromart, G., Dubois, B., Dupieux, M., Durand, E., d'Uston, L., Fabre, C., Faure, B., Gaboriaud, A., Gharsa, T., Herkenhoff, K., Kan, E., Kirkland, L., Kouach, D., Lacour, J.-L., Langevin, Y., Lasue, J., Le Mouélic, S., Lescure, M., Lewin, E., Limonadi, D., Manhès, G., Mauchien, P., McKay, C., Meslin, P.-Y., Michel, Y., Miller, E., Newsom, H.E., Orttner, G., Paillet, A., Parès, L., Parot, Y., Pérez, R., Pinet, P., Poitrasson, F., Quertier, B., Sallé, B., Sotin, C., Sautter, V., Séran, H., Simmonds, J.J., Sirven, J.-B., Stiglich, R., Striebig, N., Thocaven, J.-J., Toplis, M.J., Vaniman, D., 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.

Maurice, S., Clegg, S., Wiens, R.C., Gasnault, O., Rapin, W., Forni, O., Cousin, A., Sautter, V., Mangold, N., Le Deit, L, Nachon, M., Anderson, R.B., Lanza, N.L., Fabre, C., Payré, V., Lasue, J., Meslin, P.-Y., Léveillé, R.J., Barraclough, B.L., Beck, P., Bender, S.C., Berger, G., Bridges, J.C., Bridges, N.T., Dromart, G., Dyar, M.D., Francis, R., Frydenvang, J., Gondet, B., Ehlmann, B.L., Herkenhoff, K.E., Johnson, J.R., Langevin, Y., Madsen, M.B., Melikechi, N., Lacour, J.-L., Le Mouélic, S., Lewin, E., Newsom, H.E., Ollila, A.M., Pinet, P., Schröder, S., Sirven, J.-B., Tokar, R.L., Toplis, M.J., d'Uston, C., Vaniman, D.T., Vasavada, A.R., 2016. ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale Crater. Mars. JAAS 31, 863–889. doi:10.1039/c5ja00417a.

McCubbin, F.M., Barnes, J.J., Santos, A.R., Boyce, J.W., Anand, M., Franchi, I.A., Agee, C.B., 2016. Hydrogen isotopic composition of apatite in Northwest Africa 7034: a record of the "intermediate" H-isotopic reservoir in the Martian Crust? In: Lunar and Planetary Science Conference, vol. 47, p. 1326.

McLennan, S.M., Anderson, R.B., Bell, J.F., Bridges, J.C., Calef, F., Campbell, J.L., Clark, B.C., Clegg, S., Conrad, P., Cousin, A., Des Marais, D.J., Dromart, G., Dyar, M.D., Edgar, L.A., Ehlmann, B.L., Fabre, C., Forni, O., Gasnault, O., Gellert, R., Gordon, S., Grant, J.A., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Herkenhoff, K.E., Hurowitz, J.A., King, P.L., Le Mouélic, S., Leshin, L.A., Léveillé, R., Lewis, K.W., Mangold, N., Maurice, S., Ming, D.W., Morris, R.V., Nachon, M., Newsom, H.E., Ollila, A.M., Perrett, G.M., Rice, M.S., Schmidt, M.E., Schwenzer, S.P., Stack, K., Stolper, E.M., Sumner, D.Y., Treiman, A.H., VanBommel, S., Vaniman, D.T., Vasavada, A., Wiens, R.C., Yingst, R.A. MSL team, 2014. Elemental geochemistry of sedimentary rocks at Yellowknife Bay, Gale crater, Mars. Science 343 (6169), 1244734.

McSween, H.Y., Murchie, S.L., Britt, D.T., Brückner, J., Dreibus, G., Economou, T., Ghosh, A., Golombek, M.P., Greenwood, J.P., Johnson, J.R., Moore, H.J., Parker, T.J., Rieder, R., Singer, R., Wänke, H., 1999. Chemical, multispectral, and textural constraints on the composition and origin of rocks at the Mars Pathfinder landing site. J. Geophys. Res. 104 (E4), 8679–8715.

McSween, H.Y., Grove, T.L., Wyatt, M.B., 2003. Constraints on the composition and petrogenesis of the Martian crust. J. Geophys. Res. 108 (E12). doi:10.1029/2003JE002175, 9-1.

McSween, H.Y., Ruff, S.W., Morris, R.V., Bell, J.F., Herkenhoff, K., Gellert, R., Stockstill, K.R., Tornabene, L.L., Squyres, S.W., Crisp, J.A., Christensen, P.R., McCoy, T.J., Mittlefehldt, D.W., Schmidt, M., 2006a. Alkaline volcanic rocks from the Columbia Hills, Gusev crater, Mars. J. Geophys. Res. E 111, 1–15. doi:10.1029/2006JE00269.

McSween, H.Y., Wyatt, M.B., Gellert, R., Bell, I.F., Morris, R.V., Herkenhoff, K.E., Crumpler, L.S., Milam, K.A., Stockstill, K.R., Tornabene, L.L., Arvidson, R.E., Bartlett, P., Blaney, D., Cabrol, N.A., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crisp, J.A., Des Marais, D.J., Economou, T., Farmer, J.D., Farrand, W., Ghosh, A., Golombek, M., Gorevan, S., Greeley, R., Hamilton, V.E., Johnson, J.R., Joliff, B.L., Klingelhöfer, G., Knudson, A.T., McLennan, S., Ming, D., Moersch, J.E., Rieder, R., Ruff, S.W., Schröder, C., de Souza, P.A., Squyres, S.W., Wänke, H., Wang, A., Yen, A., Zipfel, J., 2006b. Characterization and petrologic interpretation of olivine-rich basalts at Gusev Crater, Mars. J. Geophys. Res. E 111 (2), E02S10. doi:10.1029/2005JE002477.

McSween, H.Y., Taylor, G.J., Wyatt, M., 2009. Elemental composition of the Martian crust. Science 736–739. doi:10.1126/science.1165871.

Meslin, P.Y., Gasnault, O., Forni, O., Schröder, S., Cousin, A., Berger, G., Clegg, S.M., Lasue, J., Maurice, S., Sautter, V., Le Mouélic, S., Wiens, R.C., Fabre, C., Goetz, W., Bish, D., Mangold, N., Ehlmann, B., Lanza, N., Harri, A.-M., Anderson, R., Rampe, E., McConnochie, T.H., Pinet, P., Blaney, D., Léveillé, R., Archer, D., Barraclough, B., Bender, S., Blake, D., Blank, J.G., Bridges, N., Clark, B.C., DeFlores, L., Delapp, D., Dromart, G., Dyar, M.D., Fisk, M., Gondet, B., Grotzinger, J., Herkenhoff, K., Johnson, J., Lacour, J.-L., Langevin, Y., Leshin, L., Lewin, E., Madsen, M.B., Melikechi, N., Mezzacappa, A., Mischna, M.A., Moores, J.E., Newsom, H., Ollila, A., Perez, R., Renno, N., Sirven, J.-B., Tokar, R., de la Torre, M., d'Uston, L., Vaniman, D., Yingst, A. MSL team, 2013. Soil diversity and hydration as observed by ChemCam at Gale Crater, Mars. Science 341 (6153), 1238670.

Mikouchi, T., 2001. Mineralogical similarities and differences between the Los Angeles basaltic shergottite and the Asuka-881757 lunar mare meteorite. Antarct. Meteorites Res. 14, 1–20.

Mikouchi, T., Koizumi, E., Monkawa, A., Ueda, Y., Miyamoto, M., 2003. Mineralogy and petrology of Yamato 000593: comparison with other Martian nakhlite meteorites. Antartic Meteorite Res. 16, 34–57.

Morris, R.V., Vaniman, D., Blake, D., Gellert, R., Chipera, S., Rampe, E., Ming, D., Morrison, S.M., Downs, R.T., Treiman, A.H., Yen, A.S., Grotzinger, J.P., Achilles, C.N., Bristow, T.F., Crisp, J.A., Des Marais, D.J., Farmer, J.D., Fendrich, K.V., Frydenvang, J., Graff, T.G., Morookian, J., Stolper, E.M., Schwenzer, S.P., 2016. Silicic Volcanism on Mars evidenced by tridymite detection in high-SiO2 sedimenatary rock at Gale crater. In: Proceedings of the National Academy of Sciences. doi: 10.1073/pnas.1607098113.

Nyquist, L.E., Shish, C.-Y., McCubbin, F.M., Santos, A.R., Shearer, C.K., Peng, Z.X., Burger, P.V., Agee, C.B., 2016. Rb-Sr and Sm-Nd isotopic and REE studies of igneous components in the bulk matrix domain of Martian breccia Northwest Africa 7034. Meteorit. Planet. Sci. 51 (3), 483–498.

Palucis, M.C., Dietrich, W.E., Hayes, A.G., Williams, R.M., Gupta, S., Mangold, N., Newsom, H., Hardgrove, C., Calef, F., Sumner, D.Y., 2014. The origin and evolution of the Peace Vallis fan system that drains to the curiosity landing area, Gale Crater, Mars. J. Geophys. Res. 119 (4), 705–728.

Payré, V., Fabre, C., Cousin, A., Forni, O., Gasnault, O., Rapin, W., Meslin, P.Y., Sautter, V., Maurice, S., Wiens, R., Clegg, S., 2016. Trace Elements in Gale Crater: Li, Sr, Rb, and Ba Abundances Using Chemcam Data. In: *Lunar and Planetary Science Conference,* March, 47, p. 1348.

Rapin W., Meslin P.-Y., Maurice S., Wiens R.C., Laporte D., Chauviré B., Gasnault O., Schröder S., Beck P., Bender S., Beyssac O., Cousin A., Dehouck E., Drouet C., Forni O., Nachon M., Melikechi N., Rondeau B., Thomas N.H., (2017). Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars, Spectrochimica Acta Part B, accepted.

Rubin, A.E., Warren, P.H., Greenwood, J.P., Verish, R.S., Leshin, L.A., Hervig, R.L., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 2000. Los Angeles: the most differentiated basaltic martian meteorite. Geology 28, 1011.

Santos, A.R., Agee, C.B., McCubbin, F.M., Shearer, C.K., Burger, P.V., Tartèse, R., Anand, M., 2015. Petrology of igneous clasts in Northwest Africa 7034: Implications for the petrologic diversity of the martian crust. Geochim. Cosmochim. Acta 157, 56–85.

Sautter, V., Toplis, M.J., Lorand, J.P., Macri, M., 2012. Melt inclusions in augite from the nakhlite meteorites: a reassessment of nakhlite parental melt and implications for petrogenesis. Meteorit. Planet. Sci. 47 (3), 330–344.

Sautter, V., Fabre, C., Forni, O., Toplis, M.J., Cousin, A., Ollila, A.M., Meslin, P.Y., Maurice, S., Wiens, R.C., Baratoux, D., Mangold, N., Le Mouélic, S., Gasnault, O., Berger, G., Lasue, J., Anderson, R., Lewin, E., Schmidt, M., Dyar, D., Ehlmann, B., Bridges, J., Clark, B., Pinet, P. the MSL team, 2014. Igneous mineralogy at Bradbury Rise: The first ChemCam campaign at Gale crater. J. Geophys. Res.: Planets 119 (1), 30–46. doi:10.1002/2013JE004472.

Sautter, V., Toplis, M.J., Wiens, R.C., Cousin, A., Fabre, C., Gasnault, O., Maurice, S., Forni, O., Lasue, J., Ollila, A., Bridges, J.C., Mangold, N., Le Mouélic, S., Fisk, M., Meslin, P.-Y., Beck, P., Pinet, P., Le Deit, L., Rapin, W., Stolper, E.M., Newsom, H., Dyar, D., Lanza, N., Vaniman, D., Clegg, S., Wray, J.J., 2015. *In situ* evidence for continental crust on early Mars. Nat. Geosci. 8 (8), 605–609. doi:10.1038/ngeo2474.

Sautter, V., Toplis, M.J., Beck, P., Mangold, N., Wiens, R., Pinet, P., Cousin, A., Maurice, S., Le Deit, L., Hewins, R., Gasnault, O., Quantin, Q., Forni, O., Newson, H., Meslin, P.Y., Wray, J., Bridges, N., Payré, V., Rapin, W., Le Mouélic, S., 2016. Magmatic complexity on early Mars as seen through a combination of orbital, in-situ and meteorite data. Lithos 254, 36–52. doi:10.1016/j.lithos.2016.02.023.

Schmidt, M.E., Campbell, J.L., Gellert, R., Perrett, G.M., Treiman, A.H., Blaney, D.L., Olilla, A., Calef, F.J., Edgar, L., Elliott, B.E., Grotzinger, J., Hurowitz, J., King, P.L., Minitti, M.E., Sautter, V., Stack, K., Berger, J.A., Bridges, J.C., Ehlmann, B.L., Forni, O., Leshin, L.A., Lewis, K.W., McLennan, S.M., Ming, D.W., Newsom, H., Pradler, I., Squyres, S.W., Stolper, E.M., Thompson, L., VanBommel, S., Wiens, R.C., 2014. Geochemical diversity in first rocks examined by the Curiosity Rover in Gale Crater: Evidence for and significance of an alkali and volatile-rich igneous source. J. Geophys. Res.: Planets 119 (1), 64–81. doi:10.1002/2013JE004481.

Schröder, S., Meslin, P.Y., Gasnault, O., Maurice, S., Cousin, A., Wiens, R.C., Rapin, W., Dyar, M.D., Mangold, N., Forni, O., Nachon, M., Clegg, S., Johnson, J.R., Lasue, J., Le Mouélic, S., Ollila, A., Pinet, P., Sautter, V., Vaniman, D., 2015. Hydrogen detection with ChemCam at Gale crater. Icarus 249, 43–61.

Shafer, J.T, Brandon, A.D., Lapen, T.J., Righter, M., Beard, B., Peslier, A.H., 2009. Lu-Hf age of Martian meteorites Larkman Nunatek 06319. In: Lunar and Planetary Science Conference, vol. 40, p. 1803.

Shirai, N., Ebihara, M., 2004. Chemical characteristics of a Martian meteorite, Yamato 980459. Antarct. Meteorite Res. 17, 55–67.

Squyres, S.W., Arvidson, R.E., Blaney, D.L., Clark, B.C., Crumpler, L., Farrand William, H., Gorevan, S., Herkenhoff, K.E., Hurowitz, J., Al., Kusack, McSween, H.Y., Ming, D.W., Morris, R.V., Ruff, S.W., Wang, A., Yen, A., 2006. Rocks of Columbia Hills. J. Geophys. Res 11, E02S11. doi:10.1029/2005JE002562.

Stockstill, K.R., McSween, H.Y., Bodnar, R.J., 2005. Melt inclusions in augite of the Nakhla Martian meteorite: evidence for basaltic parental melt. Meteor. Planet. Sci. 40 (3), 377–396.

Stolper, E.M., Baker, M.B., Newcombe, M.E., Schmidt, M.E., Treiman, A.H., Cousin, A., Dyar, D.M., Fisk, M., Gellert, R., King, P., Leshin, L., Maurice, S., McLennan, S., Minitti, M., Perrett, G., Rowland, S., Sautter, V., Wiens, R.C. MSL team, 2013. The petrochemistry of Jake_M: a Martian mugearite. Science 341 (6153), 1239463. doi:10.1126/science.1239463.

Taylor, S.R., McLennan, S., 2009. Planetary Crusts. Cambridge, p. 378.

Thomas, N.H., Ehlmann, B.L., Clegg, S.M., Forni, O., Schröder, S., Anderson, D.E., Rapin, W., Cousin, A., Meslin, P.-Y., Lasue, J., Delapp, D.M., McInroy, R.E., Dyar, M.D., Rossman, G.R., Gasnault, O., Wiens, R.C., Maurice, S., 2016. Characterization of Hydrogen in Basaltic Materials with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). In: Lunar and Planetary Science Conference, 47, p. 2494.

Treiman, A.H., Goodrich, C.A., 2001. A parent magma for the Nakhla martian meteorite: reconciliation of estimates from 1-bar experiments, magmatic inclusions in olivine, and magmatic inclusions in augite. *Lunar and Planetary Science Conference*, March, vol. 32.

Treiman, A.H., 2005. The nakhlite meteorites: Augite-rich igneous rocks from Mars. Chemie der Erde-Geochem. 65 (3), 203–270.

Treiman, A.H., Bish, D.L., Vaniman, D.T., Chipera, S.J., Blake, D.F., Ming, D.W., Morris, R.V., Bristow, T.F., Morrison, S.M., Rampe, E.B., Downs, R.T., Filiberto, J., Glazner, A.F., Gellert, R., Thompson, L.M., Schmidt, M.E., Le Deit, L., Wiens, R.C., McAdam, A.C., Achilles, C.N., Edgett, K.S., Farmer, J.D., Fendrich, K.V., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Morookian, J.M., Newcombe, M.E., Rice, M.S., Spray, J.G., Stolper, E.M., S.D.Y., Vasavada, A.R., Yen, A.S., 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. 121, 75–106.

Udry, A., Balta, B., McSween, H.Y., 2014a. Exploring fractionation models for Martian magmas. J. Geophys. Res. 119, 1–18.

Udry, A., Lunning, N.G., McSween, H.Y., Bodnar, R.J., 2014b. Petrogenesis of a vitrophyre in the martian meteorite breccia NWA 7034. Geochim. Cosmochim. Acta 141, 281–293.

Udry, A., Howarth, G.H., 2016. Petrogenesis of the Enriched Shergottite Northwest Africa 7320: a new Martian Gabbroic Sample. In: Lunar and Planetary Science Conference, vol. 37, p. 1730.

Vaniman, D.T., Bish, D.L., Ming, D.W., Bristow, T.F., Morris, R.V., Blake, D.F., Chipera, S.J., Morrison, S.M., Treiman, A.H., Rampe, E.B., Rice, M., Achilles, C.N., Grotzinger, J.P., McLennan, S.M., Williams, J., Bell, J.F., Newsom, H.E., Downs, R.T., Maurice, S., Sarrazin, P., Yen, A.S., Morookian, J.M., Farmer, J.D., Stack, K., Milliken, R.E., Ehlmann, B.L., Sumner, D.Y., Berger, G., Crisp, J.A., Hurowitz, J.A., Anderson, R., Des Marais, D.J., Stolper, E.M., Edgett, K.S., Gupta, S., Spanovich, N. MSL team, 2014. Mineralogy of a mudstone at Yellowknife Bay, Gale crater, Mars. Science 343 (6169), 1243480.

Warren, P.H., Greenwood, J.P., Rubin, A.E., 2003. Los Angeles: a tale of two stones. Meteor. Planet. Sci. 39, 137–156.

Wiens, R.C., Maurice, S., Barraclough, B., Saccoccio, M., Barkley, W.C., Bell III, J.F., Bender, S., Bernardin, J., Blaney, D., Blank, J., Bouyé, M., Bridges, N., Bultman, N., Caïs, P., Clanton, R.C., Clark, B., Clegg, S., Cousin, A., Cremers, D., Cros, A., DeFlores, L., Delapp, D., Dingler, R., D'Uston, C., Darby, D.M., Tom, E., Enemark, D., Fabre, C., Flores, M., Forni, O., Gasnault, O., Hale, T., Hays, C., Herkenhoff, K., Kan, E., Kirkland, L., Kouach, D., Landis, D., Langevin, Y., Lanza, N., LaRocca, F., Lasue, J., Latino, J., Limonadi, D., Lindensmith, C., Little, C., Mangold, N., Manhes, G., Mauchien, P., McKay, C., Miller, E., Mooney, J., Morris, R.V., Morrison, L., Nelson, T., Newsom, H., Ollila, A., Ott, M., Pares, L., Perez, R., Poitrasson, F., Provost, C., Reiter, J.W., Roberts, T., Romero, F., Sautter, V., Salazar, S., Simmonds, J.J., Stiglich, R., Storms, S., Striebig, N., Thocaven, J., Trujillo, T., Ulibarri, M., Vaniman, D., Warner, N., Waterbury, R., Whitaker, R., Witt, J., Wong-Swanson, B., 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.

Wiens, R.C., Maurice, S., Lasue, J., Forni, O., Anderson, R.B., Clegg, S., Bender, S., Blaney, D., Barraclough, B.L., Cousin, A., Deflores, L., Delapp, D., Dyar, M.D., Fabre, C., Gasnault, O., Lanza, N., Mazoyer, J., Melikechi, N., Meslin, P.-Y., Newsom, H., Ollila, A., Perez, R., Tokar, R.L., Vaniman, D., 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 82, 1–27.

Wiens, R.C., Maurice, S. the ChemCam and MSL Science Teams, 2015. ChemCam: Chemostratigraphy by the first Mars microprobe. Elements 11, 33–38.

Wray, J.J., Hansen, S.T., Dufek, J., Swayze, G.A., Murchie, S.L., Seelos, F.P., Skok, J.R., Irwin, R.P., Ghiorso, M.S., 2013. Prolonged magmatic activity on Mars inferred from the detection of felsic rocks. Nat. Geosci. 6 (12), 1013–1017. doi:10.1038/ngeo1994.

Références

Agee, C. B., Wilson, N. V., McCubbin, F. M., Ziegler, K., Polyak, V. J., Sharp, Z. D., … Elardo, S. M. (2013). Unique Meteorite from Early Amazonian Mars: Water-Rich Basaltic Breccia Northwest Africa 7034. *Science*, *339*(6121), 780–785. https://doi.org/10.1126/science.1228858

Aguilera, J. A., & Aragón, C. (1999). A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, *69*(7), S475–S478. https://doi.org/10.1007/s003390051443

Ames, D. E., Watkinson, D. H., & Parrish, R. R. (1998). Dating of a regional hydrothermal system induced by the 1850 Ma Sudbury impact event. *Geology*, *26*(5), 447. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0447:DOARHS>2.3.CO;2

Ames, D. E., Jonasson, I. R., Gibson, H. L., & Pope, K. O. (2006). Impact-Generated Hydrothermal System ? Constraints from the Large Paleoproterozoic Sudbury Crater, Canada. In C. Cockell, I. Gilmour, & C. Koeberl (Eds.), *Biological Processes Associated with Impact Events* (pp. 55–100). Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/3-540-25736-5_4

Anders, E. (1964). Origin, age, and composition of meteorites. *Space Science Reviews*, *3*(5–6). https://doi.org/10.1007/BF00177954

Anderson, D. E., Ehlmann, B. L., Forni, O., Clegg, S. M., Cousin, A., Thomas, N. H., … Wiens, R. C. (2017). Characterization of LIBS emission lines for the identification of chlorides, carbonates, and sulfates in salt/basalt mixtures for the application to MSL ChemCam data. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *122*(4), 744–770. https://doi.org/10.1002/2016JE005164

Anderson, R. B., Clegg, S. M., Frydenvang, J., Wiens, R. C., McLennan, S., Morris, R. V., … Dyar, M. D. (2017). Improved accuracy in quantitative laser-induced breakdown spectroscopy using sub-models. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *129*, 49–57. https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.12.002

Arai, T., & Maruyama, S. (2017). Formation of anorthosite on the Moon through magma ocean fractional crystallization. *Geoscience Frontiers*, *8*(2), 299–308. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.11.007

Arp, Z. A., Cremers, D. A., Harris, R. D., Oschwald, D. M., Parker, G. R., & Wayne, D. M. (2004). Feasibility of generating a useful laser-induced breakdown spectroscopy plasma on rocks at high pressure: preliminary study for a Venus mission. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *59*(7), 987–999. https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.05.004

Arvidson, R. E., Squyres, S. W., Anderson, R. C., Bell, J. F., Blaney, D., Brückner, J., … Yen, A. (2006). Overview of the Spirit Mars Exploration Rover Mission to Gusev Crater: Landing site to Backstay Rock in the Columbia Hills. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *111*(E2), E02S01. https://doi.org/10.1029/2005JE002499

Bandfield, J. L. (2000). A Global View of Martian Surface Compositions from MGS-TES. *Science*, *287*(5458), 1626–1630. https://doi.org/10.1126/science.287.5458.1626

Bandfield, J. L. (2002). Global mineral distributions on Mars. *Journal of Geophysical Research*, *107*(E6). https://doi.org/10.1029/2001JE001510

Bandfield, J. L. (2006). Extended surface exposures of granitoid compositions in Syrtis Major, Mars. *Geophysical Research Letters*, *33*(6). https://doi.org/10.1029/2005GL025559

Barakat, M. A. (2005). Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO2–solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, *291*(2), 345–352. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.047

Baratoux, D., Toplis, M. J., Monnereau, M., & Gasnault, O. (2011). Thermal history of Mars inferred from orbital geochemistry of volcanic provinces. *Nature*, *472*(7343), 338–341. https://doi.org/10.1038/nature09903

Baratoux, D., Samuel, H., Michaut, C., Toplis, M. J., Monnereau, M., Wieczorek, M., … Kurita, K. (2014). Petrological constraints on the density of the Martian crust. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(7), 1707–1727. https://doi.org/10.1002/2014JE004642

Beck, P., Fau, A., Meslin, P.-Y., Forni, O., Lasue, J., Lewin, E., … Schwartz, S. (2017). Searching for Carbon on Mars with MSL/ChemCam (Vol. 48, p. 1216). Presented at the Lunar and Planetary Science Conference. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2017LPI....48.1216B

Becker, R. H., & Pepin, R. O. (1984). The case for a martian origin of the shergottites: nitrogen and noble gases in EETA 79001. *Earth and Planetary Science Letters*, *69*(2), 225–242. https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90183-3

Berger, B. R., Ayuso, R. A., Wynn, J. C., R, R., & Seal, I. I. (2008). *Preliminary Model of Porphyry Copper Deposits* (No. 2008–1321). Geological Survey (U.S.). Retrieved from https://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr20081321

Berger, J. A., Schmidt, M. E., Izawa, M. R. M., Gellert, R., Ming, D. W., Rampe, E. B., … McAdam, A. C. (2016). Phosphate Stability in Diagenetic Fluids Constrains the Acidic Alteration Model for Lower Mt. Sharp Sedimentary Rocks in Gale Crater, Mars. Retrieved from http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20160003508

Berger, J. A., Schmidt, M. E., Gellert, R., Campbell, J. L., Boyd, N. I., Elliott, B. E., … Yen, A. (2015). Germanium Enrichments in Sedimentary Rocks in Gale Crater, Mars: Constraining the Timing of Alteration and Character of the Protolith. Retrieved from http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20150001960

Berger, J. A., Schmidt, M. E., Gellert, R., Boyd, N. I., Desouza, E. D., Flemming, R. L., … Yen, A. S. (2017). Zinc and Germanium in the Sedimentary Rocks of Gale Crater on Mars Indicate Hydrothermal Enrichment Followed by Diagenetic Fractionation. *Journal of Geophysical Research: Planets*. https://doi.org/10.1002/2017JE005290

Bibring, J.-P. (2005). Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science*, *307*(5715), 1576–1581. https://doi.org/10.1126/science.1108806

Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J. F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., … Neukum, G. (2006). Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science*, *312*(5772), 400–404. https://doi.org/10.1126/science.1122659

Bilgin, B., Atun, G., & Keçeli, G. (2001). Adsorption of Strontium on Illite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *250*(2), 323–328. https://doi.org/10.1023/A:1017960015760

Bish, D. L., Blake, D. F., Vaniman, D. T., Chipera, S. J., Morris, R. V., Ming, D. W., … Mier, M.-P. Z. (2013). X-ray Diffraction Results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of Rocknest at Gale Crater. *Science*, *341*(6153), 1238932–1238932. https://doi.org/10.1126/science.1238932

Blake, D. F., Morris, R. V., Kocurek, G., Morrison, S. M., Downs, R. T., Bish, D., … Zorzano Mier, M.-P. (2013). Curiosity at Gale Crater, Mars: Characterization and Analysis of the Rocknest Sand Shadow. *Science*, *341*(6153), 1239505–1239505. https://doi.org/10.1126/science.1239505

Boctor, N. Z., Meyer, H. O. A., & Kullerud, G. (1976). Lafayette meteorite: petrology and opaque mineralogy. *Earth and Planetary Science Letters*, *32*(1), 69–76. https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90186-2

Bogard, D. D., & Johnson, P. (1983). Martian Gases in an Antarctic Meteorite? *Science*, *221*(4611), 651–654. https://doi.org/10.1126/science.221.4611.651

Bowen, H. J. M., Ure, A. M., & Berrow, M. L. (1982). The elemental constituents of soils, 94–204. https://doi.org/10.1039/9781847555991-00094

Boynton, W. V., Taylor, G. J., Evans, L. G., Reedy, R. C., Starr, R., Janes, D. M., … Hamara, D. K. (2007). Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the low- and mid-latitude regions of Mars. *Journal of Geophysical Research*, *112*(E12). https://doi.org/10.1029/2007JE002887

Boynton, W. V., Feldman, W. C., Mitrofanov, I. G., Evans, L. G., Reedy, R. C., Squyres, S. W., … Ton'chev, A. K. (2004). The Mars Odyssey Gamma-Ray Spectrometer Instrument Suite. In C. T. Russell (Ed.), *2001 Mars Odyssey* (pp. 37–83). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-0-306-48600-5_2

Braga, J. W. B., Trevizan, L. C., Nunes, L. C., Rufini, I. A., Santos, D., & Krug, F. J. (2010). Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *65*(1), 66–74. https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.007

Breiter, K., Gardenová, N., Kanický, V., & Vaculovič, T. (2013). Gallium and germanium geochemistry during magmatic fractionation and post-magmatic alteration in different types of granitoids: a case study from the Bohemian Massif (Czech Republic). *Geologica Carpathica*, *64*(3). https://doi.org/10.2478/geoca-2013-0018

Brennetot, R., Lacour, J. L., Vors, E., Rivoallan, A., Vailhen, D., & Maurice, S. (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. *Applied Spectroscopy*, *57*(7), 744–752. https://doi.org/10.1366/000370203322102816

Bridges, J. C., Catling, D. C., Saxton, J. M., Swindle, T. D., Lyon, I. C., & Grady, M. M. (2001). Alteration Assemblages in Martian Meteorites: Implications for Near-Surface Processes. In R. Kallenbach, J. Geiss, & W. K. Hartmann (Eds.), *Chronology and Evolution of Mars* (Vol. 12, pp. 365–392). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-1035-0_13

Bridges, J. C., Bedford, C. C., Schwenzer, S. P., Frydenvang, J., Thompson, L., & Wiens, R. C. (2017). The igneous end member compositions preserved in Gale Crater sediments. Presented at the 48th Lunar and Planetary Science Conference, Houston. Retrieved from http://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2017/pdf/2504.pdf

Bulatov, V., Krasniker, R., & Schechter, I. (1998). Study of Matrix Effects in Laser Plasma Spectroscopy by Combined Multifiber Spatial and Temporal Resolutions. *Analytical Chemistry*, *70*(24), 5302–5311. https://doi.org/10.1021/ac9805910

Bunch, T. E., & Reid, A. M. (1975). THE NAKHLITES PART I: PETROGRAPHY AND MINERAL CHEMISTRY. *Meteoritics*, *10*(4), 303–315. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1975.tb01187.x

Burns, R. G. (1988). Gossans on Mars. Retrieved from http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19890023539

Burns, R. G., & Fisher, D. S. (1990). Evolution of sulfide mineralization on Mars. *Journal of Geophysical Research*, *95*(B9), 14169. https://doi.org/10.1029/JB095iB09p14169

Campbell, J. L. (2012). The instrumental blank of the Mars Science Laboratory alpha particle X-ray spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *288*, 102–110. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.07.032

Candela, P. A., & Holland, H. D. (1986). A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems; the origin of porphyry-type ore deposits. *Economic Geology*, *81*(1), 1–19. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.81.1.1

Carter, J., Loizeau, D., Mangold, N., Poulet, F., & Bibring, J.-P. (2015). Widespread surface weathering on early Mars: A case for a warmer and wetter climate. *Icarus*, *248*, 373–382. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.11.011

Carter, J., Poulet, F., Bibring, J.-P., & Murchie, S. (2010). Detection of Hydrated Silicates in Crustal Outcrops in the Northern Plains of Mars. *Science*, *328*(5986), 1682–1686. https://doi.org/10.1126/science.1189013

Carter, J., & Poulet, F. (2013). Ancient plutonic processes on Mars inferred from the detection of possible anorthositic terrains. *Nature Geoscience*, *6*(12), 1008–1012. https://doi.org/10.1038/ngeo1995

Celik, M. S., Can, I., & Eren, R. H. (1998). Removal of titanium impurities from feldspar ores by new flotation collectors. *Minerals Engineering*, *11*(12), 1201–1208. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00106-X

Chapman, M. (2002). Related Magma–Ice Interactions: Possible Origins of Chasmata, Chaos, and Surface Materials in Xanthe, Margaritifer, and Meridiani Terrae, Mars. *Icarus*, *155*(2), 324–339. https://doi.org/10.1006/icar.2001.6735

Chesworth, W. (1972). The Stability of Gibbsite and Boehmite at the Surface of the Earth. *Clays and Clay Minerals*, *20*(6), 369–374. https://doi.org/10.1346/CCMN.1972.0200604

Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Smith, M. D., Hamilton, V. E., & Clark, R. N. (2000). Identification of a basaltic component on the Martian surface from Thermal Emission Spectrometer data. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *105*(E4), 9609–9621. https://doi.org/10.1029/1999JE001127

Christensen, P. R., Bandfield, J. L., Hamilton, V. E., Ruff, S. W., Kieffer, H. H., Titus, T. N., … Greenfield, M. (2001). Mars Global Surveyor Thermal Emission Spectrometer experiment: Investigation description and surface science results. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *106*(E10), 23823–23871. https://doi.org/10.1029/2000JE001370

Christensen, P. R., McSween, H. Y., Bandfield, J. L., Ruff, S. W., Rogers, A. D., Hamilton, V. E., … Moersch, J. E. (2005). Evidence for magmatic evolution and diversity on Mars from infrared observations. *Nature*, *436*(7050), 504–509. https://doi.org/10.1038/nature03639

Christensen, P. R., Jakosky, B. M., Kieffer, H. H., Malin, M. C., Jr, H. Y. M., Nealson, K., … Ravine, M. (2004). The Thermal Emission Imaging System (Themis) for the Mars 2001 Odyssey Mission. In C. T. Russell (Ed.), *2001 Mars Odyssey* (pp. 85–130). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-0-306-48600-5_3

Christiansen, E. H. (1989). Lahars in the Elysium region of Mars. *Geology*, *17*(3), 203. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<0203:LITERO>2.3.CO;2

Clegg, S. M., Wiens, R. C., Anderson, R., Forni, O., Frydenvang, J., Lasue, J., … Maurice, S. (2017). Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *129*, 64–85. https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.12.003

Clegg, S. M., Sklute, E., Dyar, M. D., Barefield, J. E., & Wiens, R. C. (2009). Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *64*(1), 79–88. https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.045

Clement, S. C. (1968). Supergene copper concentration in altered plagioclase feldspar, Copper Canyon, Nevada. *Economic Geology*, *63*(4), 401–408. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.63.4.401

Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., Paolini, A., Fabbri, F., Ori, G. G., … Baliva, A. (2004). Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: An analysis on Martian rock analogues. *Planetary and Space Science*, *52*(1–3), 117–123. https://doi.org/10.1016/j.pss.2003.08.012

Cordell, B. M. (1985). A preliminary assessment of Martian natural resource potential (pp. 627–639). Presented at the The Case for Mars II. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/1985cmar.conf..627C

Corgne, A., Poitrasson, F., & Roskosz, M. (2008). No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 °C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation. *AGU Fall Meeting Abstracts*. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2008AGUFMMR32A..04C

Costard, F., Forget, F., & Lognonné, P. (2006). *La planète Mars: Histoire d'un autre monde*. Belin. Retrieved from https://www.belin-editeur.com/la-planete-mars

Cousin, A. (2012). *LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy) pour l'exploration martienne*. Toulouse 3. Retrieved from http://www.theses.fr/2012TOU30029

Cousin, A., Sautter, V., Payré, V., Forni, O., Mangold, N., Gasnault, O., … Rapin, W. (2017). Classification of igneous rocks analyzed by ChemCam at Gale crater, Mars. *Icarus*, *288*, 265–283. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.01.014

Cousin, A., Maurice, S., Berger, G., Forni, O., Gasnault, O., Wiens, R. C., & the ChemCam team. (2011). Depth Profiles Studies using ChemCam. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 42).

Cremers, D. A., & Radziemski, L. J. (2013). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Cremers/Handbook*. Oxford, UK: John Wiley & Sons Ltd. https://doi.org/10.1002/9781118567371

Cristoforetti, G., Tognoni, E., & Gizzi, L. A. (2013). Thermodynamic equilibrium states in laser-induced plasmas: From the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *90*, 1–22. https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.09.004

Cristoforetti, G., De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Legnaioli, S., Tognoni, E., Palleschi, V., & Omenetto, N. (2010). Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *65*(1), 86–95. https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.005

De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Gaudiuso, R., Santagata, A., Senesi, G. S., Rossi, M., … De Pascale, O. (2012). A Laser Induced Breakdown Spectroscopy application based on Local Thermodynamic Equilibrium assumption for the elemental analysis of alexandrite gemstone and copper-based alloys. *Chemical Physics*, *398*, 233–238. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.05.027

Debaille, V., Brandon, A. D., Yin, Q. Z., & Jacobsen, B. (2007). Coupled 142Nd–143Nd evidence for a protracted magma ocean in Mars. *Nature*, *450*(7169), 525–528. https://doi.org/10.1038/nature06317

Debaille, V., Brandon, A. D., O'Neill, C., Yin, Q.-Z., & Jacobsen, B. (2009). Early martian mantle overturn inferred from isotopic composition of nakhlite meteorites. *Nature Geoscience*, *2*(8), 548–552. https://doi.org/10.1038/ngeo579

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. Retrieved from http://geoscienceworld.org/content/an-introduction-to-the-rock-forming-minerals

Deit, L. L., Hauber, E., Fueten, F., Pondrelli, M., Rossi, A. P., & Jaumann, R. (2013). Sequence of infilling events in Gale Crater, Mars: Results from morphology, stratigraphy, and mineralogy:

SEDIMENTARY INFILLING IN GALE CRATER. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *118*(12), 2439–2473. https://doi.org/10.1002/2012JE004322

Della Puppa, L., Komárek, M., Bordas, F., Bollinger, J.-C., & Joussein, E. (2013). Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, *399*, 99–106. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.029

Demirkiran, N. (2015). Copper adsorption by natural manganese dioxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *25*(2), 647–653. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63648-2

Dill, H. G. (2010). The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, *100*(1–4), 1–420. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.10.011

Dolejs, D., & Baker, D. R. (2007). Liquidus Equilibria in the System K2O-Na2O-Al2O3-SiO2-F2O-1-H2O to 100 MPa: II. Differentiation Paths of Fluorosilicic Magmas in Hydrous Systems. *Journal of Petrology*, *48*(4), 807–828. https://doi.org/10.1093/petrology/egm002

Drummond, M. S., & Defant, M. J. (1990). A model for Trondhjemite-Tonalite-Dacite Genesis and crustal growth via slab melting: Archean to modern comparisons. *Journal of Geophysical Research*, *95*(B13), 21503. https://doi.org/10.1029/JB095iB13p21503

Effenberger, A. J., & Scott, J. R. (2010). Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra. *Sensors*, *10*(5), 4907–4925. https://doi.org/10.3390/s100504907

Ehlmann, B. L., Mustard, J. F., Murchie, S. L., Bibring, J.-P., Meunier, A., Fraeman, A. A., & Langevin, Y. (2011). Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. *Nature*, *479*(7371), 53–60. https://doi.org/10.1038/nature10582

El Maarry, M. R., Gasnault, O., Toplis, M. J., Baratoux, D., Dohm, J. M., Newsom, H. E., … Karunatillake, S. (2009). Gamma-ray constraints on the chemical composition of the martian surface in the Tharsis region: A signature of partial melting of the mantle? *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *185*(1–2), 116–122. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.11.027

Eppler, A. S., Cremers, D. A., Hickmott, D. D., Ferris, M. J., & Koskelo, A. C. (1996). Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, *50*(9), 1175–1181.

Fabre, C., Maurice, S., Cousin, A., Wiens, R. C., Forni, O., Sautter, V., & Guillaume, D. (2011). Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *66*(3–4), 280–289. https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.03.012

Fabre, C., Cousin, A., Wiens, R. C., Ollila, A., Gasnault, O., Maurice, S., … Melikechi, N. (2014). In situ calibration using univariate analyses based on the onboard ChemCam targets: first prediction of Martian rock and soil compositions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *99*, 34–51. https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.03.014

Farley, K. A., Malespin, C., Mahaffy, P., Grotzinger, J. P., Vasconcelos, P. M., Milliken, R. E., … Moores, J. E. (2014). In Situ Radiometric and Exposure Age Dating of the Martian Surface. *Science*, *343*(6169), 1247166–1247166. https://doi.org/10.1126/science.1247166

Farrow, C. E. G., & Watkinson, D. H. (1992). Alteration and the role of fluids in Ni, Cu and platinum-group element deposition, Sudbury Igneous Complex contact, Onaping-Levack area, Ontario. *Mineralogy and Petrology*, *46*(1), 67–83. https://doi.org/10.1007/BF01160703

Feldman, W. C. (2004). Global distribution of near-surface hydrogen on Mars. *Journal of Geophysical Research*, *109*(E9). https://doi.org/10.1029/2003JE002160

Filiberto, J. (2017). Geochemistry of Martian basalts with constraints on magma genesis. *Chemical Geology*, *466*, 1–14. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.009

Flahaut, J., Quantin, C., Clenet, H., Allemand, P., Mustard, J. F., & Thomas, P. (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. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.12.027

Foley, C. N., Economou, T., & Clayton, R. N. (2003). Final chemical results from the Mars Pathfinder alpha proton X-ray spectrometer: ALPHA PROTON X-RAY SPECTROMETER RESULTS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *108*(E12). https://doi.org/10.1029/2002JE002019

Forni, O., Gaft, M., Toplis, M. J., Clegg, S. M., Maurice, S., Wiens, R. C., … Dyar, M. D. (2015). First detection of fluorine on Mars: Implications for Gale Crater's geochemistry: First detection of fluorine on Mars. *Geophysical Research Letters*, *42*(4), 1020–1028. https://doi.org/10.1002/2014GL062742

Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Wiens, R. C., Cousin, A., Clegg, S. M., … Lasue, J. (2013). Independent component analysis classification of laser induced breakdown spectroscopy spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *86*, 31–41. https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.003

Forni, O., Meslin, P.-Y., L'Haridon, J., Rapin, W., Nachon, M., Newsom, H., … Wiens, R. C. (2017). Detection of Fluorine-Rich Phases, Phosphates, and Halite in the Stimson-Murray Units, Gale Crater, Mars. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 48). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2017LPI....48.1838F

Fox, V. K., Arvidson, R. E., Jolliff, B. L., Carpenter, P. K., Catalano, J. G., Hinkle, M. A. G., & Morris, R. V. (2015). Characterization of Synthetic and Natural Manganese Oxides as Martian Analogues (Vol. 46, p. 2132). Presented at the Lunar and Planetary Science Conference. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2015LPI....46.2132F

Franchini, M., Impiccini, A., Meinert, L., Grathoff, G., & Schalamuk, I. B. A. (2007). Clay Mineralogy and Zonation in the Campana Mahuida Porphyry Cu Deposit, Neuquén, Argentina: Implications for Porphyry Cu Exploration. *Economic Geology*, *102*(1), 27–54. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.1.27

Freyer, D., & Voigt, W. (2003). Crystallization and Phase Stability of CaSO 4 and CaSO 4 - Based Salts. *Monatshefte F❖r Chemie / Chemical Monthly*, *134*(5), 693–719. https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3

Fuller, C. C., & Bargar, J. R. (2014, February 4). Processes of Zinc Attenuation by Biogenic Manganese Oxides Forming in the Hyporheic Zone of Pinal Creek, Arizona [research-article]. https://doi.org/10.1021/es402576f

Gardner, L. R. (1972). Conditions for direct formation of gibbsite from K-feldspar - Further discussion. *American Mineralogist*, *57*, 294–300.

Gasda, P. J., Haldeman, E. B., Wiens, R. C., Rapin, W., T. Bristow, Frydenvang, J., … McInroy, R. (2017). The Distribution of Boron in Veins in Gale Crater with Implications for Mars Aqueous Processes and Astrobiology. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 48). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2017LPI....48.1539G

Gellert, R., Boyd, N., Campbell, J. L., VanBommel, S., Thompson, L. M., Schmidt, M. E., … Fisk, M. R. (2014). Apxs Chemical Composition of the Kimberley Sandstone in Gale Crater. *AGU Fall Meeting Abstracts*. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2014AGUFM.P34A..05G

Gellert, R., Clark, B. C., & MSL and MER Science Teams. (2015). In Situ Compositional Measurements of Rocks and Soils with the Alpha Particle X-ray Spectrometer on NASA's Mars Rovers. *Elements*, *11*(1), 39–44. https://doi.org/10.2113/gselements.11.1.39

Gendrin, A. (2005). Sulfates in Martian Layered Terrains: The OMEGA/Mars Express View. *Science*, *307*(5715), 1587–1591. https://doi.org/10.1126/science.1109087

Glotch, T. D., Bandfield, J. L., Tornabene, L. L., Jensen, H. B., & Seelos, F. P. (2010). Distribution and formation of chlorides and phyllosilicates in Terra Sirenum, Mars: CHLORIDES AND PHYLLOSILICATES ON MARS. *Geophysical Research Letters*, *37*(16), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2010GL044557

Goetz, W., Payré, V., Wiens, R. C., Gasnault, O., Gellert, R., Newsom, H., … Team, M. S. (2017). Detection of Copper by the ChemCam Instrument Along the Traverse of the Curiosity Rover, Gale Crater, Mars. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 48). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2017LPI....48.2894G

Goldschmidt, V. M. (1958). *Geochemistry* (Clarenton Press). Muir, Alex.

Grotzinger, J. P., Sumner, D. Y., Kah, L. C., Stack, K., Gupta, S., Edgar, L., … Moores, J. E. (2014). A Habitable Fluvio-Lacustrine Environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science*, *343*(6169), 1242777–1242777. https://doi.org/10.1126/science.1242777

Grotzinger, J. P., Crisp, J., Vasavada, A. R., Anderson, R. C., Baker, C. J., Barry, R., … Wiens, R. C. (2012). Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation. *Space Science Reviews*, *170*(1–4), 5–56. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9892-2

Grotzinger, J. P., Gupta, S., Malin, M. C., Rubin, D. M., Schieber, J., Siebach, K., … Wilson, S. A. (2015). Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, Gale crater, Mars. *Science*, *350*(6257), aac7575-aac7575. https://doi.org/10.1126/science.aac7575

Haest, M., Muchez, P., Dewaele, S., Boyce, A. J., von Quadt, A., & Schneider, J. (2009). Petrographic, fluid inclusion and isotopic study of the Dikulushi Cu?Ag deposit, Katanga (D.R.C.): implications for exploration. *Mineralium Deposita*, *44*(5), 505–522. https://doi.org/10.1007/s00126-009-0230-x

Hahn, B. C., & McLennan, S. M. (2007). Evolution and Geochemistry of the Martian Crust: Integrating Mission Datasets. In *Seventh International Conference on Mars* (Vol. 1353, p. 3179). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2007LPICo1353.3179H

Hahn, D. W., & Omenetto, N. (2012). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied spectroscopy*, *66*(4), 347-419. https://doi.org/10.1366/11-06574

Hamilton, V. E., McSween, H. Y., & Hapke, B. (2005). Mineralogy of Martian atmospheric dust inferred from thermal infrared spectra of aerosols. *Journal of Geophysical Research*, *110*(E12). https://doi.org/10.1029/2005JE002501

Hardgrove, C., Johnson, J., Rice, M., Bell, J., Kinch, K., Wellington, D., … Godber, A. (2015). Detecting High Manganese Phases in Curiosity Mastcam Multispectral Images and Chemcam Passive Visible to Near Infrared Spectra (Vol. 46, p. 2748). Presented at the Lunar and Planetary Science Conference. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2015LPI....46.2748H

Harrison, T. M. (2009). The Hadean Crust: Evidence from >4 Ga Zircons. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *37*(1), 479–505. https://doi.org/10.1146/annurev.earth.031208.100151

Hartmann, W. K. (2005). Martian cratering 8: Isochron refinement and the chronology of Mars. *Icarus*, *174*(2), 294–320. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2004.11.023

Henley, R. W., & Berger, B. R. (2012). Pyrite–sulfosalt reactions and semimetal fractionation in the Chinkuashih, Taiwan, copper–gold deposit: a 1 Ma paleo-fumarole. *Geofluids*, *12*(3), 245–260. https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2012.00367.x

Henley, R. W., King, P. L., Wykes, J. L., Renggli, C. J., Brink, F. J., Clark, D. A., & Troitzsch, U. (2015). Porphyry copper deposit formation by sub-volcanic sulphur dioxide flux and?chemisorption. *Nature Geoscience*, *8*(3), 210–215. https://doi.org/10.1038/ngeo2367

Herd, C. D. K. (2003). The oxygen fugacity of olivine-phyric martian basalts and the components within the mantle and crust of Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, *38*(12), 1793–1805. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2003.tb00015.x

Hewins, R. H., Zanda, B., Humayun, M., Nemchin, A., Lorand, J.-P., Pont, S., … Whitehouse, M. J. (2017). Regolith breccia Northwest Africa 7533: Mineralogy and petrology with implications for early Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, *52*(1), 89–124. https://doi.org/10.1111/maps.12740

Humayun, M., Nemchin, A., Zanda, B., Hewins, R. H., Grange, M., Kennedy, A., … Deldicque, D. (2013). Origin and age of the earliest Martian crust from meteorite NWA 7533. *Nature*, *503*(7477), 513–516. https://doi.org/10.1038/nature12764

Humayun, M., Yang, S., Righter, K., Zanda, B., & Hewins, R. H. (2016). The Germanium Dichotomy in Martian Meteorites. Retrieved from http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20160003883

Hurowitz, J. A., & McLennan, S. M. (2007). A ~3.5 Ga record of water-limited, acidic weathering conditions on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *260*(3–4), 432–443. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.043

Hurowitz, J. A., McLennan, S. M., Tosca, N. J., Arvidson, R. E., Michalski, J. R., Ming, D. W., … Squyres, S. W. (2006). In situ and experimental evidence for acidic weathering of rocks and soils on Mars: EVIDENCE FOR ACIDIC WEATHERING ON MARS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *111*(E2), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2005JE002515

Hurowitz, J. A., Grotzinger, J. P., Fischer, W. W., McLennan, S. M., Milliken, R. E., Stein, N., … Wiens, R. C. (2017). Redox stratification of an ancient lake in Gale crater, Mars. *Science*, *356*(6341), eaah6849. https://doi.org/10.1126/science.aah6849

Iida, Y. (1990). Effects of atmosphere on laser vaporization and excitation processes of solid samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *45*(12), 1353–1367. https://doi.org/10.1016/0584-8547(90)80188-O

Irving, A. J., Kuehner, S. M., Tanaka, R., Herd, C. D. K., Chen, G., & Lapen, T. J. (2012). The tissint depleted permafic olivine-phyric shergottite: petrologic, elemental and isotopic characterization of a recent martian fall in Morocco. Presented at the 43rd Lunar and Planetary Science Conference.

Johnson, M. C., Rutherford, M. J., & Hess, P. C. (1991). Chassigny petrogenesis: Melt compositions, intensive parameters and water contents of Martian (?) magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *55*(1), 349–366. https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90423-3

Kabata-Pendias, A. (2010). Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. CRC Press.

Kah, L. C., Kronyak, R., Van Beek, J., Nachon, M., Mangold, N., Thompson, L., … Oehler, D. (2015). Diagenetic Crystal Clusters and Dendrites, Lower Mount Sharp, Gale Crater. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 46, p. 1901). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2015LPI....46.1901K

Karunatillake, S., Wray, J. J., Gasnault, O., McLennan, S. M., Rogers, A. D., Squyres, S. W., … Olsen, N. (2014). Sulfates hydrating bulk soil in the Martian low and middle latitudes. *Geophysical Research Letters*, *41*(22), 7987–7996. https://doi.org/10.1002/2014GL061136

Keller, J. M., Boynton, W. V., Karunatillake, S., Baker, V. R., Dohm, J. M., Evans, L. G., … Williams, R. M. S. (2006). Equatorial and midlatitude distribution of chlorine measured by Mars Odyssey GRS. *Journal of Geophysical Research*, *112*(E3). https://doi.org/10.1029/2006JE002679

Kerber, L., & Head, J. W. (2010). The age of the Medusae Fossae Formation: Evidence of Hesperian emplacement from crater morphology, stratigraphy, and ancient lava contacts. *Icarus*, *206*(2), 669–684. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.10.001

King, P. L., & McLennan, S. M. (2010). Sulfur on Mars. *Elements*, *6*(2), 107–112. https://doi.org/10.2113/gselements.6.2.107

Klingelhofer, G. (2004). Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer Spectrometer. *Science*, *306*(5702), 1740–1745. https://doi.org/10.1126/science.1104653

Knight, A. K., Scherbarth, N. L., Cremers, D. A., & Ferris, M. J. (2000). Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration. *Applied Spectroscopy*, *54*(3), 331–340. https://doi.org/10.1366/0003702001949591

Korteniemi, J., Kostama, V.-P., Törmänen, T., Aittola, M., Öhman, T., Lahtela, H., … Neukum, G. (2005). Complex geology of two large impact craters in Tyrrhena Terra, Mars: Detailed analysis using MEX HRSC camera data. *Journal of Geophysical Research*, *110*(E12). https://doi.org/10.1029/2005JE002427

Krasniker, R., Bulatov, V., & Schechter, I. (2001). Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *56*(6), 609–618. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00194-X

Langlais, B., & Purucker, M. (2007). A polar magnetic paleopole associated with Apollinaris Patera, Mars. *Planetary and Space Science*, *55*(3), 270–279. https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.03.008

Lanza, N. L., Fischer, W. W., Wiens, R. C., Grotzinger, J., Ollila, A. M., Cousin, A., … Sautter, V. (2014). High manganese concentrations in rocks at Gale crater, Mars. *Geophysical Research Letters*, *41*(16), 5755–5763. https://doi.org/10.1002/2014GL060329

Lanza, N. L., Wiens, R. C., Arvidson, R. E., Clark, B. C., Fischer, W. W., Gellert, R., … Zorzano, M.-P. (2016). Oxidation of manganese in an ancient aquifer, Kimberley formation, Gale crater, Mars: Manganese Fracture Fills in Gale Crater. *Geophysical Research Letters*, *43*(14), 7398–7407. https://doi.org/10.1002/2016GL069109

Lapen, T. J., Righter, M., Brandon, A. D., Debaille, V., Beard, B. L., Shafer, J. T., & Peslier, A. H. (2010). A Younger Age for ALH84001 and Its Geochemical Link to Shergottite Sources in Mars. *Science*, *328*(5976), 347–351. https://doi.org/10.1126/science.1185395

Lasue, J., Wiens, R. C., Clegg, S. M., Vaniman, D. T., Joy, K. H., Humphries, S., … Bender, S. (2012). Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration: REMOTE LIBS FOR LUNAR EXPLORATION. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *117*(E1), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2011JE003898

Lasue, J., Clegg, S. M., Forni, O., Cousin, A., Wiens, R. C., Lanza, N., … Sumner, D. Y. (2016). Observation of > 5 wt % zinc at the Kimberley outcrop, Gale crater, Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *121*(3), 2015JE004946. https://doi.org/10.1002/2015JE004946

Lazic, V., Barbini, R., Colao, F., Fantoni, R., & Palucci, A. (2001). Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *56*(6), 807–820. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00211-7

Le Deit, L., Mangold, N., Forni, O., Cousin, A., Lasue, J., Schröder, S., … Treiman, A. H. (2016a). The potassic sedimentary rocks in Gale Crater, Mars, as seen by ChemCam on board Curiosity. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *121*(5), 2015JE004987. https://doi.org/10.1002/2015JE004987

Le Deit, L., Mangold, N., Forni, O., Cousin, A., Lasue, J., Schröder, S., … Treiman, A. H. (2016b). The potassic sedimentary rocks in Gale Crater, Mars, as seen by ChemCam on board Curiosity. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *121*(5), 2015JE004987. https://doi.org/10.1002/2015JE004987

Le Mouélic, S., Gasnault, O., Herkenhoff, K. E., Bridges, N. T., Langevin, Y., Mangold, N., … Saccoccio, M. (2015a). The ChemCam Remote Micro-Imager at Gale crater: Review of the

first year of operations on Mars. *Icarus*, *249*, 93–107. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.05.030

Le Mouélic, S., Gasnault, O., Herkenhoff, K. E., Bridges, N. T., Langevin, Y., Mangold, N., … Saccoccio, M. (2015b). The ChemCam Remote Micro-Imager at Gale crater: Review of the first year of operations on Mars. *Icarus*, *249*, 93–107. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.05.030

Lee, C.-T. A., Luffi, P., Chin, E. J., Bouchet, R., Dasgupta, R., Morton, D. M., … Jin, D. (2012). Copper Systematics in Arc Magmas and Implications for Crust-Mantle Differentiation. *Science*, *336*(6077), 64–68. https://doi.org/10.1126/science.1217313

Lee, R. E. H., & Schmidt, M. (2013). Linking APXS Compositions to MAHLI Images Collected by the Curiosity Rover in Gale Crater. Retrieved from http://astromaterials.ca/

Lee, Y.-I., Song, K., Cha, H.-K., Lee, J.-M., Park, M.-C., Lee, G.-H., & Sneddon, J. (1997). Influence of Atmosphere and Irradiation Wavelength on Copper Plasma Emission Induced by Excimer and Q-switched Nd:YAG Laser Ablation. *Applied Spectroscopy*, *51*(7), 959–964. https://doi.org/10.1366/0003702971941610

Lenardic, A., Nimmo, F., & Moresi, L. (2004). Growth of the hemispheric dichotomy and the cessation of plate tectonics on Mars: HEMISPHERIC DICHOTOMY VERSUS PLATE TECTONICS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *109*(E2), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2003JE002172

Liemohn, M. W., Dupre, A., Bougher, S. W., Trantham, M., Mitchell, D. L., & Smith, M. D. (2012). Time-history influence of global dust storms on the upper atmosphere at Mars: MARS PHOTOELECTRONS AND DUST STORMS. *Geophysical Research Letters*, *39*(11), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2012GL051994

Lorand, J.-P., Hewins, R. H., Remusat, L., Zanda, B., Pont, S., Leroux, H., … Göpel, C. (2015). Nickeliferous pyrite tracks pervasive hydrothermal alteration in Martian regolith breccia: A study in NWA 7533. *Meteoritics & Planetary Science*, *50*(12), 2099–2120. https://doi.org/10.1111/maps.12565

Lottermoser, B. G., Ashley, P. M., & Lawie, D. C. (1999). Environmental geochemistry of the Gulf Creek copper mine area, north-eastern New South Wales, Australia. *Environmental Geology*, *39*(1), 61–74. https://doi.org/10.1007/s002540050437

Lowell, J. D., & Guilbert, J. M. (1970). Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Economic Geology*, *65*(4), 373–408. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.65.4.373

Lyubetskaya, T., & Korenaga, J. (2007). Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: 1. Method and results. *Journal of Geophysical Research*, *112*(B3). https://doi.org/10.1029/2005JB004223

M. Michel, A., Farr, N., & Chave, A. (2006). Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a new in situ chemical sensing technique for the deep ocean (pp. 1–5). IEEE. https://doi.org/10.1109/OCEANS.2006.307134

Malin, M. C. (2000). Sedimentary Rocks of Early Mars. *Science*, *290*(5498), 1927–1937. https://doi.org/10.1126/science.290.5498.1927

Manceau, A., Lanson, M., & Geoffroy, N. (2007). Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(1), 95–128. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.036

Mangold, N., Schmidt, M. E., Fisk, M. R., Forni, O., McLennan, S. M., Ming, D. W., … Wiens, R. C. (2017). Classification scheme for sedimentary and igneous rocks in Gale crater, Mars. *Icarus*, *284*, 1–17. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.11.005

Mangold, N., Forni, O., Dromart, G., Stack, K., Wiens, R. C., Gasnault, O., … Williams, R. (2015). Chemical variations in Yellowknife Bay formation sedimentary rocks analyzed by ChemCam on board the Curiosity rover on Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *120*(3), 452–482. https://doi.org/10.1002/2014JE004681

Mangold, N., Thompson, L. M., Forni, O., Williams, A. J., Fabre, C., Le Deit, L., … Yingst, A. (2016). Composition of conglomerates analyzed by the Curiosity rover: Implications for Gale Crater crust and sediment sources: CONGLOMERATES COMPOSITION AT GALE CRATER. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *121*(3), 353–387. https://doi.org/10.1002/2015JE004977

Mao, X. L., Ciocan, A. C., & Russo, R. E. (1998). Preferential Vaporization during Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, *52*(7), 913–918.

Mao, X. L., Chan, W. T., Shannon, M. A., & Russo, R. E. (1993). Plasma shielding during picosecond laser sampling of solid materials by ablation in He versus Ar atmosphere. *Journal of Applied Physics*, *74*(8), 4915–4922. https://doi.org/10.1063/1.354325

Margetic, V., Niemax, K., & Hergenr?der, R. (2001). A study of non-linear calibration graphs for brass with femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *56*(6), 1003–1010. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00189-6

Martin, M. Z., Allman, S., Brice, D. J., Martin, R. C., & Andre, N. O. (2012). Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *74–75*, 177–183. https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.049

Masursky, H. (1973). An overview of geological results from Mariner 9. *Journal of Geophysical Research*, *78*(20), 4009–4030. https://doi.org/10.1029/JB078i020p04009

Maurice, S., Wiens, R. C., Saccoccio, M., Barraclough, B., Gasnault, O., Forni, O., … Vaniman, D. (2012). The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description. *Space Science Reviews*, *170*(1–4), 95–166. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9912-2

Maurice, S., Clegg, S. M., Wiens, R. C., Gasnault, O., Rapin, W., Forni, O., … Vasavada, A. R. (2016). ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *31*(4), 863–889. https://doi.org/10.1039/C5JA00417A

McCollom, T. M., & Hynek, B. M. (2005). A volcanic environment for bedrock diagenesis at Meridiani Planum on Mars. *Nature*, *438*(7071), 1129–1131. https://doi.org/10.1038/nature04390

McCubbin, F. M., Tosca, N. J., Smirnov, A., Nekvasil, H., Steele, A., Fries, M., & Lindsley, D. H. (2009). Hydrothermal jarosite and hematite in a pyroxene-hosted melt inclusion in martian meteorite Miller Range (MIL) 03346: Implications for magmatic-hydrothermal fluids on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(16), 4907–4917. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.031

McDonough, W. ., Sun, S.-S., Ringwood, A. ., Jagoutz, E., & Hofmann, A. . (1992). Potassium, rubidium, and cesium in the Earth and Moon and the evolution of the mantle of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*(3), 1001–1012. https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90043-I

McDonough, W. F., & Sun, S. -s. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, *120*(3–4), 223–253. https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4

McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust: TRACE ELEMENT COMPOSITION AND UPPER

CONTINENTAL CRUST. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *2*(4), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2000GC000109

McLennan, S. M., & Grotzinger, J. P. (2008). The sedimentary rock cycle of Mars. *The Martian Surface - Composition, Mineralogy, and Physical Properties*, 541.

McLennan, S. M., Anderson, R. B., Bell, J. F., Bridges, J. C., Calef, F., Campbell, J. L., … Moores, J. E. (2014). Elemental Geochemistry of Sedimentary Rocks at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science*, *343*(6169), 1244734–1244734. https://doi.org/10.1126/science.1244734

McSween, H. Y. (1985). SNC meteorites: Clues to Martian petrologic evolution? *Reviews of Geophysics*, *23*(4), 391. https://doi.org/10.1029/RG023i004p00391

McSween, H. Y. (1994). What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics*, *29*(6), 757–779. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1994.tb01092.x

McSween, H. Y. (2015). Petrology on Mars. *American Mineralogist*, *100*(11–12), 2380–2395. https://doi.org/10.2138/am-2015-5257

McSween, H. Y., Ruff, S. W., Morris, R. V., Bell, J. F., Herkenhoff, K., Gellert, R., … Schmidt, M. (2006). Alkaline volcanic rocks from the Columbia Hills, Gusev crater, Mars. *Journal of Geophysical Research*, *111*(E9). https://doi.org/10.1029/2006JE002698

McSween, H. Y., Murchie, S. L., Crisp, J. A., Bridges, N. T., Anderson, R. C., Bell, J. F., … Wänke, H. (1999). Chemical, multispectral, and textural constraints on the composition and origin of rocks at the Mars Pathfinder landing site. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *104*(E4), 8679–8715. https://doi.org/10.1029/98JE02551

McSween, H. Y., Grove, T. L., & Wyatt, M. B. (2003). Constraints on the composition and petrogenesis of the Martian crust: MARTIAN CRUST COMPOSITION AND PETROGENESIS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *108*(E12). https://doi.org/10.1029/2003JE002175

McSween, H. Y., Taylor, G. J., & Wyatt, M. B. (2009). Elemental Composition of the Martian Crust. *Science*, *324*(5928), 736–739. https://doi.org/10.1126/science.1165871

McSween, H. Y., Wyatt, M. B., Gellert, R., Bell, J. F., Morris, R. V., Herkenhoff, K. E., … Zipfel, J. (2006). Characterization and petrologic interpretation of olivine-rich basalts at Gusev Crater, Mars: OLIVINE-RICH BASALTS AT GUSEV CRATER, MARS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *111*(E2), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2005JE002477

Melikechi, N., Mezzacappa, A., Cousin, A., Lanza, N. L., Lasue, J., Clegg, S. M., … Fabre, C. (2014). Correcting for variable laser-target distances of laser-induced breakdown spectroscopy measurements with ChemCam using emission lines of Martian dust spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *96*, 51–60. https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.004

Meslin, P.-Y., Gasnault, O., Forni, O., Schroder, S., Cousin, A., Berger, G., … Berger, J. (2013). Soil Diversity and Hydration as Observed by ChemCam at Gale Crater, Mars. *Science*, *341*(6153), 1238670–1238670. https://doi.org/10.1126/science.1238670

Meslin, P.-Y., Cicutto, L., Forni, O., Drouet, C., Rapin, W., Nachon, M., & Cousin, A. (2016). CALIBRATION OF THE FLUORINE, CHLORINEAND HYDROGEN CONTENT OF APATITES WITH THE CHEMCAM LIBS INSTRUMENT. Retrieved May 1, 2017, from https://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2016/pdf/1703.pdf

Mezzacappa, A., Melikechi, N., Cousin, A., Wiens, R. C., Lasue, J., Clegg, S. M., … Fabre, C. (2016). Application of distance correction to ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *120*, 19–29. https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.03.009

Milliken, R. E., Grotzinger, J. P., & Thomson, B. J. (2010). Paleoclimate of Mars as captured by the stratigraphic record in Gale Crater: STRATIGRAPHY OF GALE CRATER. *Geophysical Research Letters*, *37*(4). https://doi.org/10.1029/2009GL041870

Ming, D. W., Gellert, R., Morris, R. V., Arvidson, R. E., Brückner, J., Clark, B. C., … Zipfel, J. (2008). Geochemical properties of rocks and soils in Gusev Crater, Mars: Results of the Alpha Particle X-Ray Spectrometer from Cumberland Ridge to Home Plate. *Journal of Geophysical Research*, *113*(E12). https://doi.org/10.1029/2008JE003195

Miziolek, A. W., Palleschi, V., & Schechter, I. (Eds.). (2006a). From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)* (pp. 122–170). Cambridge: Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511541261.004

Miziolek, A. W., Palleschi, V., & Schechter, I. (Eds.). (2006b). History and fundamentals of LIBS. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)* (pp. 1–39). Cambridge: Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511541261.002

Miziolek, A. W., Palleschi, V., & Schechter, I. (2006c). *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press.

Mohamed, W. T. Y. (2008). Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera. *Optics & Laser Technology*, *40*(1), 30–38. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2007.04.004

Morris, R. V., Vaniman, D. T., Blake, D. F., Gellert, R., Chipera, S. J., Rampe, E. B., … Schwenzer, S. P. (2016). Silicic volcanism on Mars evidenced by tridymite in high-SiO2 sedimentary rock at Gale crater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *113*(26), 7071–7076. https://doi.org/10.1073/pnas.1607098113

Morris, R. V., Klingelhöfer, G., Schröder, C., Fleischer, I., Ming, D. W., Yen, A. S., … Squyres, S. W. (2008). Iron mineralogy and aqueous alteration from Husband Hill through Home Plate at Gusev Crater, Mars: Results from the Mössbauer instrument on the Spirit Mars Exploration Rover. *Journal of Geophysical Research*, *113*(E12). https://doi.org/10.1029/2008JE003201

Morris, R. V., Ruff, S. W., Gellert, R., Ming, D. W., Arvidson, R. E., Clark, B. C., … Squyres, S. W. (2010). Identification of Carbonate-Rich Outcrops on Mars by the Spirit Rover. *Science*, *329*(5990), 421–424. https://doi.org/10.1126/science.1189667

Murakami, H., Kimata, M., & Shimoda, S. (1991). Native copper included by anorthite from the island of Miyakejima: implications for arc magmatism. *JOURNAL OF MINERALOGY, PETROLOGY AND ECONOMIC GEOLOGY*, *86*(8), 364–374. https://doi.org/10.2465/ganko.86.364

Murchie, S., Arvidson, R., Bedini, P., Beisser, K., Bibring, J.-P., Bishop, J., … Wolff, M. (2007). Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) on Mars Reconnaissance Orbiter (MRO). *Journal of Geophysical Research: Planets*, *112*(E5). https://doi.org/10.1029/2006JE002682

Murray, J. W. (1975). The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *39*(4), 505–519. https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90103-9

Nachon, M. (2016, January 10). Minéralogie de la surface de Mars par l'analyse des données élémentaires de ChemCam sur Curiosity couplée à des simulations en laboratoire. Retrieved June 26, 2017, from http://www.theses.fr/s109090

Nachon, M., Mangold, N., Forni, O., Kah, L. C., Cousin, A., Wiens, R. C., … Sumner, D. (2017a). Chemistry of diagenetic features analyzed by ChemCam at Pahrump Hills, Gale crater, Mars. *Icarus*, *281*, 121–136. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.08.026

Nachon, M., Clegg, S. M., Mangold, N., Schröder, S., Kah, L. C., Dromart, G., … Wellington, D. (2014). Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/Curiosity at Gale crater, Mars: CALCIUM SULFATE VEINS AT GALE CRATER. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(9), 1991–2016. https://doi.org/10.1002/2013JE004588

Nash, W. P., & Crecraft, H. R. (1985). Partition coefficients for trace elements in silicic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*(11), 2309–2322. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90231-5

Nemchin, A., Pidgeon, R., & Whitehouse, M. (2006). Re-evaluation of the origin and evolution of >4.2 Ga zircons from the Jack Hills metasedimentary rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, *244*(1–2), 218–233. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.01.054

Newsom, H. E., Hagerty, J. J., & Goff, F. (1999). Mixed hydrothermal fluids and the origin of the Martian soil. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *104*(E4), 8717–8728. https://doi.org/10.1029/1998JE900043

Norman, M. D. (1999). The composition and thickness of the crust of Mars estimated from rare earth elements and neodymium-isotopic compositions of Martian meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, *34*(3), 439–449. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1999.tb01352.x

Nyquist, L. E., Shih, C.-Y., McCubbin, F. M., Santos, A. R., Shearer, C. K., Peng, Z. X., … Agee, C. B. (2016). Rb-Sr and Sm-Nd isotopic and REE studies of igneous components in the bulk matrix domain of Martian breccia Northwest Africa 7034. *Meteoritics & Planetary Science*, *51*(3), 483–498. https://doi.org/10.1111/maps.12606

Nyquist, L. E., Bogard, D. D., Shih, C.-Y., Greshake, A., Stöffler, D., & Eugster, O. (2001). Ages and Geologic Histories of Martian Meteorites. In *Chronology and Evolution of Mars* (pp. 105–164). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-1035-0_5

Ody, A., Poulet, F., Bibring, J.-P., Loizeau, D., Carter, J., Gondet, B., & Langevin, Y. (2013). Global investigation of olivine on Mars: Insights into crust and mantle compositions: GLOBAL INVESTIGATION OF OLIVINE ON MARS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *118*(2), 234–262. https://doi.org/10.1029/2012JE004149

Ollila, A. M., Payre, V., Cousin, A., Wiens, R. C., Bodine, M., Clegg, S. M., … Forni, O. (2017). Identification of Chromium in Rocks and Soils Using ChemCam's Laser Induced Breakdown Spectroscopy Instrument (Vol. 48, p. 2347). Presented at the Lunar and Planetary Science Conference. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2017LPI....48.2347O

Ollila, A. M., Blank, J. G., Wiens, R. C., Lasue, J., Newsom, H. E., Clegg, S. M., … Maurice, S. (2011). Preliminary Results on the Capabilities of the ChemCam Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Instrument to Detect Carbon on Mars. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 42, p. 2395). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2011LPI....42.2395O

Ollila, A. M., Newsom, H. E., Clark, B., Wiens, R. C., Cousin, A., Blank, J. G., … The MSL Science Team. (2014). Trace element geochemistry (Li, Ba, Sr, and Rb) using *Curiosity* 's ChemCam: Early results for Gale crater from Bradbury Landing Site to Rocknest: TRACE ELEMENT RESULTS FOR GALE CRATER. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(1), 255–285. https://doi.org/10.1002/2013JE004517

Osinski, G. R., Spray, J. G., & Lee, P. (2001). Impact-induced hydrothermal activity within the Haughton impact structure, arctic Canada: Generation of a transient, warm, wet oasis. *Meteoritics & Planetary Science*, *36*(5), 731–745. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2001.tb01910.x

Osterloo, M. M., Hamilton, V. E., Bandfield, J. L., Glotch, T. D., Baldridge, A. M., Christensen, P. R., … Anderson, F. S. (2008). Chloride-Bearing Materials in the Southern Highlands of Mars. *Science*, *319*(5870), 1651–1654. https://doi.org/10.1126/science.1150690

Palme, H., & Jones, A. (2003). Solar System Abundances of the Elements. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 41–61). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/01060-4

Palucis, M. C., Dietrich, W. E., Hayes, A. G., Williams, R. M. E., Gupta, S., Mangold, N., … Sumner, D. Y. (2014). The origin and evolution of the Peace Vallis fan system that drains to the

Curiosity landing area, Gale Crater, Mars: Origin and evolution of Peace Vallis fan. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(4), 705–728. https://doi.org/10.1002/2013JE004583

Panne, U., Haisch, C., Clara, M., & Niessner, R. (1998). Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *53*(14), 1957–1968. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00238-9

Pasquini, C., Cortez, J., Silva, L. M. C., & Gonzaga, F. B. (2007). Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *18*(3), 463–512. https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000300002

Pattou, L., Lorand, J. P., & Gros, M. (1996). Non-chondritic platinum-group element ratios in the Earth's mantle. *Nature*, *379*(6567), 712–715. https://doi.org/10.1038/379712a0

Payré, V., Fabre, C., Cousin, A., Forni, O., Gasnault, O., Rapin, W., … Clegg, S. (2016). Copper Abundances in Gale Crater: First Chemcam Calibration and Quantification. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 47, p. 1347). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2016LPI....47.1347P

Payré, V., Fabre, C., Cousin, A., Sautter, V., Wiens, R. C., Forni, O., … Clegg, S. (2017). Alkali trace elements in Gale crater, Mars, with ChemCam: Calibration update and geological implications. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2016JE005201. https://doi.org/10.1002/2016JE005201

Payré, V., Fabre, C., Cousin, A., Forni, O., Mangold, N., Le Deit, L., … Clegg, S. (2017). Copper Enrichments at Kimberley, Gale Crater, Mars. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 48). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2017LPI....48.2097P

Peña, J., Bargar, J. R., & Sposito, G. (2011, August 2). Role of Bacterial Biomass in the Sorption of Ni by Biomass-Birnessite Assemblages [research-article]. https://doi.org/10.1021/es201446r

Pepin, R. O., & Becker, R. H. (1985). Noble gas patterns in the atmospheres of Mars and Earth: A comparison via the SNC meteorites. In *Terrestrial Planets: Comparative Planetology* (Vol. 569). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/1985LPICo.569....2P

Plesa, A.-C., & Breuer, D. (2014). Partial melting in one-plate planets: Implications for thermo-chemical and atmospheric evolution. *Planetary and Space Science*, *98*, 50–65. https://doi.org/10.1016/j.pss.2013.10.007

Poulet, F., Bibring, J.-P., Mustard, J. F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., … Forget, F. (2005). Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature*, *438*(7068), 623–627. https://doi.org/10.1038/nature04274

Poulet, F., Gomez, C., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Gondet, B., Pinet, P., … Mustard, J. (2007). Martian surface mineralogy from Observatoire pour la Minéralogie, l'Eau, les Glaces et l'Activité on board the Mars Express spacecraft (OMEGA/MEx): Global mineral maps. *Journal of Geophysical Research*, *112*(E8). https://doi.org/10.1029/2006JE002840

Rapin, W., Meslin, P.-Y., Maurice, S., Vaniman, D., Nachon, M., Mangold, N., … Archer, D. (2016). Hydration state of calcium sulfates in Gale crater, Mars: Identification of bassanite veins. *Earth and Planetary Science Letters*, *452*, 197–205. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.07.045

Rapin, W., Meslin, P.-Y., Maurice, S., Wiens, R. C., Laporte, D., Chauviré, B., … Thomas, N. H. (2017). Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *130*, 82–100. https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.02.007

Rice, M. S., Gupta, S., Treiman, A. H., Stack, K. M., Calef, F., Edgar, L. A., … Williams, J. (2017). Geologic overview of the Mars Science Laboratory rover mission at the Kimberley, Gale crater, Mars: Overview of MSL at the Kimberley. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *122*(1), 2–20. https://doi.org/10.1002/2016JE005200

Richards, J. (2016). Economic geology: Clues to hidden copper deposits. *Nature Geoscience*, *9*(3), 195–196. https://doi.org/10.1038/ngeo2656

Ridley, J. (2013). *Ore Deposit Geology*. Cambridge: Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9781139135528

Righter, K., Pando, K., & Danielson, L. R. (2009). Experimental evidence for sulfur-rich martian magmas: Implications for volcanism and surficial sulfur sources. *Earth and Planetary Science Letters*, *288*(1–2), 235–243. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.09.027

Robinson, M. (1993). Chronology, Eruption Duration, and Atmospheric Contribution of the Martian Volcano Apollinaris Patera. *Icarus*, *104*(2), 301–323. https://doi.org/10.1006/icar.1993.1103

Rochette, P., Lorand, J.-P., Fillion, G., & Sautter, V. (2001). Pyrrhotite and the remanent magnetization of SNC meteorites: a changing perspective on Martian magnetism. *Earth and Planetary Science Letters*, *190*(1–2), 1–12. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00373-9

Rogers, A. D., & Fergason, R. L. (2011). Regional-scale stratigraphy of surface units in Tyrrhena and Iapygia Terrae, Mars: Insights into highland crustal evolution and alteration history. *Journal of Geophysical Research*, *116*(E8). https://doi.org/10.1029/2010JE003772

Rogers, A. D., & Nazarian, A. H. (2013). Evidence for Noachian flood volcanism in Noachis Terra, Mars, and the possible role of Hellas impact basin tectonics: FLOOD VOLCANISM IN NOACHIS TERRA. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *118*(5), 1094–1113. https://doi.org/10.1002/jgre.20083

Rosenwasser, S., Asimellis, G., Bromley, B., Hazlett, R., Martin, J., Pearce, T., & Zigler, A. (2001). Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *56*(6), 707–714. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00191-4

Rose-Weston, L., Brenan, J. M., Fei, Y., Secco, R. A., & Frost, D. J. (2009). Effect of pressure, temperature, and oxygen fugacity on the metal-silicate partitioning of Te, Se, and S: Implications for earth differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(15), 4598–4615. https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.028

Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 1–64). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4

Saklar, S., Oktay, C., & Karadeniz, M. (2004). Beneficiation of Feldspar from Yozgat Region Granites. *Key Engineering Materials*, *264–268*, 1419–1422. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1419

Sallé, B., Cremers, D. A., Maurice, S., & Wiens, R. C. (2005). Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *60*(4), 479–490. https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.02.009

Salters, V. J. M., & Stracke, A. (2004). Composition of the depleted mantle: DEPLETED MANTLE. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *5*(5), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2003GC000597

Santos, A. R., Agee, C. B., McCubbin, F. M., Shearer, C. K., Burger, P. V., Tartèse, R., & Anand, M. (2015). Petrology of igneous clasts in Northwest Africa 7034: Implications for the petrologic diversity of the martian crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *157*, 56–85. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.023

Saunders, R. S., Arvidson, R. E., Badhwar, G. D., Boynton, W. V., Christensen, P. R., Cucinotta, F. A., … Zeitlin, C. J. (2004). 2001 Mars Odyssey Mission Summary. In C. T. Russell (Ed.), *2001 Mars Odyssey* (pp. 1–36). Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-0-306-48600-5_1

Sautter, V., Toplis, M. J., Beck, P., Mangold, N., Wiens, R., Pinet, P., … Le Mouélic, S. (2016). Magmatic complexity on early Mars as seen through a combination of orbital, in-situ and meteorite data. *Lithos*, *254–255*, 36–52. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.02.023

Sautter, V., Fabre, C., Forni, O., Toplis, M. J., Cousin, A., Ollila, A. M., … Pinet, P. (2014). Igneous mineralogy at Bradbury Rise: The first ChemCam campaign at Gale crater: IGNEOUS MINERALOGY AT BRADBURY RISE. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(1), 30–46. https://doi.org/10.1002/2013JE004472

Sautter, V., Cousin, A., Dromard, G., Fabre, C., Forni, O., Gasnault, O., … Team, M. S. L. (2013). Is Bathurst Inlet Rock an Evidence of Explosive Volcanism in the Rocknest Area of Gale Crater? In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 44, p. 1985). Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2013LPI....44.1985S

Sautter, V., Toplis, M. J., Wiens, R. C., Cousin, A., Fabre, C., Gasnault, O., … Wray, J. J. (2015). In situ evidence for continental crust on early Mars. *Nature Geoscience*, *8*(8), 605–609. https://doi.org/10.1038/ngeo2474

Schmidt, M. E., King, P. L., Gellert, R., Elliott, B., Thompson, L., Berger, J. A., … MSL Science Team. (2013). APXS of First Rocks Encountered by Curiosity in Gale Crater: Geochemical Diversity and Volatile Element (K and Zn) Enrichment (Vol. 44, p. 1278). Presented at the Lunar and Planetary Science Conference. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2013LPI....44.1278S

Schmidt, M. E., Campbell, J. L., Gellert, R., Perrett, G. M., Treiman, A. H., Blaney, D. L., … Wiens, R. C. (2014). Geochemical diversity in first rocks examined by the Curiosity Rover in Gale Crater: Evidence for and significance of an alkali and volatile-rich igneous source: FIRST ROCKS EXAMINED BY THE CURIOSITY ROVER IN GALE CRATER. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(1), 64–81. https://doi.org/10.1002/2013JE004481

Schwenzer, S. P., Abramov, O., Allen, C. C., Bridges, J. C., Clifford, S. M., Filiberto, J., … Wittmann, A. (2012). Gale Crater: Formation and post-impact hydrous environments. *Planetary and Space Science*, *70*(1), 84–95. https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.05.014

Scott, D. H., Dohm, J. M., & Applebee, D. J. (1993). Geologic map of science study area 8, Apollinaris Patera region of Mars. *IMAP*. Retrieved from https://pubs.er.usgs.gov/publication/i2351

Scott, D. H., & Tanaka, K. L. (1982). Ignimbrites of Amazonis Planitia Region of Mars. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *87*(B2), 1179–1190. https://doi.org/10.1029/JB087iB02p01179

Scott, D. H., & Tanaka, K. L. (1986). Geologic map of the western equatorial region of Mars. *IMAP*. Retrieved from https://pubs.er.usgs.gov/publication/i1802A

Shanks, W. C. P., & Thurston, R. (2012). Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model. *Economic Geology*, *107*(5), 1073–1073. https://doi.org/10.2113/econgeo.107.5.1073

Shaw, D. . (1968). A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *32*(6), 573–601. https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90050-1

Sheridan, M. F. (1970). Fuarmolic Mounds and Ridges of the Bishop Tuff, California. *Geological Society of America Bulletin*, *81*(3), 851. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1970)81[851:FMAROT]2.0.CO;2

Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, *105*(1), 3–41. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.1.3

Sirven, J.-B., Sallé, B., Mauchien, P., Lacour, J.-L., Maurice, S., & Manhès, G. (2007). Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *22*, 1471. https://doi.org/10.1039/b704868h

Slack John, F., P, F. M., K, F. M. J., V, S. M., & E, B. H. (2003, June 22). Exhalative subsea-floor replacement processes in the formation of the Bald Mountain massive sulfide deposit, northern Maine. Retrieved June 21, 2017, from https://eurekamag.com/research/018/886/018886934.php

Song, X., Wang, Y., & Chen, L. (2011). Magmatic Ni-Cu-(PGE) deposits in magma plumbing systems: Features, formation and exploration. *Geoscience Frontiers*, *2*(3), 375–384. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2011.05.005

Sonnenthal, E. L. (1992). Geochemistry of dendritic anorthosites and associated pegmatites in the Skaergaard Intrusion, East Greenland: Evidence for metasomatism by a chlorine-rich fluid. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *52*(1–3), 209–230. https://doi.org/10.1016/0377-0273(92)90141-Y

Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Ruff, S., Gellert, R., Morris, R. V., Ming, D. W., … de Souza, P. A. (2008). Detection of Silica-Rich Deposits on Mars. *Science*, *320*(5879), 1063–1067. https://doi.org/10.1126/science.1155429

Squyres, S. W., Arvidson, R. E., Blaney, D. L., Clark, B. C., Crumpler, L., Farrand, W. H., … Yen, A. (2006). Rocks of the Columbia Hills: ROCKS OF THE COLUMBIA HILLS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *111*(E2), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2005JE002562

Squyres, S. W., Aharonson, O., Clark, B. C., Cohen, B. A., Crumpler, L., de Souza, P. A., … Yen, A. (2007). Pyroclastic Activity at Home Plate in Gusev Crater, Mars. *Science*, *316*(5825), 738–742. https://doi.org/10.1126/science.1139045

Stack, K. M., Edwards, C. S., Grotzinger, J. P., Gupta, S., Sumner, D. Y., Calef, F. J., … Williford, K. H. (2016). Comparing orbiter and rover image-based mapping of an ancient sedimentary environment, Aeolis Palus, Gale crater, Mars. *Icarus*, *280*, 3–21. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.02.024

Stolper, E., McSween, H. Y., & Hays, J. F. (1979). A petrogenetic model of the relationships among achondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *43*(4), 589–602. https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90167-4

Stolper, E. M., Baker, M. B., Newcombe, M. E., Schmidt, M. E., Treiman, A. H., Cousin, A., … Moores, J. E. (2013). The Petrochemistry of Jake_M: A Martian Mugearite. *Science*, *341*(6153), 1239463–1239463. https://doi.org/10.1126/science.1239463

Sun, S.-S. (1982). Chemical composition and origin of the earth's primitive mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *46*(2), 179–192. https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90245-9

Sweeney, M. A., Binda, P. L., & Vaughan, D. J. (1991). Genesis of the ores of the Zambian Copperbelt. *Ore Geology Reviews*, *6*(1), 51–76. https://doi.org/10.1016/0169-1368(91)90032-3

Sweetapple, M. T., & Tassios, S. (2015). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for in situ mapping and textural interpretation of lithium in pegmatite minerals. *American Mineralogist*, *100*(10), 2141–2151. https://doi.org/10.2138/am-2015-5165

Symes, S. J. K., Borg, L. E., Shearer, C. K., & Irving, A. J. (2008). The age of the martian meteorite Northwest Africa 1195 and the differentiation history of the shergottites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(6), 1696–1710. https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.022

Tanaka, K. L., Robbins, S. J., Fortezzo, C. M., Skinner, J. A., & Hare, T. M. (2014). The digital global geologic map of Mars: Chronostratigraphic ages, topographic and crater morphologic characteristics, and updated resurfacing history. *Planetary and Space Science*, *95*, 11–24. https://doi.org/10.1016/j.pss.2013.03.006

Taylor, G. J., Boynton, W., Brückner, J., Wänke, H., Dreibus, G., Kerry, K., … Drake, D. (2007). Bulk composition and early differentiation of Mars. *Journal of Geophysical Research*, *112*(E3). https://doi.org/10.1029/2005JE002645

Taylor, S. R., & McLennan, S. (2009). *Planetary Crusts: Their Composition, Origin and Evolution*. Cambridge: Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511575358

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). The continental crust: Its composition and evolution. Retrieved from https://www.osti.gov/scitech/biblio/6582885

Thomas, E., Varekamp, J. C., & Buseck, P. R. (1982). Zinc enrichment in the phreatic ashes of Mt. St. Helens, April 1980. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *12*(3–4), 339–350. https://doi.org/10.1016/0377-0273(82)90033-6

Thompson, L. M., Schmidt, M. E., Spray, J. G., Berger, J. A., Fairén, A. G., Campbell, J. L., … VanBommel, S. J. (2016). Potassium-rich sandstones within the Gale impact crater, Mars: The APXS perspective: Potassium-Rich Sandstones on Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *121*(10), 1981–2003. https://doi.org/10.1002/2016JE005055

Thomson, B. J., Bridges, N. T., Milliken, R., Baldridge, A., Hook, S. J., Crowley, J. K., … Weitz, C. M. (2011). Constraints on the origin and evolution of the layered mound in Gale Crater, Mars using Mars Reconnaissance Orbiter data. *Icarus*, *214*(2), 413–432. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.05.002

Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M., & Cristoforetti, G. (2002). Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *57*(7), 1115–1130. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00053-8

Toulmin, P., Baird, A. K., Clark, B. C., Keil, K., Rose, H. J., Christian, R. P., … Kelliher, W. C. (1977). Geochemical and mineralogical interpretation of the Viking inorganic chemical results. *Journal of Geophysical Research*, *82*(28), 4625–4634. https://doi.org/10.1029/JS082i028p04625

Tourtelot, E. B., & Vine, J. D. (1976). *Copper Deposits in Sedimentary and Volcanogenic Rocks* (No. 907–C). U.S. Geological Survey. Retrieved from https://pubs.er.usgs.gov/publication/pp907C

Treiman, A. H. (1996). The perils of partition: Difficulties in retrieving magma compositions from chemically equilibrated basaltic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(1), 147–155. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00393-2

Treiman, A. H. (2005). The nakhlite meteorites: Augite-rich igneous rocks from Mars. *Chemie Der Erde - Geochemistry*, *65*(3), 203–270. https://doi.org/10.1016/j.chemer.2005.01.004

Treiman, A. H., Amundsen, H. E. ., Blake, D. F., & Bunch, T. (2002). Hydrothermal origin for carbonate globules in Martian meteorite ALH84001: a terrestrial analogue from Spitsbergen (Norway). *Earth and Planetary Science Letters*, *204*(3–4), 323–332. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00998-6

Treiman, A. H., Bish, D. L., Vaniman, D. T., Chipera, S. J., Blake, D. F., Ming, D. W., … Yen, A. S. (2016). Mineralogy, provenance, and diagenesis of a potassic basaltic sandstone on Mars: CheMin X-ray diffraction of the Windjana sample (Kimberley area, Gale Crater): CHEMIN: WINDJANA. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *121*(1), 75–106. https://doi.org/10.1002/2015JE004932

Triantafyllidis, S., & Skarpelis, N. (2006). Mineral formation in an acid pit lake from a high-sulfidation ore deposit: Kirki, NE Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, *88*(1–3), 68–71. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.017

Udry, A., Lunning, N. G., McSween, H. Y., & Bodnar, R. J. (2014). Petrogenesis of a vitrophyre in the martian meteorite breccia NWA 7034. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *141*, 281–293. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.026

Udry, A., Balta, J. B., & McSween, H. Y. (2014). Exploring fractionation models for Martian magmas: FRACTIONATION OF MARTIAN PRIMARY MAGMAS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *119*(1), 1–18. https://doi.org/10.1002/2013JE004445

Vaniman, D., Dyar, M. D., Wiens, R., Ollila, A., Lanza, N., Lasue, J., … Newsom, H. (2012a). Ceramic ChemCam Calibration Targets on Mars Science Laboratory. *Space Science Reviews*, *170*(1–4), 229–255. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9886-0

Vaniman, D., Dyar, M. D., Wiens, R., Ollila, A., Lanza, N., Lasue, J., … Newsom, H. (2012b). Erratum to: Ceramic ChemCam Calibration Targets on Mars Science Laboratory. *Space Science Reviews*, *170*(1–4), 257–258. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9929-6

Vaniman, D. T., Bish, D. L., Ming, D. W., Bristow, T. F., Morris, R. V., Blake, D. F., … Zorzano Mier, M.-P. (2014). Mineralogy of a Mudstone at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science*, *343*(6169), 1243480–1243480. https://doi.org/10.1126/science.1243480

Vogt, J. H. L. (1923). Nickel in igneous rocks. *Economic Geology*, *18*(4), 307–353. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.18.4.307

Wang, Z., & Becker, H. (2017). Chalcophile elements in Martian meteorites indicate low sulfur content in the Martian interior and a volatile element-depleted late veneer. *Earth and Planetary Science Letters*, *463*, 56–68. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.01.023

Wanke, H., & Dreibus, G. (1988). Chemical Composition and Accretion History of Terrestrial Planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *325*(1587), 545–557. https://doi.org/10.1098/rsta.1988.0067

Wasson, J. T., & Kallemeyn, G. W. (1988). Compositions of Chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *325*(1587), 535–544. https://doi.org/10.1098/rsta.1988.0066

Wedepohl, K. H. (1969). *Handbook of geochemistry*. Springer.

Wedepohl, K. H. (1978). *Handbook of geochemistry*. Springer.

Wendt, L., Gross, C., Kneissl, T., Sowe, M., Combe, J.-P., LeDeit, L., … Neukum, G. (2011). Sulfates and iron oxides in Ophir Chasma, Mars, based on OMEGA and CRISM observations. *Icarus*, *213*(1), 86–103. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.02.013

Werner, S. C. (2005). Major Aspects of the Chronostratigraphy and Geologic Evolutionary History of Mars. *PHD Thesis, Fachbereich Geowissenschaften Freie Universität Berlin, 160 Pages*. Retrieved from http://adsabs.harvard.edu/abs/2005PhDT.....22W

White, W. M. (2013). *Geochemistry*. John Wiley & Sons.

White, W. M., & Klein, E. M. (2014). Composition of the Oceanic Crust. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 457–496). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00315-6

Wiens, R. C., Maurice, S., & MSL Science Team. (2015). ChemCam: Chemostratigraphy by the First Mars Microprobe. *Elements*, *11*(1), 33–38. https://doi.org/10.2113/gselements.11.1.33

Wiens, R. C., Maurice, S., Lasue, J., Forni, O., Anderson, R. B., Clegg, S., … Vaniman, D. (2013). Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *82*, 1–27. https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.003

Wiens, R. C., Maurice, S., Barraclough, B., Saccoccio, M., Barkley, W. C., Bell, J. F., … Wong-Swanson, B. (2012). The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests. *Space Science Reviews*, *170*(1–4), 167–227. https://doi.org/10.1007/s11214-012-9902-4

Williams, S. A. (1977). Rutile and Apatite: Useful Prospecting Guides for Porphyry Copper Deposits. *Mineralogical Magazine*, *41*(318), 288–292. https://doi.org/10.1180/minmag.1977.041.318.18

Williams-Jones, A. E., & Heinrich, C. A. (2005). 100th Anniversary Special Paper: Vapor Transport of Metals and the Formation of Magmatic-Hydrothermal Ore Deposits. *Economic Geology*, *100*(7), 1287–1312. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.7.1287

Wittmann, A., Korotev, R. L., Jolliff, B. L., Irving, A. J., Moser, D. E., Barker, I., & Rumble, D. (2015). Petrography and composition of Martian regolith breccia meteorite Northwest Africa 7475. *Meteoritics & Planetary Science*, *50*(2), 326–352. https://doi.org/10.1111/maps.12425

Wray, J. J., Hansen, S. T., Dufek, J., Swayze, G. A., Murchie, S. L., Seelos, F. P., … Ghiorso, M. S. (2013). Prolonged magmatic activity on Mars inferred from the detection of felsic rocks. *Nature Geoscience*, *6*(12), 1013–1017. https://doi.org/10.1038/ngeo1994

Xiao, L., Huang, J., Christensen, P. R., Greeley, R., Williams, D. A., Zhao, J., & He, Q. (2012). Ancient volcanism and its implication for thermal evolution of Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *323–324*, 9–18. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.01.027

Yang, Z.-F., & Zhou, J.-H. (2013). Can we identify source lithology of basalt? *Scientific Reports*, *3*(1). https://doi.org/10.1038/srep01856

Yen, A. S., Ming, D. W., Gellert, R., Vaniman, D., Clark, B., Morris, R. V., … Arvidson, R. E. (2014). Investigation of Martian Aqueous Processes Using Multiple Alpha Particle X-ray Spectrometer (APXS) Datasets. Retrieved from http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20140009566

Yen, A. S., Gellert, R., Clark, B. C., Ming, D. W., King, P. L., Schmidt, M. E., … Campbell, J. L. (2013). Evidence for a Global Martian Soil Composition Extends to Gale Crater. Retrieved from http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20130009717

Yen, A. S., Morris, R. V., Clark, B. C., Gellert, R., Knudson, A. T., Squyres, S., … Johnson, J. R. (2008). Hydrothermal processes at Gusev Crater: An evaluation of Paso Robles class soils. *Journal of Geophysical Research*, *113*(E6). https://doi.org/10.1029/2007JE002978

Yen, A. S., Mittlefehldt, D. W., McLennan, S. M., Gellert, R., Bell, J. F., McSween, H. Y., … Squyres, S. W. (2006). Nickel on Mars: Constraints on meteoritic material at the surface: NICKEL ON MARS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *111*(E12), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2006JE002797

Zuber, M. T. (2001). The crust and mantle of Mars. *Nature*, *412*(6843), 220–227. https://doi.org/10.1038/35084163

Résumé

Jusqu'à peu, Mars était vue comme une planète à substrat crustal homogène, dominé par des basaltes à olivine. Les missions *in situ* ont contribué à bouleverser cette vision si simpliste. Le rover *Curiosity* qui sillonne le cratère d'impact de Gale formé à l'Hespérien (3.5-3.8 Ga) creusé dans des roches noachiennes (> 3.8 Ga), a ainsi découvert, grâce aux analyses LIBS ('*laser induced breakdown spectroscopy'*) de l'instrument ChemCam, des roches ignées alcalines felsiques noachiennes, révélant un magmatisme primitif évolué (Sautter et al., 2016) : ce résultat est en accord avec l'identification récente de clastes ignés felsiques d'âge Noachien observés dans la brèche martienne NWA 7533 et ses paires. Une croûte primitive martienne évoluée de type 'continentale' aurait-elle existé ? C'est ce que suggère ce travail de par l'observation orbitale GRS de plusieurs terrains noachiens felsiques enrichis en K et Th et abondants en feldspaths. Par ailleurs, du fait de l'identification de feldspaths peu calciques dans les roches et clastes de Gale et de la brèche, il est envisagé ici que la croûte primitive martienne ait pu se former selon un modèle différent de l'océan de magma défini sur la Lune. De plus, la quantification de Li, Rb, Sr et Ba dans l'ensemble des matériaux ignés de Gale analysés par la LIBS ainsi que leurs concentrations dans les clastes ignés de la brèche, suggèrent l'existence de plusieurs réservoirs magmatiques primitifs.

En parallèle, la quantification du Cu à partir des données LIBS effectuée dans cette étude, met en évidence des abondances anormalement élevées dans des roches potassiques de la région de *Kimberley*. Majoritairement associées à des silicates détritiques ignés, ces phases de cuivre proviendraient d'une source magmatique primitive siliceuse localisée dans le flanc Nord de Gale. Au Noachien, la circulation hydrothermale dans un magma évolué aurait formé un gisement métallifère de cuivre aux alentours du cratère. Finalement, la Terre et Mars sont géologiquement plus proches que jamais.

Abstract

Until recently, Mars was considered as a planet with a homogeneous crust dominated by olivine-rich basalts. This simplistic vision has been largely disrupted especially with results of recent in situ missions. In this way, the Curiosity rover that travels in Gale crater, which formed by impact during the Hesperian period (3.5-3.8 Gyr) within igneous basement rocks dated at 4.2 Gyr, discovered Noachian alkaline igneous rocks (> 3.8 Gyr) using the ChemCam LIBS instrument ('laser induced breakdown spectroscopy'): this observation along with the recent identification of Noachian igneous felsic clasts within the breccia meteorite NWA 7533 and subsequent paired stones, revealed an evolved primitive magmatic system (Sautter et al., 2016). Would an evolved 'continental' primitive crust have ever existed on Mars? This is favored in this work by orbital GRS observations showing several Si-K-Th-rich Noachian terrains displaying abundant feldspars. Besides, the identification of low-Ca feldspars within the clasts of the breccia and Gale rocks, suggests that the primitive martian crust may have formed according to a model that differs from the lunar magma ocean. In addition, the LIBS quantification of Li, Rb, Sr and Ba presented in this work in igneous rocks, along with the distribution of alkali trace elements within the igneous clasts of the breccia, suggests the potential occurrence of several magmatic reservoirs.

Concurrently, in the Kimberley formation, copper quantification using LIBS data, reveals anomalously elevated abudances within potassic rocks: these Cu-phases mainly associated with detrital igneous silicates, would come from a primitive felsic igneous source located in the northern rim. During the Noachian period, the hydrothermal circulation within an evolved magmatic chamber favored the formation of a Cu-bearing deposit in Gale vicinity. After all, the Earth and Mars are geologically closer than ever.